

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة فرحات عباس - سطيف 1

UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

## **THESE**

Présentée Par

**Meriem HAML**

Pour l'Obtention du diplôme de

**DOCTORAT 3<sup>ème</sup> cycle**

Domaine : Sciences et Technologies

Option : Electrochimie des Matériaux

## **THEME**

**Synthèse et caractérisation par voie électrochimique de  
couches minces quaternaires de type  
 $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe)**

Soutenue le 05/ 12 / 2016

Devant la commission d'examen :

Pr. F. NAAMOUNE	Professeur	UFA-Sétif1	Président
Dr. M. BENAICHA	Maitre de Conférences	UFA-Sétif1	Rapporteur
Pr. N. CHELLALI	Professeur	U-M. El Ibrahimi-BBA	Examineur
Pr. A. ZOUAOUI	Professeur	UFA-Sétif1	Examineur
Pr. L. ZEROUAL	Professeur	UFA-Sétif1	Examineur



# Avant-propos

Tout d'abord louanges à Allah, Le tout puissant qui nous a éclairés vers le bon chemin.

En premier lieu, j'exprime mes profonds remerciements à mon directeur de thèse, monsieur **M. BENAICHA** pour m'avoir confié ce travail de recherche, ainsi que pour son aide et ses précieux conseils au cours de ces années. Ce fut un plaisir de travailler à son coté.

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire d'énergétique et d'électrochimie du solide (LEES) de l'Université de Ferhat ABBAS-Sétif1, sous la direction du Mr **F. NAAMOUNE**. Je tiens à le remercier pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire, pour sa confiance, sa gentillesse et discussions scientifiques. Je lui exprime également ma reconnaissance d'avoir accepté de présider le jury de soutenance de la présente thèse.

Mes remerciements vont également aux professeurs **N. CHELALI**, **A. ZOUAOUI** et **L. ZEROUAL** pour m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail de recherche.

Mes remerciements vont à tous mes collègues de ce laboratoire, ceux présents aujourd'hui, plus particulièrement à **S. DERBAL**, **M. ALLAM** et **O. DILMI** pour ses sympathies, ses soutiens et ses encouragements.

Ce travail n'aurait pas aboutir sans l'aide de nombreuses personnes et surtout les amies. Je les remercie infiniment pour les encouragent et ses gentilles. Que me pardonnent celles que je puisse oublier ici, mais j'adresse une pensée particulière à Souad et à Moufida dont les sourires pendant les moments difficiles au laboratoire m'ont été un grand soutien moral.

Mes remerciements vont vers ma famille, et surtout mes parents, pour leurs encouragements constants et pour m'avoir soutenue à chaque étape de ma vie. Sans eux, je n'aurais pas été ce que je suis aujourd'hui.

Un grand merci à mon mari pour son soutien sans relâche durant ces années de thèse et en particulier durant la période de rédaction. Merci d'être près de moi et d'avoir été si patient.

*Meriem HAMLA*

# Dédicaces

*A mes chers parents*

*A mon mari*

*A mon fils Idris*

*A mes sœurs*

*Et à mes frères*

*Meriem*

*« ... Je suis un grand regardeur de toutes choses, rien de plus, mais je crois avoir raison; toute chose contient une pensée; je tâche d'extraire la pensée de la chose. C'est une chimie comme une autre ! »*

Victor Hugo (1842)  
- Lettres à un ami -

---

## Liste des figures

---

<b>I-1.</b>	Schéma de principe de la conversion photovoltaïque.	10
<b>I-2.</b>	Schéma simplifié de la structure d'une cellule photovoltaïque en couches minces [18].	16
<b>I-3.</b>	L'abondance dans la croûte terrestre (m%) et le prix moyen (USD / kg) des principales matières premières (au moins 99,0% de sources pures) employées pour la fabrication des couches minces des chalcogénures [20,21].	17
<b>I-4.</b>	Diagramme de composition ternaire de la position stœchiométrique de CZTSSe [29].	19
<b>I-5.</b>	Diagramme de phase ternaire qui montre les phases secondaires attendues à 400 °C [29].	19
<b>I-6.</b>	Diagramme de phase ternaire définissant les étiquettes de composition utilisée.	20
<b>I-7.</b>	Représentation de la structure cristalline des composés binaires, ternaires et quaternaires.	21
<b>I-8.</b>	Relation entre les positions cristallographiques de cations dans les structures stannite, kesterite et k�esterite désordonnée.	21
<b>I-9.</b>	Schéma de la stabilité chimique et le potentiel de CZTSe purs [43].	22
<b>I-10.</b>	Diagramme de phase dans le système quaternaire Cu-Sn-Zn-Se d'après Maeda et al [48].	24
<b>I-11.</b>	Diagrammes de phase des systèmes quasi-ternaires Cu-“ZnSn”-Se (a) et “Cu <sub>2</sub> Sn”-Zn-Se (b), d'après [48]. Les points a1, a2 et a5 correspondent à des conditions riches en Cu, a3 et a4 – aux conditions pauvres en Cu, b3 et b4– aux conditions pauvres en Cu et riche en Zn.	24
<b>I-12.</b>	Illustration des différentes étapes du transfert de charge.	33
<b>I-13.</b>	Modes de croissance, (a) 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve), (b) 3D (mécanisme de Volmer-Weber) et (c)2D suivi par 3D (mécanisme de Stranski- Krastanov)	35
<b>I-14.</b>	Fonctions sans dimension $(i/i_{max})^2$ en fonction de $(t/t_{max})$ : a) nucléation instantanée (ligne continu�e) et b) nucléation progressive (ligne pointillée).	37
<b>I-15.</b>	Diverses approches d'électrodéposition pour préparer Cu <sub>2</sub> ZnSn (S, Se) <sub>4</sub> .	40
<b>I-16.</b>	Diagramme de Pourbaix du Cu � 25C� (d'après [89]).	41
<b>I-17.</b>	Diagramme de Pourbaix du système Zn-H <sub>2</sub> O � 25 C�[90].	42
<b>I-18.</b>	Diagramme de Pourbaix du système Sn-H <sub>2</sub> O � 25 C�[90].	42
<b>I-19.</b>	Diagramme de Pourbaix du système Se-H <sub>2</sub> O � 25 C.	43
<b>II-1.</b>	Représentation schématique d'un système électrochimique comportant trois électrodes distinctes (�lectrode de travail, de référence et auxiliaire).	53
<b>II-2.</b>	Schéma de la cellule d'électrolyse.	53
<b>II-3.</b>	Schéma de principe et de fonctionnement d'une électrode tournante.	54

<b>II-4.</b>	Exemple d'une courbe de voltampérométrie cyclique d'une espèce redox diffusant en solution, comportant les paramètres que l'on peut mesurer sur cette courbe, $E_{pa}$ et $E_{pc}$ , $i_{pa}$ et $i_{pc}$ .	57
<b>II-5.</b>	Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).	58
<b>II-6.</b>	Représentation schématique d'une courbe densité de courant-potentiel (coordonnées semi-logarithmique) et des droites de Tafel.	59
<b>II-7.</b>	Schéma de principe de l'impédance électrochimique [8].	61
<b>II-8.</b>	Représentation schématique de l'impact d'un faisceau d'électrons sur la surface d'un échantillon solide [9].	63
<b>II-9.</b>	Effet "compton scattering" et Effet photoélectrique.	65
<b>II-10.</b>	Schéma du principe de la diffraction des rayons X.	67
<b>II-11.</b>	Principe de la diffusion Raman [16].	68
<b>III-1.</b>	Voltampérogramme relatifs au substrat Pt plongé dans une solution contenant 0.15 M de citrate de sodium ( $Na_3C_6H_5O_7$ ), avec une vitesse de balayage de 50 $mV.s^{-1}$ .	74
<b>III-2.</b>	Voltampérogrammes relatifs au substrat Pt plongé dans une solution contenant 0.15 M de $Na_3C_6H_5O_7$ avec addition de : <b>a)</b> 0,015M $CuCl_2$ , 2H <sub>2</sub> O, <b>b)</b> 0,025 M $ZnCl_2$ , 2H <sub>2</sub> O <b>c)</b> 0.05M $SnCl_2$ , 2H <sub>2</sub> O, avec une vitesse de balayage de 100 $mV.s^{-1}$ et à pH=4,2.	74
<b>III-3.</b>	Voltampérogrammes relatifs au substrat Pt plongé dans une solution contenant 0.15 M de $Na_3C_6H_5O_7$ avec addition de : <b>a)</b> 0,015M $CuCl_2$ , 2H <sub>2</sub> O + 0.05M $SnCl_2$ , 2H <sub>2</sub> O et <b>b)</b> 0,015M $CuCl_2$ , 2H <sub>2</sub> O + 0,025 M $ZnCl_2$ , 2H <sub>2</sub> O + 0.05M $SnCl_2$ , 2H <sub>2</sub> O avec une vitesse de balayage de 100 $mV.s^{-1}$ et à pH=4,2.	75
<b>III-4.</b>	Voltampérogrammes obtenues à différentes vitesses de balayage pour : a) Cu, b) Zn, c) Sn, d) Cu-Sn et e) Cu-Zn-Sn sur un substrat de Pt à pH=4.2.	77
<b>III-5.</b>	Variation de l'intensité du pic cathodique ( $i_{pc}$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ ) et de potentiel du pic cathodique ( $E_{pc}$ ) en fonction de logarithme de la vitesse de balayage ( $log v$ ) pour l'électrodéposition de : Cu (a-b), Zn (c-d), Sn (e-f), sur un substrat de Pt à pH=4.2.	78
<b>III-6.</b>	Variation de l'intensité du pic cathodique ( $i_{pc}$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ ) et de potentiel du pic cathodique ( $E_{pc}$ ) en fonction de logarithme de la vitesse de balayage ( $log v$ ) pour l'électrodéposition de : Cu-Sn (a-b) et Cu-Zn-Sn (c-d) sur un substrat de Pt à pH=4.2.	79
<b>III-7.</b>	Voltampérogrammes obtenues à différentes températures pour : a) Cu-Sn, b) CuZnSn, sur un substrat de Pt à pH=4.2.	80
<b>III-8.</b>	Influence de la vitesse de rotation $\omega$ (tr/min) sur la réduction du : a) $CuCl_2$ , b) $ZnCl_2$ , c) $SnCl_2$ , d) Cu-Sn, e) Cu-Zn-Sn	82
<b>III-9.</b>	Evolution de la densité de courant de a) Cu, b) Zn, c) Sn, d) Cu-Sn, e) Cu-Zn-Sn en fonction de la vitesse de rotation $\omega$ de l'électrode de travail.	83
<b>III-10.</b>	Courbes transitoires Courant-Temps pour l'électrodéposition de : a) $CuCl_2$ b) $ZnCl_2$ , c) $SnCl_2$ sur surface de Pt à différents potentiels.	85

<b>III-11.</b>	Courbes transitoires Courant-Temps pour l'électrodéposition des alliages : a),b) Cu-Sn, c) et d) Cu-Zn-Sn sur substrat de Pt, Mo respectivement à différents potentiels.	86
<b>III-12.</b>	Dépendance de courant transitoire en fonction de $t^{1/2}$ et de $t^{3/2}$ pour les premiers stades de nucléation lors l'électrodéposition de : a) Cu, b) Zn, c) Sn.	89
<b>III-13.</b>	Dépendance de courant transitoire en fonction de $t^{1/2}$ et de $t^{3/2}$ pour les premiers stades de nucléation lors l'électrodéposition de l'alliage : a), b) pour Cu-Sn, c) et d) pour Cu-Zn-Sn.	90
<b>III-14.</b>	Les transitoires normalisées des courbes expérimentales à différents potentiels appliqués lors de l'électrodéposition de a) Cu, b) Zn, c) Sn sur substrat de Pt respectivement. Également les courbes théoriques de nucléations progressive et instantanée sont présentées.	92
<b>III-15.</b>	Les transitoires normalisées des courbes expérimentales à différents potentiels appliqués lors de l'électrodéposition de : a), b) pour Cu-Sn, c) et d) pour Cu-Zn-Sn respectivement. Également les courbes théoriques de nucléations progressive et instantanée sont présentées.	93
<b>III-16.</b>	Dépendance de $\ln N_0$ en fonction de E pour l'électrodéposition de : a) Cu/Pt, b) Zn/Pt, c) Sn/Pt.	97
<b>III-17.</b>	Dépendance de $\ln N_0$ en fonction de E pour l'électrodéposition des alliages de : a) Cu-Sn/Pt et b) Cu-Zn-Sn/Pt.	97
<b>III-18.</b>	Courbes de Cottrell pour une croissance linéaire limitée par la diffusion lors de l'électrodéposition de : a) Cu, b) Zn et c) Sn.	98
<b>III-19.</b>	Courbes de Cottrell pour une croissance linéaire limitée par la diffusion lors de l'électrodéposition de l'alliage CuSn sur substrat : a) Pt, b) Mo.	99
<b>III-20.</b>	Courbes de Cottrell pour une croissance linéaire limitée par la diffusion lors de l'électrodéposition de l'alliage CuZnSn sur substrat de : a) Pt et b) Mo.	99
<b>III-21.</b>	Courbes de polarisation par extrapolation de Tafel dans le plan semi-logarithmique pour le CuZnSn dans une solution de NaCl 3.5% : a) substrat de Pt, b) substrat de Mo.	103
<b>III-22.</b>	Diagrammes d'impédances électrochimiques du système Cu(II)-Zn(II)-Sn(II) en milieu de citrate de sodium (0.15 M) avec différentes potentiels pour : a) substrat de Pt, b) substrat de Mo, c) substrat de Cu.	103
<b>III-23.</b>	Micrographie électronique (MEB) et composition chimique (EDS) du dépôt CuZnSn (substrat en acier ordinaire) en fonction du potentiel appliqué (V/ECS) : -0.6 (a) et -1.1 (b)	105
<b>III-24.</b>	Evolution de la composition chimique (EDS) des dépôts CuZnSn en fonction du potentiel appliqué (V/ECS).	106
<b>III-25.</b>	Spectre de diffraction des rayons X d'un dépôt ternaire CuZnSn obtenu à -1.05 V/ECS et à température ambiante.	106
<b>IV-1.</b>	Voltampérogrammes cycliques du système Cu-Zn-Sn-Se, sur une électrode de Pt dans une solution de citrate de sodium (0,15 M, pH =4,2) (a), avec l'addition de 0.1 M hydroquinone (b), vitesse de balayage de potentiel $v = 25 \text{ mV.s}^{-1}$ .	110

<b>IV-2.</b>	Spectres XPS des couches minces CZTSe a différentes température de déposition.	111
<b>IV-3.</b>	Voltampérogramme cyclique d'oxyde de sélénium, 0.05M sur une électrode de Pt dans une solution de citrate de sodium (0,15 M, pH =4,2), vitesse de balayage de potentiel $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ .	113
<b>IV-4.</b>	Voltampérogrammes obtenues à partir de 0.05M $\text{SeO}_2 + 0,15 \text{ M Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ à différentes vitesses de balayage.	114
<b>IV-5.</b>	<b>a)</b> Variation de l'intensité du pic cathodique ( $i_{pc}$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ ) et <b>b)</b> de potentiel du pic cathodique ( $E_{pc}$ ) en fonction de logarithme de la vitesse de balayage ( $\log v$ ) pour l'électrodéposition de Se sur un substrat de Pt à pH=4.2.	115
<b>IV-6.</b>	Influence de la vitesse de rotation $\omega$ (tr/min) sur la réduction d'oxyde de sélénium $\text{SeO}_2$ .	116
<b>IV-7.</b>	Evolution de la densité de courant de Se en fonction de la vitesse de rotation $\omega$ de l'électrode de travail.	116
<b>IV-8.</b>	Courbes transitoires Courant-Temps pour l'électrodéposition d'oxyde de sélénium $\text{SeO}_2$ sur Pt à des potentiels compris entre -0,78 et -0,90 V.	118
<b>IV-9.</b>	Dépendance de courant transitoire en fonction de $t^{1/2}$ et de $t^{3/2}$ pour les premiers stades de nucléation de Se.	120
<b>IV-10.</b>	Transitoires du courant normalisé $(i/i_{max})^2$ en fonction de $(t/t_{max})$ lors de l'électrodéposition d'oxyde de sélénium $\text{SeO}_2$ sur la surface de platine à différents potentiels appliquées.	120
<b>IV-11.</b>	Dépendance de $\ln N_0$ en fonction de E pour l'électrodéposition du sélénium sur le substrat de Pt.	122
<b>IV-12.</b>	Courbes de Cottrell pour une croissance linéaire limitée par la diffusion lors de l'électrodéposition de Se.	123
<b>IV-13.</b>	Courbe de Mott-Schottky de la couche mince CZTSe recuite sous vide sur substrat d'ITO dans un bain de KOH 0.1 M à pH=3,5.	125
<b>IV-14.</b>	Image MEB des couches minces CZTSe déposé à -1.1 V : (a) avant traitement thermique, (b), après recuit sous vide à (c) 450 C° et à (d) 550 C°.	127
<b>IV-15.</b>	Spectre EDS typique d'un dépôt CZTSe t à 450 °C pendant 30 minutes.	128
<b>IV-16.</b>	Spectres de diffraction des rayons X des couches $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ en fonction de la température de substrat et pour des potentiels de dépôt égale à -1.1V.	130
<b>IV-17.</b>	Specters de diffusion Raman des couches mince CZTSe après recuit sous vide : (a) 450 C°, (b) 550 C° et (c) phase $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ détecté sur la surface de dépôt.	131
<b>IV-18.</b>	(a) Spectre du coefficient d'absorption et (b) parcelles des couches minces CZTSe traité sous vide à: (1) 350 C°, (2) 450 C° et (3) 550 C°.	133

---

## Liste des tableaux

---

<b>III-1.</b>	Les produits chimiques sources dans la solution précurseur utilisée dans l'élaboration de CZTSe.	71
<b>III-2.</b>	Valeurs de $\omega$ , $\omega^{1/2}$ et $ i_{lim} $ .	81
<b>III-3.</b>	Valeur de $i_{max}$ et $t_{max}$ pour les différents potentiels appliqués des métaux individuels Cu, Zn et Sn.	87
<b>III-4.</b>	Valeur de $i_{max}$ et $t_{max}$ pour les différents potentiels appliqués pour l'alliage binaire Cu-Sn.	87
<b>III-5.</b>	Valeur de $i_{max}$ et $t_{max}$ pour les différents potentiels appliqués pour l'alliage ternaire Cu-Zn-Sn.	88
<b>III-6.</b>	Valeurs de E, $N_0$ et D à différents potentiels appliqués lors l'électrodéposition de Cu, Zn, Sn.	95
<b>III-7.</b>	Valeurs de E, $N_0$ et D à différents potentiels appliqués lors l'électrodéposition de l'alliage Cu-Sn.	95
<b>III-8.</b>	Valeurs de E, $N_0$ et D à différents potentiels appliqués lors l'électrodéposition de l'alliage Cu-Zn-Sn.	96
<b>III-9.</b>	Comparaison de coefficient de diffusion (D) obtenus à partir de $i_{max}$ et $t_{max}$ (équation III-4) et suivant l'équation de Cottrel pour l'électrodéposition du Cu, Zn et Sn.	100
<b>III-10.</b>	Comparaison de coefficient de diffusion (D) obtenus à partir de $i_{max}$ et $t_{max}$ (équation III-4 et III-6) et suivant l'équation de Cottrel pour l'électrodéposition de l'alliage Cu-Sn.	100
<b>III-11.</b>	Comparaison de coefficient de diffusion (D) obtenus à partir de $i_{max}$ et $t_{max}$ (équation III-4) et suivant l'équation de Cottrel pour l'électrodéposition de l'alliage Cu-Zn-Sn.	100
<b>III-12.</b>	Valeurs de $E_{corr}$ et $i_{corr}$ déterminées par la méthode de Tafel.	101
<b>III-13.</b>	Valeurs de $R_1$ , $R_2$ et C (capacité) enlevées du diagramme d'impédance.	102
<b>IV-1.</b>	La composition élémentaire de tous les constituants du composé quaternaire CZTSe.	111
<b>IV-2.</b>	Valeurs de $\omega$ , $\omega^{1/2}$ et $ i_{lim} $	116
<b>IV-3.</b>	Valeur de $i_{max}$ et $t_{max}$ pour les différents potentiels appliqués.	117
<b>IV-4.</b>	Valeurs de E, $N_0$ et D à différents potentiels appliqués lors l'électrodéposition de Se.	121
<b>IV-5.</b>	Comparaison de coefficient de diffusion (D) obtenus à partir de $i_{max}$ et $t_{max}$ (équation IV-3) et suivant l'équation de Cottrel pour l'électrodéposition du sélénium sur Pt.	123
<b>IV-6.</b>	Composition chimique du précurseur CZT et des couches minces CZTSe.	128

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	01
<b>Références bibliographiques</b>	

---

## **Chapitre I : Approche Bibliographique**

---

<b>Introduction</b>	04
<b>I.1. Energies renouvelables</b>	04
I.1.1. L'énergie solaire	04
I.1.2. L'énergie éolienne	05
I.1.3. L'énergie hydraulique	05
I.1.4. La biomasse	06
I.1.5. L'énergie géothermique	07
<b>I.2. L'énergie photovoltaïque</b>	07
I.2.1. Histoire de l'énergie photovoltaïque	07
I.2.2. Principe de la conversion photovoltaïque	08
a) Effet photoélectrique et jonction PN	08
b) Limitations	09
I.2.3. Domaines d'applications de l'énergie photovoltaïque	10
<b>I.3. Filières du photovoltaïque</b>	11
I.3.1. Filière du Silicium	11
I.3.2. Filière des couches minces	11
a) Les couches minces de silicium	12
b) Le tellure de cadmium (CdTe)	12
c) Le di-séléniure de cuivre-indium et de galium (CIGS)	12
I.3.3. Filière des cellules organiques	13
<b>I.4. La cellule solaire en couches minces</b>	13
I.4.1. Anatomie de la cellule solaire	14
a) La couche absorbante (Matériaux Utilisés)	14
b) La couche tampon	15
c) La couche d'oxyde transparent conducteur (OTC)	15
<b>I.5. Le matériau absorbant CZTSe</b>	16
I.5.1. Matériaux utilisés en couches absorbante	16
I.5.2. Propriétés des constituants du CZTSe	17
I.5.3. Diagramme de phase du système quaternaire	23
I.5.4. Méthodes de synthèse (PVD, CVD,...)	25
<b>I.6. Etat de l'art</b>	28
<b>I.7. Problématique de l'étude</b>	29
<b>I.8. Synthèse du CZTSe par voie électrochimique (EC)</b>	30
I.8.1. Principe de la déposition électrochimique	30
I.8.2. Mécanismes d'électrodéposition	32
I.8.3. Nucléation et croissance électrochimique	34

I.8.3.1. Modes de croissance	34
I.8.3.2. Le modèle de Scharifker-Hills	35
I.8.4. Electrodeposition de l'alliage CZTSe	37
<b>Références bibliographiques</b>	

---

## Chapitre II : Conditions et Techniques Expérimentales

---

<b>Introduction</b>	51
<b>II.1. Dispositif expérimental</b>	51
II.1.1. Montage et appareillage électrochimique	51
a) Potentiostat/Galvanostat	51
b) Cellule électrochimique	51
c) Electrodes	51
II.1.2. Description du milieu d'étude	54
II.1.3. Préparation de surface des substrats	54
a) Dégraissage chimique	54
b) Décapage chimique	54
c) Rinçage	54
<b>II.2. Techniques électrochimiques</b>	55
II.2.1. Voltampérométrie cyclique	55
II.2.2. Chronoampérométrie	57
II.2.3. Droite de tafel	58
II.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique	60
<b>II.3. Techniques de Caractérisation</b>	62
II.3.1. Microscope électronique à balayage (MEB)	62
II.3.2. Caractérisation compositionnelle (EDX)	63
II.3.3. Spectroscopie photoélectronique de rayons X (XPS)	64
II.3.4. Diffraction des rayons X (DRX)	66
II.3.5. Spectroscopie Raman	67
II.3.6. Caractérisation optique	69
<b>Références bibliographiques</b>	

---

## Chapitre III : Synthèse et caractérisation des dépôts ternaires CuZnSn

---

<b>Introduction</b>	71
<b>III.1. Elaboration des couches CZT par électrodeposition</b>	71
<b>III.2. Etude du comportement électrochimique du système CuZnSn</b>	72
III.2.1. Etude par voltamétrie cyclique du Cu, Zn, Sn, Cu-Sn et Cu-Zn-Sn	72
III.2.2. Etude des différents paramètres d'électrodeposition	76
III.2.3. Régime de réduction (Levich)	80
III.2.4. Nucléation et croissance des dépôts Cu, Zn, Sn et CuZnSn	84
a) Chronoampérométrie	84

b) Mécanisme de nucléation-croissance	88
c) Détermination de quelques paramètres cinétiques	94
III.2.5. Propriétés anticorrosives des dépôts	101
a) Les droits de Tafel	101
b) Courbes d'impédance électrochimique	101
<b>III.3. Etude morphologique et compositionnelle</b>	104
<b>III.4. Etude structurale des dépôts</b>	107
<b>III.5. Conclusion</b>	107
<b>Références bibliographiques</b>	

---

## **Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des dépôts photo-actif**

### **Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>**

---

<b>Introduction</b>	109
<b>IV.1. Synthèse des dépôts quaternaires CuZnSnSe en une seule étape</b>	109
IV.1.1. Comportement électrochimique du système Cu-Zn-Sn-Se	109
IV.1.2. Spectroscopie photoélectronique de rayons X (XPS)	110
<b>IV.2. Synthèse des dépôts quaternaires CuZnSnSe en deux étapes</b>	112
IV.2.1. Dépôt de la couche métallique CuZnSn	112
IV.2.2. La sélénsation	112
IV.2.2.1. Comportement électrochimique de sélénium	112
a) Etude par voltamétrie cyclique	112
b) Effet de la vitesse de balayage	114
c) Régime de réduction de sélénium	115
IV.2.2.2. Nucléation et croissance des dépôts de sélénium	117
a) Chronoampérométrie	117
b) Mécanisme de nucléation-croissance	118
c) Détermination de quelques paramètres cinétiques	121
<b>IV.3. Mesure de Mott-Schottky du CZTSe/ITO</b>	124
<b>IV.3. Etude morphologique et compositionnelle</b>	126
<b>IV.4. Etude structurale des dépôts</b>	129
<b>IV.5. Spectroscopie Raman</b>	130
<b>IV.6. Caractérisation optique</b>	131
<b>IV.7. Conclusion</b>	134
<b>Références bibliographiques</b>	
 <b>Conclusion générale</b>	 137

---

# Introduction générale

---

### Introduction générale

Pour faire face à la demande mondiale croissante en énergie, qui estimée actuellement à 13 térawatts (TW) environ, devrait atteindre environ 23 TW en 2050 [1], à l'épuisement des ressources pétrolières représentant actuellement 80% d'énergies fossiles (pétrole, charbon, gaz) et fissiles (nucléaire) [2], et au fléau du réchauffement climatique dû à la combustion des produits fossiles, il est indispensable de développer de nouvelles technologies d'énergie propre et renouvelable. La technologie photovoltaïque utilisant l'énergie solaire est considérée comme la plus efficace parmi toutes les technologies énergétiques durables telles que l'énergie éolienne, le solaire thermique, l'hydro-électricité et la biomasse.

Les cellules traditionnelles sont produites à base de silicium, un matériau dont l'extraction est très coûteuse. Les matériaux à base de Cuivre, d'Indium, de Gallium et de Sélénium ou de Soufre (CIGS) ainsi que de Tellure et de Cadmium (CdTe) offrent actuellement le meilleur compromis pour répondre à ces exigences. Cependant, ces technologies, actuellement émergentes sur le marché, souffrent en partie de l'utilisation de matériaux rares et coûteux tels que l'Indium et le Gallium pour le  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGS) (799 \$/kg pour l'Indium et 579 \$/kg pour le Gallium en 2014) [3] et dont la production mondiale est actuellement limitée, ou de produits avérés toxiques, tel que le cadmium pour le CdTe [4-5], ce qui limitera leur déploiement dans le temps et motivera la recherche d'autres alternatives. C'est pourquoi de nombreux chercheurs et industriels par le monde investissent dans le développement de matériaux photo-actifs en couches minces à partir d'éléments bas coût, abondants sur terre et non toxiques.

Parmi ces matériaux, le quaternaire  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) semble être extrêmement prometteur. L'amélioration progressive du rendement de cellules à l'échelle de laboratoire en passant de 2,30 % en 1997 [6] à 5,70 % en 2005 [7] puis à 10% en 2010 [8] et plus récemment à 12,60 % pour une cellule à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_x\text{Se}_{4-x}$  (CZTSSe) [9] a fait de ce matériau l'un des plus prometteurs pour le futur du photovoltaïque en couches minces. Cependant, bien que ce matériau à été découvert il y a plus de quarante ans [10], et ses propriétés photo-actives mises en évidence en 1988 [11], très peu d'études poussées le concernant ont été réalisées et sa production a été principalement faite par voie physique nécessitant de gros moyens financiers. L'application de la technique électrochimique dans la synthèse de ce matériau est à ses débuts, malgré les multiples avantages qu'elle offre,

comparée aux procédés de déposition en phase vapeur (simplicité des dispositifs, dépôt de grande surface, possibilité d'utilisation de substrats flexibles...etc).

La présente thèse a porté sur l'étude et la synthèse par voie électrochimique du composé CZTSe. Pour cela nous avons réparti notre étude en quatre chapitres principaux.

Le premier chapitre est réservé à l'aspect théorique du thème étudié où nous donnerons un bref aperçu sur les filières existantes de l'énergie photovoltaïque et les différents types des cellules solaires commercialisées. En second lieu, nous insisterons sur les propriétés fondamentales de matériau CZTSe, ainsi que les techniques utilisées pour sa fabrication. Nous terminerons par un survol de la littérature existante sur la synthèse de ce matériau par voie électrochimique en situant le but de ce projet.

Dans le second chapitre nous décrirons les conditions et techniques expérimentales utilisées. Le troisième chapitre est consacré à l'étude électrochimique des systèmes individuels (Cu, Zn et Sn) et de leurs alliages binaires Cu-Sn et ternaires Cu-Zn-Sn. Nous passerons ensuite à la synthèse électrochimique des alliages et leur caractérisation morphologique et compositionnelle ainsi que leur stabilité en milieu agressif. La mise en évidence du rôle de la nature du substrat sur le mécanisme de nucléation et de la croissance de ces dépôts y est également présentée.

La synthèse du matériau quaternaire CZTSe et sa caractérisation en tant semi-conducteur photo-actif sont décrites en détail dans le quatrième chapitre.

Enfin, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats importants obtenus au cours de ce travail.

### Références bibliographiques

- [01] U. Mehmood, S. Ur Rahman, K. Harrabi, I. A. Hussein and B. V. S. Reddy. *Advances in Materials Science and Engineering*, Vol. 2014 Article ID 974782 (2014), pp.1-12
- [02] B. Li, L. Wang, B. Kang, P. Wang, and Y. Qiu. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 90, no. 5 (2006), pp. 549-73
- [03] ROTOMETALS (USA), Non-ferrous metals and custom alloys.  
<http://www.rotometals.com>
- [04] G. G. Schwartz & I. M. Reis, "Is Cadmium a Cause of Human Pancreatic Cancer?" *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev*, Vol. 9 (2000), p.139.
- [05] J. Huff *et al.*, "Cadmium-induced cancers in animals and in humans", *Int.J Occup. Environ. Health*. 13(2), (2007), p.202; A. Hartwig, "Cadmium and cancer", *Met Ions Life Sci.*, Vol. 11 (2013), p. 491
- [06] T. M. Friedlmeier *et al.*, "Heterojunctions based on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin films". *Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain* (1997).
- [07] H. Katagiri *et al.*, "Development of CZTS-based thin film solar cells". *Thin Solid Films*, Vol. 517 (7) , (2009), p. 2455.
- [08] T. K. Todorov *et al.*, "High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber". *Advanced Materials*, Vol. 22 (20), (2010), art. E156
- [09] W. Wang *et al.*, «Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency ". *Advanced Energy Materials*, (2013), p.1-5 (DOI: 10.1002/aenm.201301465)
- [10] R. Nitsche, D. F. Sargent, and P. Wild, "Crystal Growth of Quaternary I(2)II-IV-VI(4) Chalcogenides by Iodine Vapor Transport", *Journal of Crystal Growth* Vol.1 (1), (1967), p.52
- [11] K. Ito and T. Nakazawa, "Electrical and Optical Properties of Stannite-Type Quaternary Semiconductor Thin Films", *Japanese Journal of Applied Physics* 27 (1988), P.2094

---

# Chapitre I :

## Approche Bibliographique

---

### Introduction

Ce chapitre présente les bases indispensables à la compréhension du sujet. Nous aborderons ainsi en premier lieu quelques notions sur les énergies renouvelables, l'énergie photovoltaïque et ses filières. Nous décrirons ensuite la cellule solaire en couche mince, leur synthèse électrochimique, le matériau absorbant CZTSe, et les propriétés des constituants du CZTSe.

### I.1. Energies renouvelables

Actuellement, le problème inhérent à l'utilisation des énergies non renouvelables, c'est leur disponibilité en qualité limitée et leurs effets nuisibles sur le plan environnemental, ce qui a forcé l'humanité à rechercher des nouvelles sources d'énergie. Ces sources sont inépuisables et elles sont également peu ou pas polluantes, l'énergie solaire, éolienne, géothermique ne rejettent aucune pollution lorsqu'elles produisent de l'énergie. Elles présentent aujourd'hui 14% environ de la production mondiale de l'énergie.

#### I.1.1. L'énergie solaire

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

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

- a. **Le solaire thermique** : qui consiste à chauffer un liquide ou un gaz pour utiliser ultérieurement l'énergie (eau sanitaire, séchage des récoltes, etc.).
- b. **Le solaire photovoltaïque** : Qui utilise la capacité des semi-conducteurs à transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique. Si cette transformation ne se fait pas sans pertes (le rendement du photovoltaïque est environ trois fois moindre que celui du thermique), elle permet des applications plus larges (transport, alimentation de petits appareils, etc.).

L'énergie solaire spécialement semble, a priori, une solution efficace pour remplacer le pétrole. La production de baril atteint actuellement un pic et les spécialistes pensent qu'elle diminuera pendant les dix prochaines années. L'Union Européenne fixe à 20 % la part des énergies renouvelables en 2020, et 50 % en 2040 [1]. La production d'énergie solaire devrait être l'une des plus importantes, car elle présente de nombreux avantages :

- Le soleil envoie chaque année sur la Terre plus de 40000 fois les besoins en énergies fossiles de l'humanité. Autant dire une énergie inépuisable, gratuite et omniprésente.
- L'énergie solaire peut aussi bien produire de la chaleur (solaire thermique), et de l'électricité (solaire photovoltaïque).
- Le coût proportionnel est quasi nul : lorsque le panneau solaire est installé, l'énergie ne coûte rien, même si l'investissement et l'entretien représentent des dépenses certaines.
- Contrairement à d'autres ressources énergétiques, l'énergie solaire est décentralisée. Ce qui explique également pourquoi beaucoup d'endroits isolés en disposent déjà.

### **I.1.2. L'énergie éolienne**

Les éoliennes convertissent l'énergie cinétique du vent en des formes d'énergies plus utiles, notamment l'énergie mécanique ou l'électricité. L'énergie éolienne ne produit pas de pollution et constitue une forme d'énergie indéfiniment durable. C'est un principe vieux comme les moulins à vent. Le vent fait tourner les pales qui sont elles-mêmes couplées à un rotor et à une génératrice. Lorsque le vent est suffisamment fort (15 Km/h minimum), les pales tournent et entraînent la génératrice qui produit de l'électricité. C'est le même principe que celui de notre bonne dynamo de vélo. Il existe deux grandes catégories d'éoliennes : les aérogénérateurs domestiques de faibles puissances qui fournissent en électricité des sites isolés, pour les besoins individuels ou de petits réseaux collectifs, et les éoliennes de grandes puissances raccordées aux réseaux nationaux, dont les plus grandes ont une puissance aujourd'hui de 2500Kw [2].

### **I.1.3. L'énergie hydraulique**

Son principe ressemble à celui de l'éolienne. Simplement, ce n'est plus le vent mais l'énergie mécanique de l'eau qui entraîne la roue d'une turbine qui à son tour entraîne un alternateur. Ce dernier transforme l'énergie mécanique en énergie électrique. La puissance

disponible dépend de deux facteurs : la hauteur de la chute d'eau et le débit de l'eau. Deux types de solutions sont possibles, selon la configuration du site :

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

### **I.1.4. La biomasse**

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

1. La brûler, c'est s'en servir comme un combustible de chaudière. On utilise aussi bien des déchets de bois, de récoltes que certains déchets, comme les ordures ménagères, les déchets industriels banals ou certains résidus agricoles.
2. En se décomposant, sous l'effet des bactéries, certains déchets putrescibles (comme certains boues de stations d'épuration des eaux usées ou la fraction organique des déchets ménagers, les épluchures par exemples) produisent du biogaz. Ce mélange de gaz est en majorité composé de méthane, utilisable, une fois épuré, pour alimenter, lui aussi, des chaudières ou des véhicules fonctionnant au GNV.
3. Enfin, certaines cultures, comme le colza, les betteraves ou certaines céréales, telles que le blé, peuvent être transformés en biocarburant. L'huile de colza transformée est un excellent substitut au gazole. Alors que la transformation chimique des céréales ou de la betterave peut fournir de l'ETBE, un additif qui, ajouté à l'essence, permet de réduire certaines émissions polluantes de nos voitures.

### **I.1.5. L'énergie géothermique**

Dans certaines roches et à certaines profondeurs circule de l'énergie, sous forme de vapeur et d'eaux chaudes. Ces eaux puisées à leur source ou récupérées lorsqu'elles surgissent des geysers, sont collectées puis distribuées pour alimenter des réseaux de chauffage urbain [2].

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

### **I.2. L'énergie photovoltaïque**

#### **I.2.1. Histoire de l'énergie photovoltaïque**

L'énergie photovoltaïque provient de la conversion de la lumière du soleil en électricité. Cette conversion se produit au sein de matériaux semi-conducteurs, qui ont comme propriété de libérer leurs porteurs de charge sous l'influence d'une excitation extérieure est appelée effet photovoltaïque a été découverte par le français Emande Becquerel en 1839 [3]. Il découvrit l'effet photovoltaïque par l'apparition d'un potentiel électrique entre deux électrodes lorsqu'elles sont illuminées. Le mot photovoltaïque trouve ses racines dans le mot grec phôtos, qui signifie lumière (photon) et dans ; volta, nom du physicien italien qui découvrit la pile électrique en 1800.

En 1875, Werner Von Siemens expose devant l'Académie des sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs. Mais jusqu'à la seconde guerre mondiale, cette découverte reste comme une curiosité scientifique dans les laboratoires. En 1954, la première cellule photovoltaïque en silicium avec un rendement de 4,5 % a été mise au point par des chercheurs du laboratoire Belle aux USA [4]. Par la suite, lors des premiers lancements des satellites et les missions lunaires, les cellules solaires eut un regain d'intérêt et elles sont considérées comme une meilleure solution pour l'alimentation électrique des satellites. En 1958, une cellule avec un rendement de 9% est mise au point et les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace. D'autre part, suite à la crise économique des années 1970, la flambée des prix du pétrole en 1973 et les accidents des installations nucléaires Three Mile Island (USA 1979) et Tchernobyl (URSS 1986), ce qui renforce l'intérêt du grand public envers les énergies renouvelables.

En 1973, L'Université de Delaware installe la première maison alimentée par des cellules photovoltaïques. En 1983, la première voiture alimentée par l'énergie photovoltaïque parcourt une distance de 4000 km en Australie. En 1995, des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés, au Japon et en Allemagne, et se généralisent depuis 2001.

La forte pression du programme spacial a engendré des progrès très rapides en termes de rendement des cellules photovoltaïques. De 8% en 1957, et 9% en 1958, on atteint 10% en 1959 pour arriver à 14% en 1960. En 1973, les rendements record en laboratoire pour le silicium cristallin étaient déjà de 15%. En 1973 et 1976 débutèrent aussi des couches minces à base de  $\text{CuInSe}_2$  et à base de silicium amorphe. Celle-ci a rapidement rattrapé les couches minces déjà existantes à base de  $\text{CdTe}$  et  $\text{Cu}_2\text{S}$  et ensemble ces quatre filières ont franchi la barrière des 10% de rendement vers 1980.

Jusqu'au début des années quatre-vingt-dix les trois couches minces restantes ont évolué ensemble jusqu'aux environs de 15%, puis le  $\text{CuInSe}_2$  a évolué par ajout de gallium en  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  pour devenir 18,8% obtenu en décembre 1999 [5]. Mais les couches minces n'ont pas rattrapé le silicium cristallin en rendement record, car celui-ci a continué son évolution pour atteindre 24% de rendement en 1994, et 24,7% en 1999 [6].

### I.2.2. Principe de la conversion photovoltaïque

#### a) Effet photoélectrique et jonction PN

La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique repose sur l'effet photoélectrique, c'est-à-dire sur la capacité des photons à créer des porteurs de charge (électrons et trous) dans un matériau. Lorsqu'on illumine un semi-conducteur avec un rayonnement de longueur d'onde appropriée (l'énergie des photons doit être au moins égale à celle du gap énergétique du matériau), l'énergie des photons absorbés permet des transitions électroniques depuis la bande de valence vers la bande de conduction du semi-conducteur, créant ainsi des paires électron-trou, qui peuvent contribuer au transport du courant (photoconductivité) par le matériau lorsqu'on le polarise.

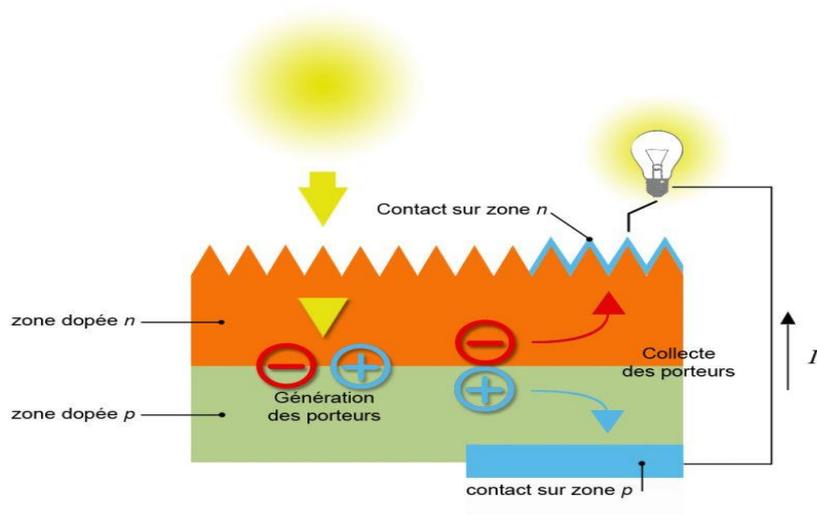
Si l'on illumine une jonction PN (dispositif dans lequel le dopage du semi-conducteur passe brusquement d'un type P à un type N, figure I-1), les paires électron-trou qui sont créées dans la zone de charge d'espace de la jonction sont immédiatement séparées par le champ électrique qui règne dans cette région, et entraînées dans les zones neutres de chaque

côté de la jonction. Si le dispositif est isolé, il apparaît une différence de potentiel aux bornes de la jonction (photo-tension) ; s'il est connecté à une charge électrique extérieure, on observe le passage d'un courant alors qu'on n'applique aucune tension au dispositif. C'est le principe de base d'une cellule photovoltaïque.

### **b) Limitations**

Si chaque photon incident permettait d'injecter un électron dans le circuit électrique, les dispositifs photovoltaïques seraient très efficaces. En pratique, plusieurs facteurs limitent cette photo-conversion. La première limitation vient de la longueur d'onde du rayonnement incident, qui doit être assez faible pour que l'énergie des photons soit supérieure à celle du gap et puisse être absorbée. Ainsi, avec un gap de 1.14 eV, le silicium monocristallin n'absorbe que les photons de longueur d'onde inférieure à 1100 nm, l'absorption optimale se trouvant aux alentours de l'énergie du gap. Vu que le spectre d'émission solaire s'étend de 250 à 2000 nm avec un pic d'émission dans le visible entre 500 et 700 nm, seule une partie du rayonnement est utile à la création de porteurs de charge.

Une deuxième limitation vient du fait qu'on ne récupère pas tous les porteurs photogénérés. Après séparation dans la zone de charge d'espace, les électrons et les trous doivent diffuser dans les zones neutres du semi-conducteur. On ne peut pas éviter qu'une certaine proportion de ces porteurs se recombine avant d'atteindre les contacts du dispositif, affectant ainsi le rendement de conversion énergétique. Le taux de recombinaison est plus important si le matériau présente des défauts de structure (semi-conducteur multi-cristallin ou amorphe) ou des impuretés (silicium fortement dopé ou de pureté chimique insuffisante). Au-delà de ces limitations fondamentales, il faut aussi tenir compte de nombreux autres facteurs de perte que les différentes technologies doivent minimiser (photons réfléchis, pertes résistives, contacts métalliques, etc.). Shockley et Quesseir [7] ont démontré que théoriquement une cellule solaire à jonction PN ne peut dépasser une efficacité de 31%, ce qui correspond à une puissance électrique de 190 W/m<sup>2</sup>. Toutefois, les meilleurs prototypes de laboratoire à une jonction réalisés aujourd'hui ne dépassent pas 25.1% [8] soit environ 150 W/m<sup>2</sup>.



**Figure I-1.** Schéma de principe de la conversion photovoltaïque.

### 1.2.3. Domaines d'applications de l'énergie photovoltaïque

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

- a. Les générateurs autonomes : pour l'alimentation des sites isolés du réseau de distribution d'électricité (habitat, relais hertzien, pompage, balisage en mer, électrification rurale des pays du sud, etc.).
- b. Les centrales photovoltaïques : Il est possible d'utiliser un générateur photovoltaïque de façon non autonome, en le connectant au réseau public de distribution d'électricité. Nous aurons alors, une petite centrale de production d'électricité, dont l'énergie sera soit consommée sur place par le propriétaire, soit revendue sur le réseau. En cas de production excédentaire, le générateur photovoltaïque alimente le réseau et inversement, le réseau alimente la distribution en cas de déficit ou hors production solaire. L'ensemble est entièrement automatisé et géré par un ou plusieurs onduleurs.

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

### **I.3. Filières du photovoltaïque**

Les technologies du photovoltaïque Découvert par Antoine Becquerel, à la fin du XIXème siècle, l'effet photovoltaïque transforme directement la lumière solaire en énergie électrique. On distingue actuellement deux grandes filières de fabrication des modules photovoltaïques :

- La filière silicium qui est à la base de près de 95 % de la production photovoltaïque.
- La filière « couches minces » sans silicium qui utilise d'autres matériaux (CIS et CdTe). C'est une technologie qui consiste à vaporiser une fine couche uniforme de matériaux semi-conducteurs réduits en poudre sur un substrat (verre, métal...).

D'autres en sont au stade de la recherche et développement. Ces nombreuses filières technologiques existent, se caractérisant soit par les matériaux employés, soit par leur principe même. Les procédés de fabrication de ces différentes technologies ont un impact plus ou moins important sur l'environnement.

#### **I.3.1. Filière du Silicium**

Les cellules au silicium peuvent être faites à partir de deux catégories distinctes, le silicium monocristallin (mc-Si) et le silicium polycristallin (pc-Si), dont le gap est de 1 eV. Le silicium monocristallin est plus cher que le polycristallin mais permet des rendements plus élevés, avec près de 24,5 % contre 19 % de rendement record sur les cellules de laboratoire. Ces deux filières dominant actuellement largement le marché (91 %), avec des modules commerciaux présentant des rendements de 12 % à 14 % pour le polycristallin (majoritaire) et 15 % à 16 % pour le monocristallin (avec cependant des rendements de près de 20 % obtenus récemment).

#### **I.3.2. Filière des couches minces**

L'intérêt de la technologie couche mince vient de la faible quantité de matériaux nécessaire à la fabrication d'une cellule comparativement aux cellules classiques.

Par ailleurs, on utilise des méthodes de fabrication moins coûteuses des cellules qui permettent une intégration totale. Les couches minces consistent en un dépôt de matériaux semi-conducteurs sur un substrat rigide ou souple. Dans cette filière, trois voies semblent aujourd'hui s'imposer : le silicium, sous ses formes amorphe ou microamorphe, le tellurure de cadmium (CdTe), et les combinaisons à partir du di-séléniure de cuivre et d'indium (CIS ou CIGS lorsque du gallium est ajouté).

### a) Les couches minces de silicium :

La combinaison du silicium et d'hydrogène a permis la découverte d'un matériau à la fois semi-conducteur et désordonné, le silicium amorphe (a-Si), doué de faibles qualités électroniques mais d'excellentes propriétés optiques. En effet, en dépit d'une mobilité des électrons en son sein bien plus faible que dans le silicium cristallin, une épaisseur inférieure au micron suffit à absorber le spectre solaire. Malgré des rendements des modules plus faibles que le silicium cristallin (6 % à 7 %) cette filière tend à se développer dans un contexte de forte demande, et se positionne après les filières au silicium cristallin (4 %). La découverte récente d'autres formes structurales de silicium entre l'amorphe et le cristallin (polymorphe, microcristallin) et susceptibles d'améliorer les rendements des modules autour de 10 %, constitue une nouvelle base de développement d'une nouvelle filière couche minces appelée silicium on glass.

### b) Le tellure de cadmium (CdTe) :

La technologie au tellure de cadmium (CdTe) est appliquée pour la production à faibles coûts de modules, présentant des rendements de cellules record de 16.5% en laboratoire [09] et des modules commerciaux à près de 10.7% [10]. Les caractéristiques du CdTe (une capacité d'absorption de la lumière et un coefficient thermique avantageux) lui permettent d'être en adéquation presque parfaite avec le spectre solaire. La limitation naturelle de la quantité de tellure sur terre influence grandement la recherche, plus particulièrement au niveau de l'épaisseur des cellules : actuellement, la technologie du CdTe amène à des épaisseurs de 3 à 5 micromètres, qui peuvent être encore réduites, pour limiter l'utilisation de cet élément très rare. L'inconvénient majeur actuel repose sur la toxicité reconnue du Cadmium bien qu'il a été démontré que les risques environnementaux liés aux cellules PV en CdTe sont minimales [11].

### c) Le di-séléniure de cuivre-indium (CIS) :

Les cellules élaborées à partir de cuivre, d'indium et de sélénium devraient en bonne chimie être désignées sous le sigle  $\text{CuInSe}_2$ . En pratique, le monde photovoltaïque a retenu le terme plus concis de **CIS** pour nommer ces couches minces qui semblent les plus prometteuses en l'état actuel de la technologie. Sa bande interdite faisant défaut,

on lui allie souvent du gallium (Ga) pour optimiser ses qualités et accroître la tension disponible, de sorte qu'on rencontre parfois également l'abréviation **CIGS**. La technologie CIGS exhibe actuellement le meilleur rendement de production pour une cellule et pour des modules par rapport à toutes les technologies couches minces inorganiques avec des cellules pouvant atteindre 19.9% en laboratoire [12,13] et des modules commerciaux de 12%.

### **I.3.3. Filière des cellules organiques**

Comme leurs noms les indiquent, les cellules organique ; autrement dit, les cellules plastiques sont composées des semi-conducteurs organiques. Ce type de cellules est apparu dans les années 90, elles constituent une tentative de réduction du cout de l'électricité photovoltaïque, et elles bénéficient en effet du faible cout des semi-conducteurs organiques ainsi que de nombreuses simplifications potentielles dans le processus de fabrication. Son record de rendement de conversion dépasse les 10 % [14].

### **I.4. La cellule solaire en couches minces**

La couche mince CZTSe ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ) est un semi-conducteur quaternaire du type I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub>, il est composé de matériaux abondants dans l'écorce terrestre. C'est un nouveau type d'absorbeurs pour les cellules solaires en couches minces. Ce film semi-conducteur peut être obtenu en remplaçant la moitié des atomes d'indium dans  $\text{CuInSe}_2$  chalcopyrite par du zinc, l'autre moitié avec de l'étain. Les composants de CZTSe sont abondants dans la croûte terrestre (Cu: 50 ppm, Zn: 75 ppm, Sn: 2.2 ppm, Se: 0.05 ppm) et ils possèdent une toxicité extrêmement faible. De l'autre côté, dans le cas du composé CIS, le contenu de l'indium et de sélénium dans la croûte terrestre est de 0.05 ppm ou moins [15]. Telle que 30 tonnes d'indium est nécessaire pour produire 1 GW de puissance électrique [16].

La technologie à base de CZTSe utilise des matériaux qui permettent d'éviter les métaux lourds et sont facilement disponibles à un coût moindre. En vertu de ces matériaux, l'objectif est de créer la prochaine génération de la technologie solaire qui abaisse le coût de production d'électricité photovoltaïque et par l'énergie solaire permettant de devenir une alternative aux sources d'énergie omniprésente à base de carbone.

### I.4.1. Anatomie de la cellule solaire en couches minces

La conversion photovoltaïque correspond à la conversion directe de la lumière en électricité. Elle se fait dans des cellules solaires, assemblées en modules eux-mêmes réunis en unités de production. L'énergie solaire arrive sous la forme d'un rayonnement lumineux dont les longueurs d'onde vont de l'ultraviolet à l'infrarouge avec un pic dans le domaine du visible situé à 550 nanomètres. Pour convertir les photons en électricité, on utilise des cellules solaires constituées de semi-conducteurs. Ces matériaux sont dotés d'une bande d'énergie interdite, nommée *gap*, dont la largeur dépend de la nature chimique et de la structure du matériau. Un photon est absorbé, il cède son énergie à un électron qui passe de la bande de valence à la bande de conduction en laissant derrière lui un « trou » : il crée une paire électron-trou. Pour créer une puissance électrique, on doit séparer les électrons et les trous.

Généralement il existe six couches principales dans une cellule solaire à couches minces (figure I-2) :

- Le substrat : généralement en verre, mais on peut utiliser des substrats flexibles ou métallique ;
- Le contact inférieur : c'est un contact ohmique dans la plupart des cas c'est du Mo ou de l'ITO ;
- La couche absorbante : avec une conduction de type p, souvent en Si, CdTe, CuInSe<sub>2</sub>, Cu(InGa)Se<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> ;
- La couche tampon : avec une conduction de type n, souvent en CdS, ZnS, ect. ou bien CuInSe<sub>2</sub> pour la fabrication des homojonctions.
- Une couche d'oxyde transparent conducteur : en ZnO ou ITO (indium tin oxyde) ;
- Le contact supérieur : sous forme de grille métallique en Ni-Al

Notons que, dans des cas particuliers, une couche dite anti-réfléchissante en MgF<sub>2</sub> est ajoutée.

#### a) La couche absorbante

Une couche absorbante doit être constituée d'un matériau à grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible, il est donc préférable que celui-ci ait une bande interdite directe, dont la valeur soit de l'ordre de 1.1-1.7 eV. Sa conductivité doit être de type p, et de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$ .

### b) La couche tampon

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

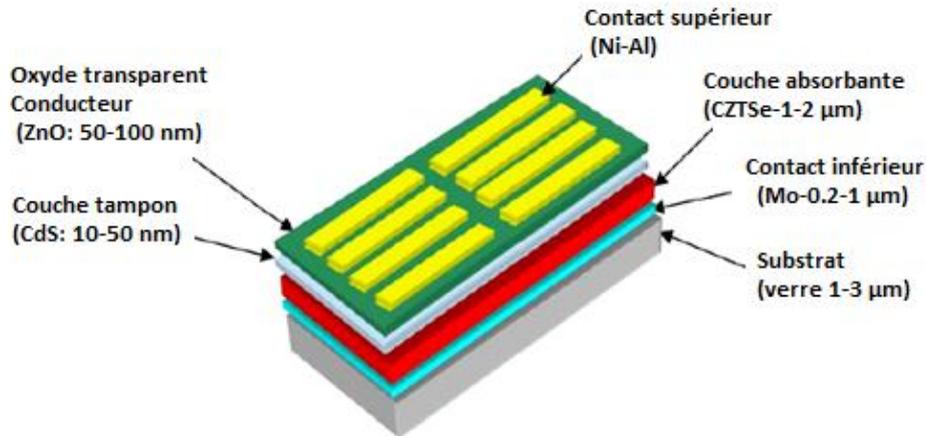
- L'inadaptation des bandes interdites ;
- Les courants de fuite dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains.

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

- Une bande interdite intermédiaire permettant une transition souple entre celle du semi-conducteur et celle de l'OTC, soit une valeur comprise entre 2,4 et 3,2 eV ;
- Une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante qui est, elle, de type p ; de plus, afin d'éviter les effets de fuite de courants, sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante, soit de l'ordre de  $10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$  ;
- Morphologiquement elle doit être très homogène pour éviter tout effet de court-circuit au niveau des joints de grains.

### c) La couche d'oxyde transparent conducteur (OTC)

Celle-ci doit être simultanément transparente et conductrice. Dans le domaine du spectre solaire, la transmission des couches doit être supérieure à 80%. La conductivité de ces mêmes couches doit être supérieure à  $10^3 (\Omega\text{cm})^{-1}$ . De telles propriétés sont obtenues en utilisant des couches minces de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , de leur alliage ITO et de ZnO. Leur transparence est liée à la valeur de leur bande interdite, tandis que, leurs propriétés électriques dépendent de la composition des couches et d'un éventuel dopage. On dépose généralement une première couche non dopée de ZnO, puis une couche dopée de ZnO : Al ou d'ITO ; En effet, la couche de ZnO intrinsèque ; donc non conductrice, évite toute fuite de courant entre la couche absorbante et le contact supérieur. Il a été montré que cette couche pouvait être évitée si l'on déposait une couche tampon (CdS par exemple) plus épaisse [17].



**Figure I-2.** Schéma simplifié de la structure d'une cellule photovoltaïque en couches minces [18].

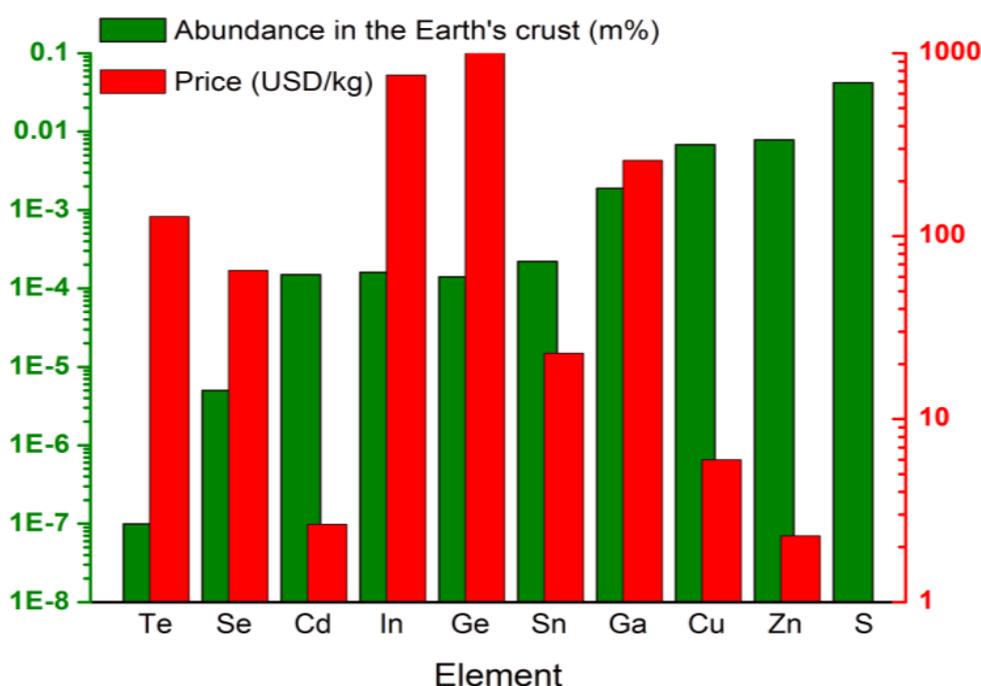
### I.5. Le matériau absorbant CZTSe

#### **I.5.1. Matériaux utilisés en couches absorbante**

La technologie à base de CZTSe utilise des matériaux qui permettent d'éviter les métaux lourds et sont facilement disponibles à un coût moindre. En vertu de ces matériaux, l'objectif est de créer la prochaine génération de la technologie solaire qui abaisse le coût de production d'électricité photovoltaïque et par l'énergie solaire permettant de devenir une alternative aux sources d'énergie omniprésente à base de carbone.

Le composé  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) est l'un des matériaux les plus prometteurs pour la couche absorbante dans les cellules solaires à couches minces en raison de la bande interdite optique adaptée (1,1 eV environ pour  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  et 1.5 eV pour le matériau à base de soufre  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ), un fort coefficient d'absorption supérieure à  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  et la disponibilité facile ainsi que respectueux de l'environnement car la nature des matériaux constitutifs n'est pas dangereuse. Selon les calculs du bilan de photons de Shockley-Queisser, CZTS devrait avoir un rendement théorique de plus de 30% [19]. Jusqu'à présent, l'efficacité expérimentale est assez faible par rapport à la limite théorique, et donc il faut une étude plus systématique de ce matériel. D'autre part, en termes de matériel lui-même CZTSe cellule solaire a encore plusieurs avantages potentiels. CZTSe utilise Sn et Zn, plus abondants, au lieu d'In et Ga, ce qui est préférable pour la réalisation de cellules solaires à faible coût, cela est souhaitable pour

des applications respectueuses de l'environnement. Ce qui a conduit à développer les différentes méthodes d'élaboration des couches minces. Néanmoins, la corrélation entre les paramètres de dépôt et les propriétés physiques des composés fait un obstacle devant le choix de la technique la plus prometteuse. Le principal facteur sur lequel se base ce choix est la possibilité d'obtenir des matériaux en couches minces de bonne qualité, à faible coût et en grande surface.



**Figure I-3.** L'abondance dans la croûte terrestre (% en masse) et le prix moyen (USD/kg) des principales matières premières (au moins 99,0% de sources pures) employées pour la fabrication des couches minces des chalcogénures [20,21].

### I.5.2. Propriétés des constituants du CZTSe

Le CuZnSnSe a été identifié comme un matériau à haut potentiel en termes d'énergie photovoltaïque et bénéficiant de ressources naturelles importantes pour répondre à un accroissement de la demande mondiale en énergie. Le Cuivre-zinc-étain-sélénium, CuZnSnSe connus sous l'abréviation (CZTSe), avec ces excellentes propriétés photovoltaïques qui lui rendent particulièrement recommandé comme matériau absorbant de lumière solaire :

### a) Coefficient d'absorption CZTSe

Une forte absorption optique, un coefficient d'absorption est supérieur à  $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , donc une très fine couche de film (1-2  $\mu\text{m}$ ) peut absorber plus de 90% des photons dans le spectre de photons d'énergie plus élevée que la largeur de bande interdite.

### b) Bande interdite CZTSe

Une énergie de bande interdite (gap) de 1,0 eV à environ 1,5 eV. Ce qui permet d'absorber une grande partie du spectre solaire, qui hautement souhaitées dans le matériau photovoltaïque.

### c) Structure cristalline CZTSe

Le composé binaire tel que CdTe adopte la structure zincblende cubique dans lequel il y a deux interpénétrant cristaux cubiques à faces centrées [24]. Les alliages ternaires semi-conducteurs I-III-VI<sub>2</sub> tels que CIS (dans ce cas une structure de chalcopyrite) peuvent être construits en remplaçant l'atome du groupe II avec deux atomes du groupe I et III [22-25]. Toujours en respectant la règle de l'octet, il est possible de diviser le composé ternaire I-III-VI<sub>2</sub> en remplaçant deux atomes du groupe III avec deux atomes respectivement du groupe II et IV, formant une semi-conductrice I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub>. La présentation des composés quaternaires dans un diagramme de phase peut être assez complexe. Étant donné que chaque élément peut en principe être modifié indépendamment des autres, nous devons être très prudents lorsqu'on utilise les termes tels que «pauvres en Cu», «riche en Zn», etc., qui sont couramment utilisés pour décrire les films CZTSSe. Ces termes sont bien compris lorsqu'une seule composante varie, mais quand deux ou plusieurs composants se écartent de stœchiométrie, la terminologie peut être trompeuse.

La quantité d'anions (chalcogènes) introduit dans l'alliage dépend de la quantité de cations et leur valence : Cu (I), Sn (IV) et Zn (II). Dans la littérature CZTSe, les rapports des pourcentages atomiques  $[\text{Cu}] / ([\text{Zn}] + [\text{Sn}])$  et  $[\text{Zn}] / [\text{Sn}]$  sont souvent utilisées pour représenter la composition des cations dans l'alliage. Ces deux rapports sont égal à un lorsque le matériau est stœchiométrique. Cependant, ces rapports ne sont pas indépendants, et donc ne montrent pas clairement les écarts par rapport à la stœchiométrie dans un cas particulier. Un diagramme de phase ternaire est le moyen le plus utile de résumer les compositions dans le système Cu-Zn-Sn. Chacun des trois côtés de la surface du triangle montrent le pourcentage atomique de l'un des trois éléments métalliques. À tout moment dans le diagramme, les trois valeurs lues sur les axes se résumer à l'unité. Le cercle de la figure (I-4) correspond à la

composition stœchiométrique du composé CZTSe. Une analyse complète du système de pseudo-ternaire  $\text{Cu}_2\text{X-ZnX-SnX}_2$  (où X pourrait être S ou Se) a été réalisée par Olekseyuk *et al.* [29], qui a présenté un diagramme de phase pour le système à  $400^\circ\text{C}$  (Figure I-5).  $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$  comme une seule phase n'est présent que dans une fourchette assez étroite de compositions, qui est indiqué par un astérisque au centre de terrain. Dans toutes les autres régions du diagramme de phase, il y'a jusqu'à deux phases secondaires supplémentaires présents, toujours aux côtés de CZTSe.

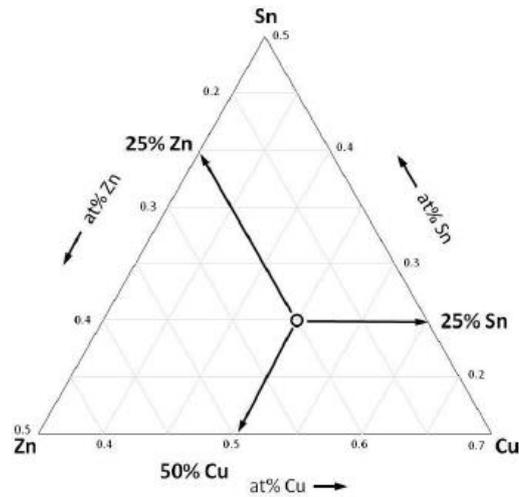


Figure I-4. Diagramme de composition ternaire de la position stœchiométrique de CZTSSe [29].

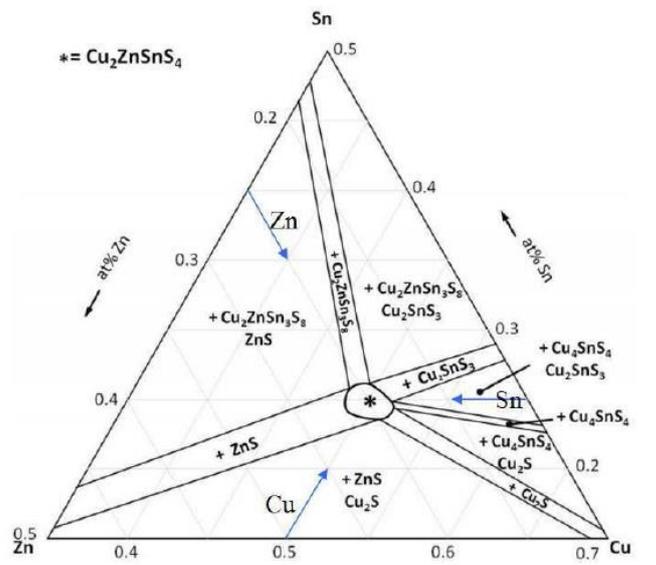
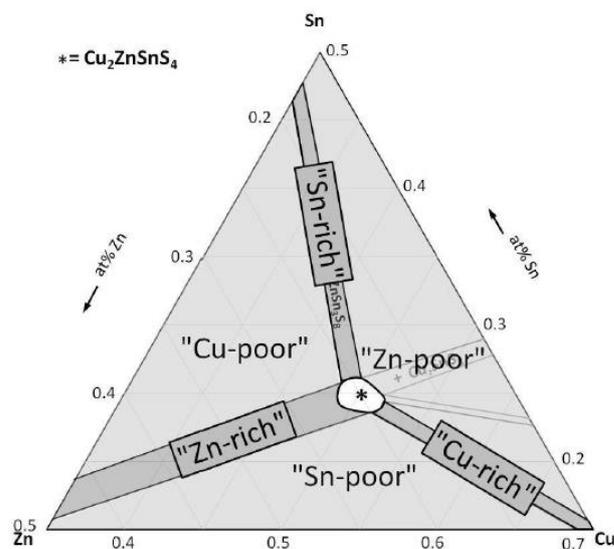


Figure I-5. Diagramme de phase ternaire qui montre les phases secondaires attendues à  $400^\circ\text{C}$  [29].



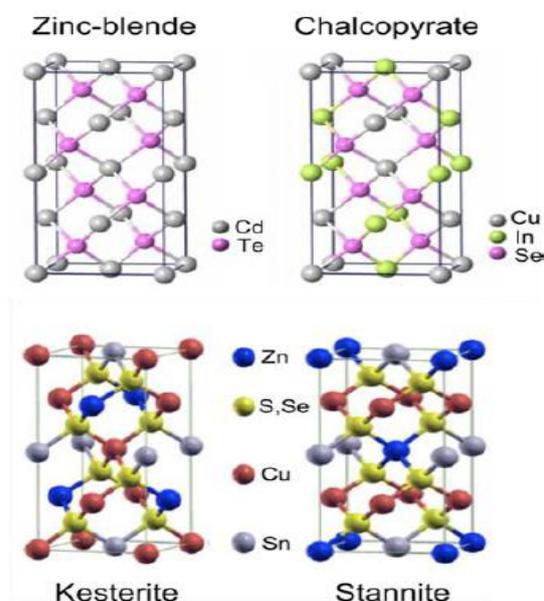
**Figure I-6.** Diagramme de phase ternaire définissant les étiquettes de composition utilisée [29].

Mis à part la petite région de matériau monophasé, nous pouvons utilement définir six régions, représentées sur la figure I-6, comme «pauvres en Cu », "riche en Cu", "pauvres en Sn», etc.

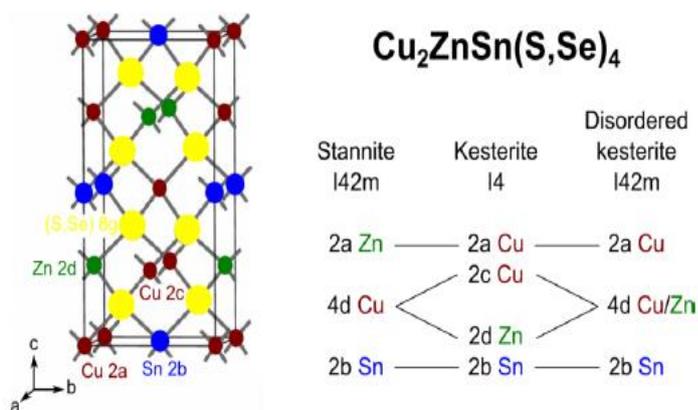
Une propriété de matériel CZTSe est le changement possible de son composition stœchiométrique conduisant notamment à des composés pauvres en Cu. Ce dernier phénomène provient de l'inclinaison du cristal d'hébergement pour stabiliser les postes vacants de cuivre, dans lequel l'équilibre de charge est généralement assuré par des substitutions appropriées sur les sites cationiques.

Le composé CZTSe cristallise dans une structure qui peut être kesterite (groupe d'espace  $I\bar{4}$ ) [26-28], stannite (groupe d'espace  $I\bar{4}\bar{2}m$ ) [27]. La structure stannite diffère de celle de la kesterite par la séquence d'empilement des couches cations long de l'axe c, à savoir (... - [ZnSn]-[Cu<sub>2</sub>]-[ZnSn] -[Cu<sub>2</sub>]- ...) pour stannite par rapport à (... -[CuSn]-[CuZn]-[CuSn]-[CuZn]-...) pour kesterite. Dans le cas de kesterite, il est également possible d'avoir une soi-disant "kesterite désordonnée" (groupe d'espace  $I\bar{4}\bar{2}m$ , comme stannite) dans lequel une distribution aléatoire sur place de Cu et de Zn (50/50) se produit dans la couche Cu/Zn conduisant à une symétrie plus élevé [30]. Lafond et al. Rapportent que les modèles kesterite désordonnée et kesterite sont encore à débattre, car ils sont très semblables (figure I-5) et presque indiscernables [31]. Les seules différences Lessive dans la division pour des raisons de symétrie la position 4d dans des positions de 2c et 2d (notation Wyckoff) allant du groupe d'espace  $I\bar{4}\bar{2}m$  au groupe de l'espace  $I\bar{4}$ , et un léger changement dans la position chalcogènes

anions. Il a été rapporté qu'il est possible d'avoir la structure kesterite et stannite dans le matériau à la fois en raison d'une différence d'énergie faible ( $\sim 3$  meV par atome) dans lequel les cations (Cu, Zn, Sn) sont fixes, et les anions (S, Se) sont répartis au hasard [32-33]. Cette différence d'énergie pourrait subir également une variation de la bande interdite du matériau de 0,15 eV entre kesterite (valeur plus faible) et stannite (valeur supérieure) [33]. Des détails sur les différentes structures cristallines sont présentés sur la figure (I-7). La phase kesterite est la plus susceptible de se former (plus stable) pour le matériau CZTSe (figure I-8).



**Figure I-7.** Représentation de la structure cristalline des composés binaires, ternaires et quaternaires.



**Figure I-8.** Relation entre les positions cristallographiques de cations dans les structures stannite, kesterite et kesterite désordonnée.

d) Le CZTSe et les phases secondaires

Comparé au composé chalcopyrite ternaire CIGS, il est plus difficile d'obtenir un matériau à une seule phase pour les composés quaternaires tels que CZTSSe. Diverses études par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X montrent qu'il est très difficile à réaliser un matériau CZTSSe homogène sans phases secondaires [39-40]. Selon la concentration de Cu, Zn, Sn, et la technique de la croissance employé le type et la quantité des phases mineures en composés CZTSSe peut varier [39-42]. Diverses études sur ce sujet ont été rapportés dans la littérature en utilisant différentes méthodes de calcul : le point commun est que, CZTS monophasés et CZTSe n'existent que dans une très petite région du diagramme de phase [35, 36-38]. La figure (I-9) montre, dans le cas de CZTS pure, une tranche (en noir) dans un plan donné riche en Cu, pour lequel le CZTS est stable: en dehors de cette zone, il y aura l'existence simultanée de CZTS avec l'un des autres phases comme ZnS, CuS, SnS,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (CTS) [33, 44-45]; ceci est valable aussi pour le sélénite pur ZnSe, CuSe, SnSe,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (CTSe) [40, 46-47].

D'autre part, il est rapporté que les cellules solaires les plus performantes de CZTSSe sont faites avec un absorbeur riche en Zn ; le contrôle de la teneur en Zn dans les alliages CZTSSe est très important : des échantillons pauvres en Zn mènent à la formation de CT(S, Se), alors que ceux riches en Zn conduisent à des composés du type Zn (S, Se), qui est congruente avec la ligne étroite dans la région de Zn de la figure (I-9).

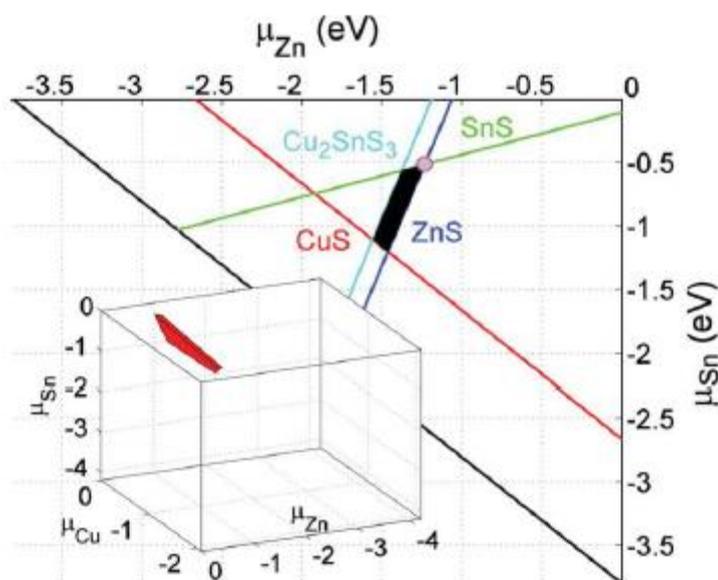


Figure I-9. Schéma de la stabilité chimique et le potentiel de CZTSe pures [43].

### I.5.3. Diagramme de phase du système quaternaire

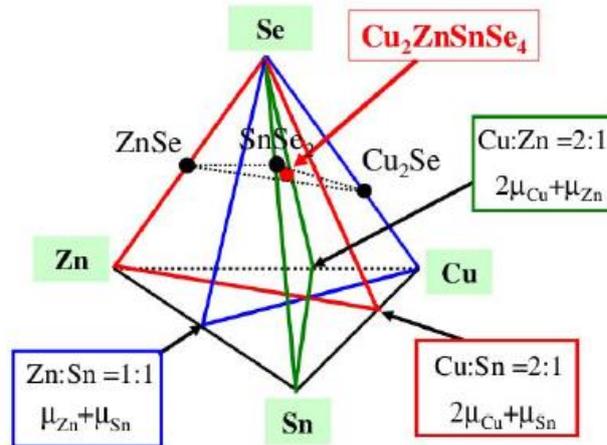
Nous avons vu que c'est la structure quaternaire ordonnée, CZTSe (ou, CZTS ayant le soufre comme l'anion), notamment dans la phase KS, qui est le plus prometteuse pour l'usage en PV. Ayant trois espèces de cations qui occupent les sites du réseau "prototype" zincblende, on peut imaginer que la structure de cible n'est pas un seul point sur le diagramme de phases Cu-Zn-Sn-Se, mais occupe la-dedans une certaine région ou petites déviations de la stœchiométrie 2:1:1:4 des quatre composés, en préservant la structure cristalline de KS, sont tolères. La région CZTSe-KS est bornée par des autres phases (binaires et ternaires). La composition résultante dépend des conditions de la synthèse, exprimée par les potentiels chimiques des quatre composés. Les détails du diagramme de phases ont été précisés dans quelques publications récentes.

La figure (I-10) montre le diagramme de phase du système quaternaire Cu-Zn-Sn-Se extrait de Maeda *et al.* [48]. Les auteurs ont indiqué que les potentiels chimiques des éléments constitutifs, à savoir,  $\mu_{Cu}$ ,  $\mu_{Zn}$ ,  $\mu_{Sn}$  et  $\mu_{Se}$ , peuvent changer indépendamment, selon les conditions de la synthèse. Les sections bi-dimensionnelles (chacune exprimée sur le champ de 3 composés limitants) du diagramme de phase globale (à trois dimensions) sont montrées dans la figure (I-11) Ces deux figures représentent les diagrammes de phase de deux systèmes pseudoternaires.

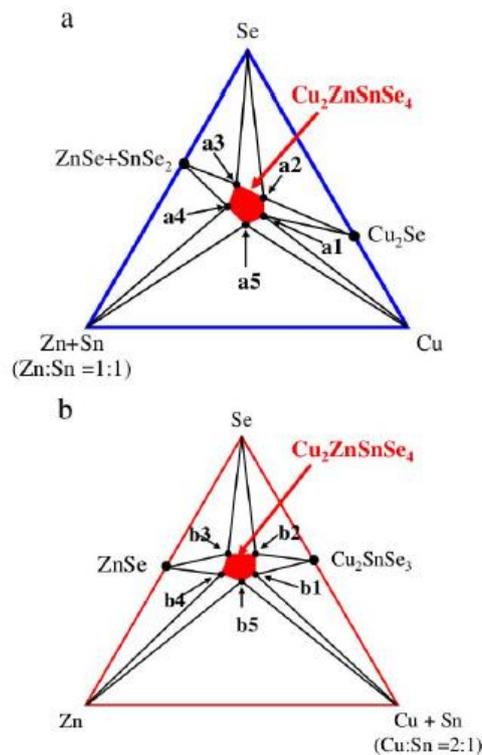
La structure CZTSe au centre de ces diagrammes est entourée par points d'équilibre avec les composants purs et phases secondaires, comme souligné par Maeda et al. [48]. Par exemple, au point a1 dans la figure (I-11.a), CZTSe est en équilibre avec  $Cu_2Se$  et le Cu métallique. Au point a3, CZTSe est en équilibre avec  $(ZnSe + SnSe_2)$  et Se. Les points a1, a2 et a5 correspondent aux conditions riches en Cu, et les points a3 et a4- aux conditions pauvres en Cu. Les cinq points dans la figure (I-11.b) correspondent aux régions à deux phases telles que les phases secondaires ZnSe et  $Cu_2SnSe_3$ ; les points b3 et b4 correspondent aux conditions pauvres en Cu et riches en Zn. En effet, la région "pauvre en Zn" contient plusieurs phases secondaires liées (Cu-Sn-S).

A cause de la similarité en terme de composition chimique et la maille cristalline (toutes les phases étant dérivés de la structure zinc-blende) dans la diversité des phases secondaires, on constate difficultés en distinguer ces phases-là par moyens de diffraction des rayons X [49,50]. Un autre moyen de distinguer les structures quaternaires CZTSe (ou CZTS) de leurs phases secondaires est la spectroscopie Raman, qui détecte les modes de vibration

caractéristiques pour chaque matériau, sensibles aux constantes de force et alors des détails des interactions inter-atomiques.



**Figure I-10.** Diagramme de phase dans le système quaternaire Cu-Sn-Zn-Se d’après Maeda *et al* [48].



**Figure I-11.** Diagrammes de phase des systèmes quasi-ternaires Cu-“ZnSn”-Se (a) et “Cu<sub>2</sub>Sn”-Zn-Se (b), d’après [48]. Les points a1, a2 et a5 correspondent à des conditions riches en Cu, a3 et a4 – aux conditions pauvres en Cu, b3 et b4– aux conditions pauvres en Cu et riche en Zn.

### I.5.4. méthodes de synthèse

Les méthodes physiques sont en général utilisées en recherche scientifique, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement (vitesse de dépôt plus grande). La structure des films déposés peut être mono ou multicouches avec des épaisseurs pouvant varier d'un plan atomique (quelques Angstrom) à plusieurs centaines de micromètres. Leurs propriétés physiques (électriques, magnétiques, optiques, ...) dépendent de leur microstructure qui est étroitement liée à la méthode de dépôt. Nous citons dans ce qui suit quelques techniques permettant l'élaboration des couches minces métalliques

#### a) Dépôt physique en phase vapeur (PVD) :

Le développement de la technologie de vide a progressé considérablement pendant les trois dernières décennies et cela a permis le développement des techniques de dépôt sous vide, dont les plus utilisées sont :

- Pulvérisation cathodique (sputtering)
- Dépôt par évaporation sous ultra-vide
- Epitaxie par jet moléculaire (MBE)
- Dépôt par laser pulsé

Les méthodes physiques présentent l'avantage de pouvoir déposer des matériaux à des vitesses très faibles, favorisant ainsi l'épitaxie. Elles permettent en outre de travailler à des températures plus basses que les méthodes CVD. Certaines de ces méthodes, le dépôt par évaporation sous vide notamment, ne permettent cependant pas de déposer tout type de matériau. Quoiqu'il en soit, ces méthodes de fabrication, CVD ou PVD, sont difficiles à mettre en place, car elles nécessitent des conditions de vide poussé. Ce sont des méthodes demeurant très onéreuses. Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur, par exemple les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution [51].

**a)-1. Pulvérisation cathodique :** Le principe de base de la pulvérisation cathodique est de bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode. Une tension de quelques kV appliquée entre l'anode et la cathode entraîne une décharge auto-entretenu si la pression de gaz est suffisante (10 à 500 mTorr). La caractéristique la plus intéressante de ce procédé de dépôt est son universalité. En effet, comme le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique, on peut déposer pratiquement tous les matériaux inorganiques [52]. L'inconvénient de cette technique est lié à l'utilisation de cibles sous forme de plaques, très coûteuses, qui s'usent de manière très localisée (à l'endroit où se trouve l'aimant), ce qui entraîne un " gaspillage " d'une grande partie du matériau cible [53].

**a)-2. Evaporation thermique :** L'évaporation est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau (figure I-15). Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source [54]. Les couches peuvent être contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. En revanche, les inconvénients que présente cette technique sont l'élaboration de film souvent sous-stœchiométriques, une faible adhésion des couches et la nécessité d'une densité de puissance assez importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé.

**a)-3. L'Epitaxie par Jets Moléculaires :** L'EJM est une technique qui permet de réaliser des dépôts monocristallins. Le principe des dépôts est très simple : il suffit d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet joule (fil résistif), par rayonnement (cellule de Knudsen) ou par bombardement électronique (canon à électrons). En outre, sous vides très poussés UHV (Ultra- High Vacuum), le libre parcours moyen parcouru par un atome est très grand (de l'ordre de  $10^6$  m à  $10^{10}$  torr !), ce qui implique que les flux d'atomes évaporés sont directionnels, les atomes se déplaçant en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat. C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques [55].

**a)-4. Ablation laser (Pulsed Laser Deposition : PLD)** Cette technique consiste à bombarder une cible solide (constituée du matériau à déposer) par des impulsions lumineuses intenses générées par un laser, généralement dans le domaine de l'ultraviolet (380-10nm). Un faisceau laser impulsionnel (de l'ordre de la ns) est focalisé sur une cible massive, placée dans une enceinte ultravide. Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible, et peut être collectée sur un substrat placé en vis à vis.

**b) Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :**

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte où sont placés les substrats [56]. La réaction chimique des composés à la surface génère le produit solide. Cette réaction chimique demande un apport de chaleur du substrat réalisé : soit par effet joule, induction, radiation thermique, ou laser.

**c) Pulvérisation chimique réactive (spray)**

A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt des couches, la technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). Elle offre une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe quelle composition. La technique de spray n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux et pour la production de poudre. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique souple. Enfin, la méthode spray a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre [57] et dans la production de pile solaire [58].

**d) Sol-gel**

Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (« le sol ») polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes (« le gel »). Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Le procédé

sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films, avec des performances optiques élevées [59].

### **I.6. Etat de l'art**

Les chalcopyrites en couches minces et en particulier les composés à base d'éléments abondants tels que Cu, Zn et Sn ont renforcé leur position dans photovoltaïque [60]. Des cellules solaires fabriquées à base de couches minces de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  ont donné un rendement record de 9,66% [61], confirmant un rapport coût-efficacité très prometteur dans la futur du photovoltaïque. Le premier dispositif de couche mince CZTSe développé par évaporation a montré un rendement de 2% [62]. Les couches minces  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) ont été formées aussi par ablation au laser pulsé [63], sélénisation d'un alliage déposé par pulvérisation cathodique RF [64] ou par déposition successive de binaires métallique et sélénisation sous vide [65], ainsi que par synthèse en milieu fondu [66].

En 2010, M.Ganchev *et al.* [67] ont formés des couches minces  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  par sélénisation d'alliage binaire obtenu en présence de l'hydroquinone comme antioxydant. Les composés ainsi formés en couches minces avaient un gap ( $E_g$ ) avoisinant 1,31 eV.

En 2011, Zhesheng Chen *et al.* [68] ont préparé des couches minces de CZTSe sur substrat en Mo par codéposition de précurseurs de Cu-Zn-Sn suivis du recuit en phase vapeur de sélénium à une température de substrat de 550 C°.

En 2012, Ji Li *et al.* [69] ont fabriqué avec succès la cellule solaire Al / ZnO: Al / ZnO / CdS / CZTSe / Mo / SLG à base de CZTSe en couche mince obtenue par électrodéposition. La couche absorbante CZTSe était un semi-conducteur de type p et une concentration de porteurs de  $7,1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ .

En 2013, Y. Zhang *et al.* [70] ont préparé des couches minces CZTSe sur des substrats en verre revêtus de Mo par sélénisation de des précurseurs Cu-Zn-Sn co-électrodéposés en milieu contenant  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  /  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ . Deux processus de recuit, recuit thermique rapide (RTA) et recuit de four classique (CFA), ont été réalisées pour la selenisation des précurseurs à 500°C. Il se trouve que le processus RTA est favorable à la formation des absorbeurs CZTSe monophasés à gros grains et l'énergie de la bande interdite d'un film CZTSe est 0,98 eV. Le coefficient d'absorption optique est de l'ordre de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  dans le domaine visible. Le

rendement le plus élevé jusqu'à présent est de 4,5% pour une cellule solaire CZTSe a été atteint par co-électrodéposition.

Dans la même période, W. Septina *et al.*[71] ont synthétisés par électrodéposition en une seule étape une couche mince microcristalline  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  ayant une structure kesterite à partir d'un électrolyte acide contenant les espèces du Cu (II), Zn (II), Sn (IV), et Se (IV). Des études mécanistiques ont suggéré que CZTSe a été formé par des réactions entre les séléniures binaires correspondant,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{ZnSe}$  et  $\text{SnSe}_2$ . Après sulfuration du film ainsi déposé, ils ont synthétisé une phase unique CZTSSe de type p lorsque la température dépassait  $500\text{ C}^\circ$ .

En 2015, S. Delbos *et al.* [72] ont utilisé pour la synthèse du  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , un bain chimique pour introduire le sélénium nécessaire pour la sélénsation d'un alliage ternaire Cu-Zn-Sn obtenu par pulvérisation. Ils ont conclu que les précurseurs métalliques stœchiométriques ont permis la formation du CZTSe en un temps de traitement thermique relativement court, comparé aux alliages riches en cuivre.

### **I.7. Problématique de l'étude**

Les ressources énergétiques alternatives au charbon, au pétrole et à l'énergie nucléaire font l'objet de programmes de recherche de grande envergure dédiés à la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique et constituent un enjeu majeur pour répondre à la demande croissante en énergie à travers le monde. Les cellules traditionnelles sont produites à base de silicium, un matériau dont l'extraction est très coûteuse. La filière des couches minces à base CIGS et CdTe est confronté à la cherté et à la toxicité de ses composants. Pour y remédier, les recherches sur l'utilisation de matériaux peu coûteux, stables et faciles à développer se sont intensifiées durant les deux dernières décennies.

Le composé CZTSe est un nouveau type de matériaux absorbants dont les constituants sont abondants dans l'écorce terrestre par rapport aux couches minces de CIGS. Ce semi-conducteur peut être obtenu par remplacement de la moitié des atomes d'indium dans la chalcopyrite  $\text{CuInSe}_2$  avec du zinc, et par le remplacement de l'autre moitié avec de l'étain, ce qui est préférable pour la réalisation d'une cellule solaire à faible coût. Ce matériau, noté CZTSe pour Cuivre Zinc Étain Sélénium, est très prometteur et a déjà montré des rendements de l'ordre de 10 %.

La synthèse des composés semi-conducteur de type chalcopyrite (CIGSe) ou kesterite (CZTSe) est actuellement réalisée par voie physique ; technique très couteuse et nécessite de gros moyens matériels (produits cible ultra purs, évaporation sous vide..Etc.).

Dans le présent travail, nous nous sommes fixés pour objectif, la synthèse du matériau  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  par voie électrochimique en empruntant deux schémas différents : soient de déposer les quatre constituants en une seule étape ou de préparer un alliage métallique ternaire  $\text{CuZnSn}$  qui servira de précurseur pour la fabrication du produit final.

### **I.8. Synthèse du CZTSe par voie électrochimique (EC)**

Comme alternative aux techniques de préparation sous vide, il existe d'autres procédés nettement moins coûteux qui permettent d'obtenir de très bons résultats. L'électrodéposition est l'un de ces procédés. L'électrodéposition a pour avantages d'être économique, de posséder une gamme de synthèse importante et de permettre l'utilisation de nombreux types de substrats (tailles et formes). C'est ce mode d'élaboration que nous avons retenu pour réaliser les dépôts des couches minces d'alliage  $\text{CuZnSnSe}$ .

#### **I.8.1. Principe de la déposition électrochimique**

Comme pour les dépôts plans, différents modes de synthèses électrochimiques sont envisageables : modes intentiostatique et potentiostatique en configuration continue ou pulsée. De manière courante, le mode potentiostatique est le plus usité pour la synthèse des alliages. L'électrolyte est généralement une solution aqueuse qui contient des ions mobiles, donc elle peut conduire un courant électrique. L'électrode est une surface conductrice en contact avec l'électrolyte. Electrodéposition est un sujet de l'électrochimie qui étudie des réactions sous forme d'un électrolyte à un solide, où  $M$  est un métal.

Lorsque l'on plonge une électrode composée d'un métal  $M$  dans une solution électrolytique contenant un de ses sels  $M^{n+}$ , il se produit à l'interface électrode-électrolyte un échange électronique traduisant un équilibre entre le métal et l'ion métallique :



La réduction de l'ion  $M^{n+}$  et l'oxydation de l'atome métallique  $M$  se produisent simultanément. L'équation (I-1) est associée un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst, à savoir :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (I-2)$$

- $E_0$  : le potentiel standard du couple ox/red (V),
- $R$  : la constante des gaz parfaits ( $8.314 J.K^{-1}.mol^{-1}$ ),
- $T$  : la température à laquelle s'effectue la réaction (K),
- $n$  : le nombre d'électrons mis en jeu,
- $F$  : la constante de Faraday ( $96485,338 C / mole d'électrons$ ),
- $a$  : l'activité du réactif ou du produit ( $a = \gamma \cdot concentration [mol.L^{-1}]$ , où  $\gamma$  n'est que très rarement égal à un. On confond cependant très souvent activité et concentration).

Lorsque l'on soumet l'électrode métallique à un potentiel  $E_I$  différent du potentiel  $E_{eq}$ , on favorise la réaction (I-1) soit dans le sens 1 de la réduction, soit dans le sens 2 de l'oxydation. En particulier, lorsque le potentiel appliqué est inférieur à  $E_{eq}$ , il y a réduction de l'ion métallique en solution et dépôt du métal sur l'électrode. La différence de potentiel entre le potentiel de l'électrode et le potentiel d'équilibre est appelée la surtension. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$\eta = E_I - E_{eq} - IR_s \quad (I-3)$$

où

- $E_I$  : le potentiel appliqué (V),  $E$
- $R_s$ : la résistance de solution ( $\Omega$ ),  $s R$
- $I$  : le courant d'électrolyse, considéré négatif par convention dans le cas d'une Réduction (A).

Le terme  $IR_s$  représente le terme de chute ohmique. La résistance de solution est propre à l'électrolyte et aux positions relatives des électrodes (travail-référence).

### I.8.2. Mécanismes d'électrodéposition

Dès lors que l'on modifie l'équilibre établi par la relation (I-1) dans le sens 1, soit en polarisant l'électrode soit en appliquant un courant d'électrolyse, les ions métalliques sont réduits et le métal se dépose sur la cathode. Ce processus, appelé électrocristallisation, se déroule en trois étapes : transfert de masse, transfert de charge et cristallisation.

#### a) Transfert de masse

Lors de la formation du dépôt métallique, les ions présents dans la solution se déplacent : c'est le transfert de masse. La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes qui coexistent :

- *La migration* : les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.
- *La diffusion* : les ions se meuvent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive, à la cathode.
- *La convection* : elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique...

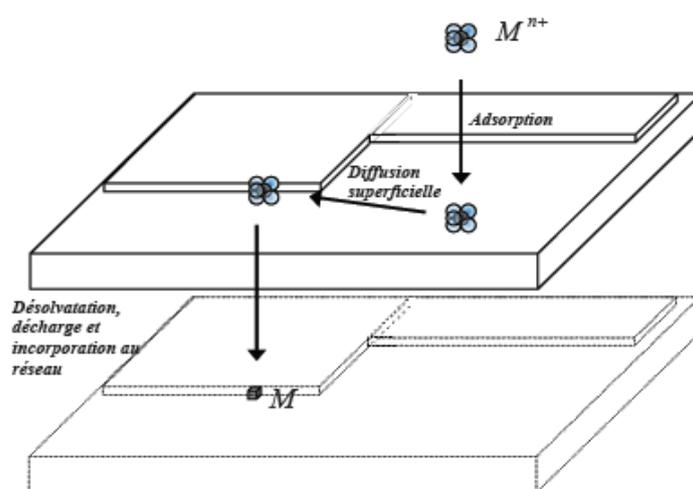
#### b) Transfert de charge

Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. Les ions se situant dans la double couche (zone très proche de l'électrode) subissent des interactions de type Van Der Waals (longue portée) conduisant à une physisorption ou bien des interactions de plus courte portée menant à une chimisorption. Ces ions, solvates, situés proches de l'interface électrode-électrolyte sont alors adsorbés. On parle d'adions. Une polémique demeure cependant quant aux différentes étapes que vont subir ces adions jusqu'à leur incorporation au réseau cristallin. La théorie majoritairement retenue est celle de Bockris [73,74]. Il explique que les adions migrent par diffusion superficielle vers une imperfection du réseau cristallin afin d'y être incorporés. C'est seulement après avoir atteint ces sites cristallins que les adions se désolvatent et se déchargent. Ils sont ensuite incorporés au réseau cristallin. Les partisans de la méthode de Bockris estiment ainsi la mobilité de l'adion supérieure à celle de l'adatome. Une autre théorie considère que la désolvatation et la décharge des

adions ont lieu avant la diffusion superficielle. La figure (I-12) résume les différentes étapes du transfert de charge suivant le modèle de Bockris.

### c) Cristallisation

Le développement du réseau cristallin à partir des adions dépend maintenant 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. A part les trois étapes d'un processus d'électrodéposition détaillées ci-dessus, 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...) [75].



**Figure I-12.** Illustration des différentes étapes du transfert de charge.

### I.8.3. La nucléation et croissance électrochimique

#### I.8.3.1. Modes de croissance

La nucléation et la croissance est le stade le plus important dans le processus de l'électrodéposition des métaux. Cependant la compétition entre la croissance et la nucléation détermine la granulométrie du métal déposé. L'apparence générale et la structure du dépôt est déterminée par la forme de croissance du cristal [76]. Le premier stade de la formation d'une nouvelle phase sur un substrat différent est admis généralement par le processus de nucléation et croissance tridimensionnelle (3D) et généralement par les réactions d'adsorption et la formation des systèmes à faible dimensionnalité : localisée préférentiellement à des surfaces inhomogènes des substrats [77]. Ainsi, les modes de croissance ont été divisés en trois catégories :

**a) Mode de croissance 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve) ou couche par couche.**

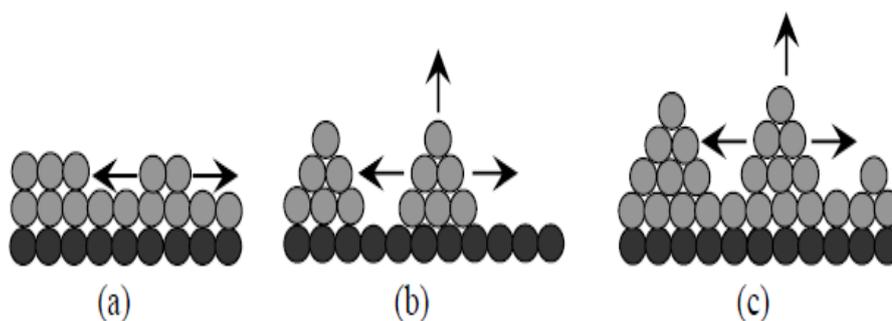
Dans ce mode de croissance, le dépôt s'étalera sur toute la surface du substrat, chaque couche est entièrement complétée avant que la couche suivante commence à se former. Cette croissance 2D a lieu lorsque l'énergie d'adsorption du métal sur le substrat est supérieure à l'énergie de cohésion du métal [78]. Ce type de croissance se rencontre généralement dans le cas où le métal et le substrat sont de même nature chimique, figure-I.13 (a).

**b) Mode de croissance 3D (mécanisme de Volmer-Weber)**

Dans ce cas, le dépôt ne s'étalera pas sur toute la surface du substrat et une croissance tridimensionnelle se développera. La couverture complète de la surface du substrat nécessite le dépôt de plusieurs plans atomiques. Ceci a lieu lorsque l'énergie de surface (d'adsorption) des atomes métalliques sur le substrat inférieure à l'énergie de surface (de cohésion) du métal. Ce mode de croissance peut être exploité pour réaliser des nanostructures, figure-I.13 (b).

**c) Mode de croissance 2D suivie d'une croissance 3D (mécanisme de Stranski-Krastanov)**

Dans ce cas, le premier plan atomique recouvre la surface du substrat selon un processus 2D, la croissance des couches suivante se poursuit sous forme d'ilots [78] figure I-13 (c).



**Figure-I. 13.** Modes de croissance, (a) 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve), (b) 3D (mécanisme de Volmer-Weber) et (c) 2D suivi par 3D (mécanisme de Stranski- Krastanov)

### I.8.3.2. Le modèle de Scharifker-Hills

Scharifker et Hills [79,80] proposent un modèle plus général dans lequel les phénomènes de recouvrement et le caractère tridimensionnel de la nucléation ont été pris en considération, ce modèle traite bien le problème de croissance des germes en 3D. Selon ce modèle, la loi de vitesse de la croissance tridimensionnelle (3D) durant la déposition électrochimique dépend du mécanisme de nucléation et de croissance. Les modèles pour la déposition électrochimique sur un substrat admettent que la nucléation se produit à la surface dans certains sites spécifiques et le mécanisme de nucléation est généralement décrit par deux types : nucléation instantanée et nucléation progressive.

#### a) Nucléation instantanée

Lorsque la vitesse de nucléation est grande, tous les sites actifs de nucléation de la surface sont remplis dès les premiers stades de dépôt : on parle alors de nucléation instantanée. Pour une nucléation instantanée suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) limitée par la diffusion,  $i(t)$  est donnée par la relation :

$$i(t) = \frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left\{ 1 - \exp \left[ -N_0 \pi Dt \left( \frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (I-4)$$

L'équation I.4, normalisée au courant maximal  $i_{\max}$  et au temps  $t_{\max}$

$$\left( \frac{i}{i_{\max}} \right)^2 = 1.9542 \left( \frac{t_{\max}}{t} \right) \left[ 1 - \exp \left( -1.2564 \frac{t}{t_{\max}} \right) \right]^2 \quad (I-5)$$

Cependant, le coefficient de diffusion d'ion métallique  $D$ , peut être obtenu par le produit  $i_{max}^2 t_{max}$  par  $t_{max}$  :

$$D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.1629(nFc)^2} \quad (I-6)$$

La densité de nucléation  $N_0$  est déterminée directement à partir des valeurs de  $i_{max}$  et  $t_{max}$  par l'utilisation de la relation suivante :

$$N_0 = 0.065 \left( \frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{-1/2} \left( \frac{nFc}{i_{max} t_{max}} \right)^2 \quad (I-7)$$

### **b) Nucléation progressive**

Lorsque la vitesse de nucléation est faible, les germes se développent sur les sites de la surface en fonction du temps ; la nucléation est dite progressive. La densité du courant  $i(t)$  pour une nucléation progressive suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) limitée par la diffusion, est donnée par l'expression :

$$i(t) = \frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left\{ 1 - \exp \left[ -\frac{2}{3} AN_0 \pi Dt^2 \left( \frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (I-8)$$

L'équation I.8, normalisée au courant maximal  $i_{max}$  et au temps  $t_{max}$ :

$$\left( \frac{i}{i_{max}} \right)^2 = 1.2254 \left( \frac{t_{max}}{t} \right) \left[ 1 - \exp \left( -2.3367 \frac{t^2}{t_{max}^2} \right) \right]^2 \quad (I-9)$$

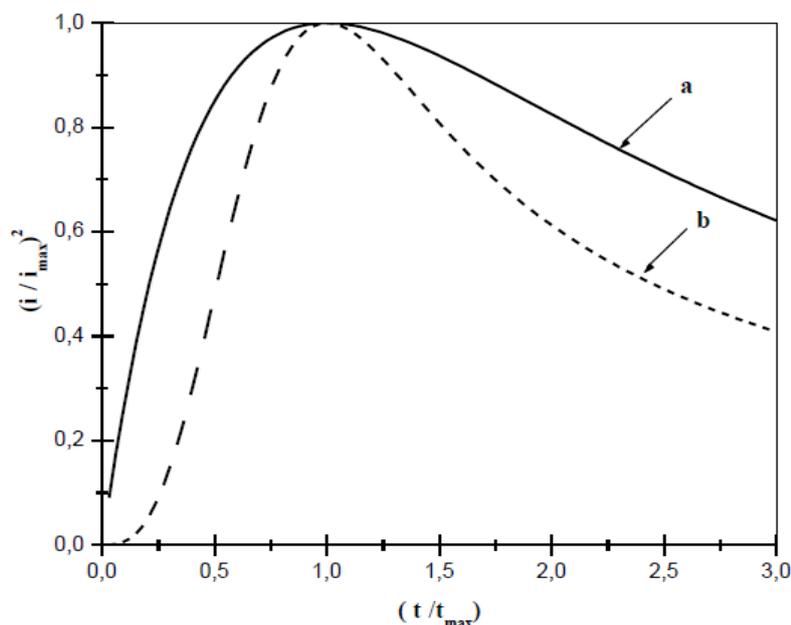
Et le coefficient de diffusion d'ion métallique  $D$ , peut être obtenu par la relation :

$$D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.2598(nFc)^2} \quad (I-10)$$

La vitesse de nucléation  $AN_0$  peut être obtenue à partir de la relation suivante :

$$AN_0 = 0.02898 \left( \frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{-1/2} \frac{(nFc)^2}{i_{max}^2 t_{max}^3} \quad (I-11)$$

Le mécanisme de nucléation est vérifié par la confrontation des résultats expérimentaux obtenus à partir des données chronoampérométriques et le tracé des grandeurs sans dimensions  $(i/i_{\max})^2$  en fonction de  $(t/t_{\max})$  (figure I-14).



**Figure I-14.** Fonctions sans dimension  $(i/i_{\max})^2$  en fonction de  $(t/t_{\max})$  : a) nucléation instantanée (ligne continuée) et b) nucléation progressive (ligne pointillée).

### I.8.4. Electrodeposition de l'alliage CZTSe

L'électrodeposition consiste à déposer une couche sur un substrat conducteur, à partir d'un bain électrolytique contenant les éléments désirés. Le dépôt se fait électrolytiquement soit à courant imposé, soit à potentiel imposé. C'est une méthode peu coûteuse. La possibilité de contrôle apporté par le choix de la valeur du potentiel de dépôt, ainsi que le jeu sur la composition de la solution font espérer que l'on pourra aboutir à la production de couches de bonne qualité. De plus le dépôt se fait à basse température ce qui n'est pas le cas pour les techniques par voie sèche. Enfin, les matériaux précurseurs peuvent être purifiés par électrolyse et des couches uniformes et de grandes surfaces peuvent être obtenues [81].

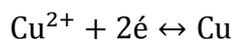
L'électrodeposition est une approche intéressante pour les industriels car elle s'adapte bien aux applications à grande échelle et qui est bien établi dans l'industrie électronique (par exemple, la technologie d'interconnexion de cuivre en microélectronique). Les premiers

travaux sur le dépôt électrolytique de CZTSSe inclus empilés électrolytique Zn / Sn / Cu (Cu sur le fond) des couches qui ont ensuite été sulfuré avec du soufre élémentaire dans un four à tube de quartz (550°C, 2 h, sous atmosphère d'argon), conduisant à une efficacité de conversion de puissance de 0,8% [83]. Les principales limites sur les performances du dispositif dans cette étude ont été données comme la haute résistance série de  $10 \Omega \text{ cm}^2$ , des problèmes avec adhérence de la couche pauvre sur le substrat ont été résolus avec une fine couche de Pd sur la surface Mo, ce qui conduit à des dispositifs avec une efficacité de 0,98% [82]. Un procédé amélioré, employant Zn / Cu / Sn / Cu piles, une électrode à disque tournant (RDE) pour le dépôt de couche métallique d'améliorer l'uniformité à grande échelle. Le problème avec les solutions sans agitation et l'impact sur l'uniformité latérale film a également été débattu [84], avec la suggestion que le RDE a permis une meilleure uniformité dans les couches précurseur et par conséquent dans les films CZTS résultant. En plus le film CZTSe, à gros grains ont été obtenus par électrodéposition en laiton et en bronze binaires (Cu / Zn et Cu / Sn) piles suivie par sélénisation dans des ampoules de quartz à 530-560°C [68].

La technique d'électrodéposition du CuZnSnSe dans notre cas consiste à élaborer ce matériau à partir d'un bain électrolytique contenant les Cu-Zn-Sn-Se sous la forme (CuCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>, SeO<sub>2</sub>). Les cations se déchargent au début de l'électrolyse sur la surface cathodique, lorsque ceux-ci sont assez nombreux, le germe peut alors croître et le cristal se développe suivant des directions privilégiées. Pour plus d'informations sur le concept de base de l'électro dépôt, veuillez voir les travaux de Walsh [85] et Bodea [86].

L'électrodéposition des composants quaternaires est très difficile, à cause du potentiel d'équilibre (de dépôt) de chaque élément. Pour le CuZnSnSe les réactions électrochimiques de déposition individuelles des éléments sont données par les équations de Nernst comme suit [87] :

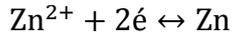
1. Pour le cuivre



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

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

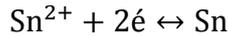
2. Pour le zinc



$$E = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}} \right)$$

$$E = -0.76 + 0.0295 \log (a_{\text{Zn}^{2+}})$$

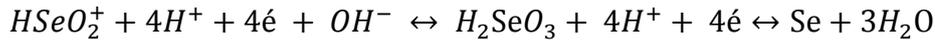
3. Pour l'étain



$$E = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Sn}}} \right)$$

$$E = -0.14 + 0.0295 \log (a_{\text{Sn}^{2+}})$$

4. Pour le sélénium



$$E = E_{\text{Se}}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{a_{\text{HSeO}_2^+}}{a_{\text{Se}}} \right) + 3 \frac{RT}{4F} \ln a_{\text{H}^+}$$

$$E = 0.741 + 0.0148 \log (a_{\text{HSeO}_2^+}) - 0.0444 \text{ pH}$$

Les valeurs 0.337, -0.762, -0.138 et + 0.471 représentent les potentiels standards de réduction de Cu, Zn, Sn et Se respectivement exprimés par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH).  $a_{\text{Cu}^{2+}}$ ,  $a_{\text{Zn}^{2+}}$ ,  $a_{\text{Sn}^{2+}}$  et  $a_{\text{HSeO}_2^+}$  sont les activités des ions dans la solution.  $a_{\text{Cu}}$ ,  $a_{\text{Zn}}$ ,  $a_{\text{Sn}}$  et  $a_{\text{Se}}$  sont les activités des atomes Cu, Zn, Sn et Se dans l'électrodéposition,  $C_{\text{H}^+}$  est la concentration des ions d'hydrogène, et F est la constante de Faraday .

Pour la synthèse du semi-conducteur quaternaire  $\text{Cu}_2\text{ZnSn} (\text{S}, \text{Se})_4$ , trois stratégies de synthèse sont utilisées: le dépôt de multicouches métalliques élémentaires (Cu, Sn, et Zn), binaires ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{SnSe}_2$ , et  $\text{ZnSe}$ ) ou bien en présence de tous les éléments, comme le montre la figure (I-15). Nous pouvons utiliser les méthodes appropriées pour obtenir la qualité souhaitée de la matière. Après le dépôt, habituellement un traitement à haute température sous Ar ou vapeur de soufre (S) ou de sélénium (Se) est nécessaire pour obtenir les matériaux désirés avec une cristallinité élevée [88].

Les réactions possibles qui se produisent pendant la formation de matériau  $\text{Cu}_2\text{ZnSn} (\text{S}, \text{Se})_4$  peuvent être simplifiées comme suit:

- $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cu}$  (I-12)
- $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Sn}$  (I-13)
- $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Zn}$  (I-14)
- $2\text{Cu}^{2+} + \text{Se}^{2-} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Se}$  (I-15)
- $\text{Sn}^{4+} + \text{Se}^{2-} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{SnSe}_2$  (I-16)
- $\text{Zn}^{2+} + \text{Se}^{2-} \leftrightarrow \text{ZnSe}$  (I-17)
- $2\text{Cu}^{2+} + \text{Sn}^{4+} + \text{Zn}^{2+} + 4\text{Se}^{2-} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (I-18)

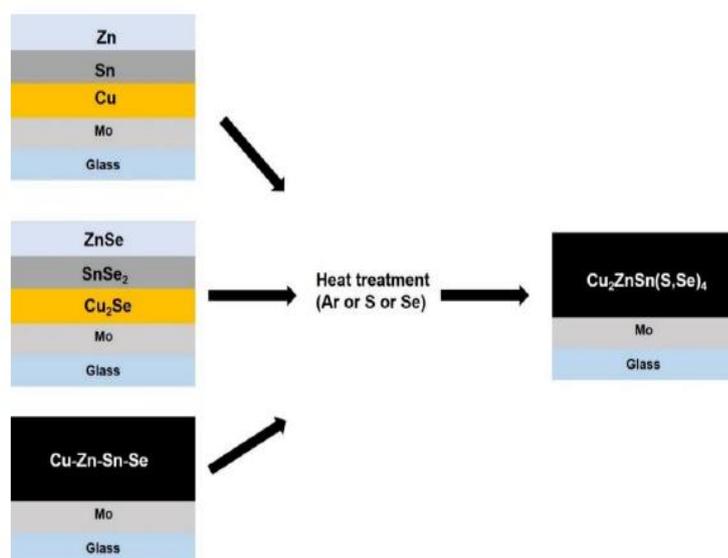
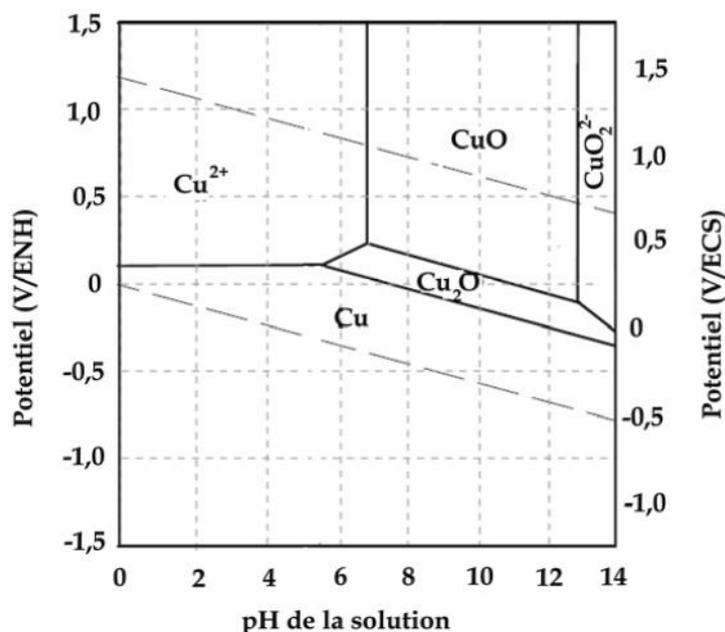


Figure I-15. Diverses approches de synthèse du composé  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S, Se})_4$

Le diagramme de Pourbaix est une courbe de potentiel d'équilibre ( $E_h$ ) entre un métal et ses diverses espèces oxydées en fonction du pH. Comme les diagrammes de potentiel pH sont entièrement dérivées de la thermodynamique, le schéma peut être utilisé pour déterminer quelles espèces est thermodynamiquement plus stable à un potentiel donné ( $E_h$ ) et le pH. Ces diagrammes permettent de distinguer divers domaines correspondant aux différents composés stables du cuivre vis-à-vis de la corrosion : passage en solution du métal, éventuelle passivation (hydroxyde ou oxyde), immunité lorsqu'il est sous forme métallique Cu (0). D'après la figure (I-16), le cuivre ne se corrode pratiquement pas en solution aqueuse peu oxydante, le potentiel d'oxydoréduction du couple  $\text{Cu}/\text{Cu}^+$  étant plus positif que celui du

couple  $H^+/H_2$  dans un large domaine de pH. Le potentiel d'oxydoréduction du couple  $O_2/H_2O$  est plus positif que celui du couple  $Cu/Cu^+$ . La présence d'oxygène dissous augmente donc suffisamment le pouvoir oxydant de l'eau et favorise ainsi la corrosion.



**Figure I-16.** Diagramme de Pourbaix du Cu à 25 °C (d'après [89]).

Les diagrammes de Pourbaix du système Zn-H<sub>2</sub>O (figure I-17) [90] et le système Sn-H<sub>2</sub>O (figure I-18) ont été utilisés pour contrôler le pH de Zn<sup>2+</sup> et Sn<sup>4+</sup> en solution aqueuse. En milieu aqueux, l'étain (VI) sous forme d'hydroxyde de l'étain (Sn (OH)<sub>4</sub>) est stable dans une large gamme de pH (~ 0-13). D'autre part, l'hydroxyde de zinc (Zn (OH)<sub>2</sub>) est stable seulement dans la plage de pH 7-13. Comme on peut l'observer à partir des diagrammes de pourbaix des figures I-17 et I-18, la précipitation d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> (s) ou d'hydroxyde d'étain Sn (OH)<sub>4</sub> commence à un pH très bas, tout en ZnO (s) ou de la forme hydroxyde Zn (OH)<sub>2</sub> nécessite un pH beaucoup plus élevé à précipiter dans une solution aqueuse.

Ceci suggère que, lors de l'augmentation progressive du pH d'un (Zn<sup>2+</sup> (aq) + Sn<sup>4+</sup> (aq)) mélange de l'acide, il serait précipité d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> (s) ou l'hydroxyde d'étain Sn (OH)<sub>4</sub> consommant presque toutes les espèces d'étain, et au moment où le pH est suffisamment élevé pour faire précipiter les ions de zinc, des quantités négligeables de près ions de Sn<sup>4+</sup> (aq) seraient encore être présents dans la solution à contribuer à la formation de phases d'oxydes ternaires. Les équations chimiques sont données les suivantes :

- $\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 4\text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_4(\text{s})$  (I-19)
- $\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{s}) \rightarrow \text{SnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  (I-20)
- $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  (I-21)
- $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightarrow \text{ZnO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  (I-22)

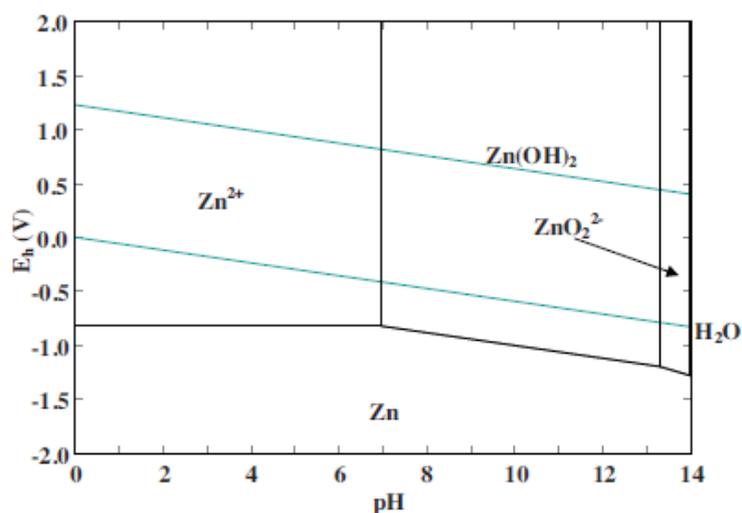


Figure I-17. Diagramme de Pourbaix du système Zn-H<sub>2</sub>O à 25 C°[90].

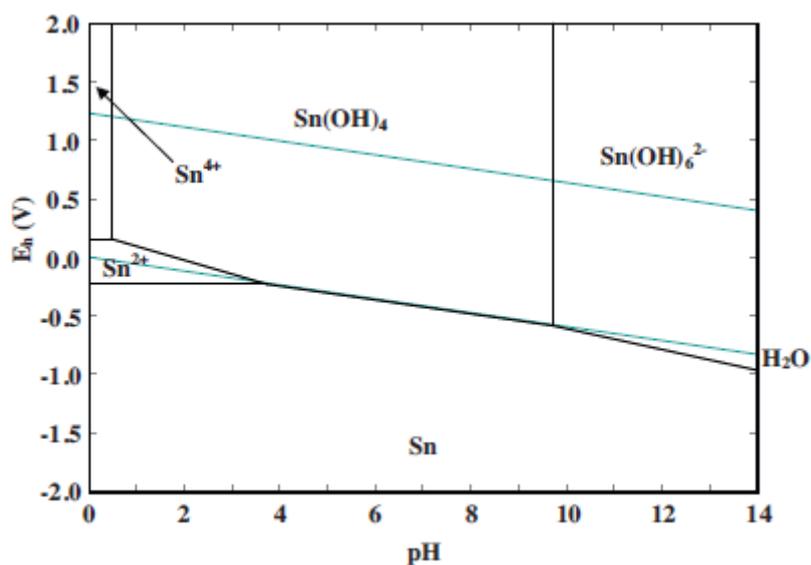
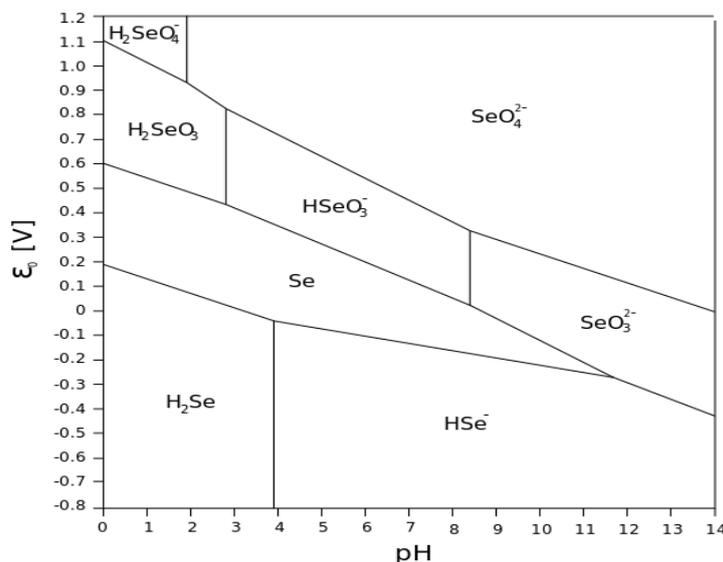


Figure I-18. Diagramme de Pourbaix du système Sn-H<sub>2</sub>O à 25 C°[90].

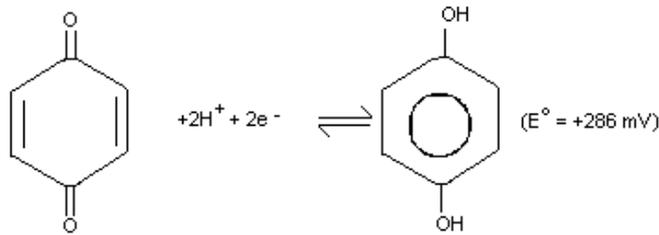
Le sélénium peut exister dans l'environnement sous quatre états d'oxydations différents, séléniate (VI), sélénite (IV), sélénium élémentaire (0) et séléniure (-II). Les formes oxydées,

Se (VI) et Se (IV), présentes sous forme anionique ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSeO}_3^-$  et  $\text{SeO}_3^{2-}$ ), sont solubles en solution, leur réduction conduit à une forme insoluble, le Se(0).



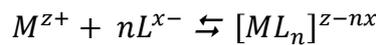
**Figure I-19.** Diagramme de Pourbaix du système Se-H<sub>2</sub>O à 25 °C.

De ce qui précède, on peut conclure que pour la déposition du sélénium, le processus est influence par l'acidité (pH) de la solution et son potentiel pourrait-être abaissé principalement par l'augmentation du pH, qui à son tour peut conduire à la précipitation des ions de zinc sous forme d'hydroxydes. Cela confirme les difficultés rencontrées lors des tentatives de déposer le quaternaire en seule étape. D'autre part, afin de rapprocher les potentiels d'équilibre des quatre éléments Cu, Zn, Sn et Se, il est possible de contrôler la composition de la solution. La diminution de la concentration d'un cation ne change pas suffisamment le potentiel mais peut engendre une polarisation de concentration assez importante. Cependant, l'utilisation d'un électrolyte simple conduit généralement à des dépôts poudreux et mal adhérents au substrat, la chose qui n'est d'ordre pratique pour la plupart des applications. De plus, dans de tels bains, un autre obstacle apparait lors de l'électrodéposition de l'alliage CuZnSn : la présence simultanée des ions Sn(II) et Cu(II) facilite la réduction du Cu(II) en cuivre métallique par les cations Sn(II), ce qui cause l'instabilité de la solution. Pour faire face à cet obstacle, nous avons utilisé de l'hydroquinone (HQ) qui s'oxyde en benzoquinone (Q) en présence des ions Sn(IV) :



Le choix d'un agent complexant adéquat peut déplacer les potentiels thermodynamiques des espèces en présence et stabiliser l'électrolyte en même temps en changeant les potentiels des ions dominants, à savoir Sn(II) et Cu(II). Par conséquent, (i) la réduction des ions de cuivre peut-être inhibée (effet cinétique) ou (ii) le potentiel électrochimique de ces espèces peut-être abaissé (effet thermodynamique) [91].

L'introduction des agents complexant dans le bain de déposition conduit à la formation des complexes :



La constant de stabilité de telle réaction est donnée par :

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

En combinant les équations suscitées, la formule de Nernst pour un métal M devient:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \left[ \frac{(a_{[ML_n]^{z-nx}})}{(a_{L^{x-}})^n} \right] - \frac{RT}{zF} \ln K$$

Cela indique que la formation d'un complexe stable conduit à un potentiel d'équilibre plus bas. D'autre part, au vu de le domaine très restreint de stœchiométrie pour les composés de structure dite kesterite [92], une étape de sélénisation ou sulfurisation sera indispensable.

Pour la synthèse du composé  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , nous allons utiliser deux procédés : l'un se fait en une seule étape en utilisant l'hydroquinone comme anti- oxydant. Le second englobe la préparation du ternaire CZT en milieu complexé au citrate (un produit peu couteux et non-polluant) sur lequel une couche mince de sélénium est déposée suivi d'un traitement thermique sous vide.

### Références bibliographiques

- [01] <http://environnement.doctissimo.fr/economiser-1energie/energiesrenouvelables/solaire-solution-d-avenir-.html>.
- [02] A. Bouraiou, Thèse de doctorat, « Elaboration et Caractérisation des Couches Mince CuInSe<sub>2</sub> par Electrodeposition. », Université MENTOURI, Constantine (2009).
- [03] Ed. Becquerel, C.R. Acad .Sci., 9 (1839) 561.
- [04] M.M.Chapin, C.S.Fuller, G.L.Pearson, J.Appl. Phys., 25 (1954) 676.
- [05] M.A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, F. Hasoon, R. Noufi, Thin Solid Films 361 (2000) 353.
- [06] Science Université de Nantes. [En ligne]. [Consulté le 15 Mai 2009] .Disponible sur : [http:// www. Sciences.univ-nantes.fr/physique/recherche/lamp/fr/photop/part3.pdf](http://www.Sciences.univ-nantes.fr/physique/recherche/lamp/fr/photop/part3.pdf)
- [07] University of New South Wales <http://www.pv.unsw.edu.au/Research/3gp.asp>.
- [08] Solar cell efficiency tables (version 27), Martin A. Green, Keith Emery, David L. King, Yoshihiro Hisikawa, Wilhelm Warta, University of New South Wales, Dec. 2005.
- [09] Liyuan Han; Fukui, A.; Fuke, N.; Koide, N.; Yamanaka, R.; « High Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cell and Module », Photovoltaic Energy Conversion Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Volume 1, May 2006 Page(s):179 – 182.
- [10] Cunningham, D.; Davies, K.; Grammond, L.; Mopas, E.; O'Connor, N.; Rubcich, M.; Sadeghi, M.; Skinner, D.; Trumbly, T.; « Large area Apollo(R) module performance and reliability », Photovoltaic Specialists Conference, 2000. Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE, 15-22 Sept. 2000, Page 1318,
- [11] Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 8, Issue 4, August 2004, Pages 303-334, Vasilis M. Fthenakis.
- [12] Takatsuka, H.; Yamauchi, Y.; Takeuchi, Y.; Fukagawa, M.; Kawamura, K.; Goya, S.;Takano, A.; « The World's Largest High Efficiency Thin Film Silicon Solar Cell Module » ; Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Volume2, May 2006 Page(s):202833.
- [13] Communiqué de presse du NREL, 24 mars 2008, Record Makes Thin-Film Solar Cell Competitive with Silicon Efficiency. [www.nrel.gov/news/press/2008/574.html](http://www.nrel.gov/news/press/2008/574.html).
- [14] F. Abdo, Thèse de Doctorat, Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) à l'INSA de Lyon, France (2007).
- [15] H.Wanga, J.Bell, “Thin film solar cells based on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> absorber”, Faculty of Built Environment and Engineering, Queensland University of Technology, Brisbane QLD 4001, Australia, (2011).

- [16] W. Thumm D. Freitag, L. Ballhorn, A. Behecti, K. Fischer, "Structural configuration and toxicity of chlorinated alkanes", Proc. World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion–1, Hawaii, pp. 262, (1994).
- [17] F. Ynineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", Thèse de magister, université Constantine, (2010).
- [18] <http://www.fruitymag.com/inconv%C3%A9nients-d%27avantages-50178.htm>
- [19] W. Shockley and H.J. Queisser, "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells", J. Appl. Phys. 32, pp. 510–519, (1961).
- [20] Element abundances from <http://periodictable.com/Properties/A/CrustAbundance.html>.
- [21] For all elements except sulfur the price was calculated by averaging prices published in <http://www.metal-pages.com/> and <http://www.metalprices.com/> update to the 31st of January 2015. Sulfur average price in January 2015 published by SunSirs <http://www.sunSirs.com/uk/prodetail-427.html>.
- [22] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, Progress In Photovoltaics: Research and Applications 19 (2011), pp. 894–897.
- [23] W. Ki, H. W. Hillhouse, Adv. Energy Mater, 1(2011), pp. 732–735.
- [24] M.-O. Ruault, O. Kaitasov, R. Triboulet, J. Crestou, M. Gasgnier, Journal of Crystal Growth, 143 (1994), pp. 40-45.
- [25] S. Chen, X. G. Gong, PHYSICAL REVIEW B 79 (2009), pp. 165211.
- [26] A. Walsh, S. Chen, S.-H Wei, X.-G. Gong, Advanced Energy Materials, 2 (2012), pp. 400-409.
- [27] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, S. H. Wei, APPLIED PHYSICS LETTERS 94 (2009), pp. 041903.
- [28] S. Chen, A. Walsh, J. Yang, X. G. Gong, L. Sun, P. X. Yang, J. H. Chu, S. H. Wei, PHYSICAL REVIEW B 83(2011), pp. 125201.
- [29] I.D. Olekseyuk, I.V. Dudchak, L.V. Piskach, Journal of Alloys and Compounds 368 (2004), pp. 135-143.
- [30] M. Y. Valakh, V. M. Dzhagan, I. S. Babichuk, X. Fontane, A. Perez-Rodriguez, S. Schorr, JETP Letters 98 (2013), pp. 255-258
- [31] A. Lafond, L. Choubrac, C. Guillot-Deudon, P. Deniard, S. Jobic, Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie, 638 (2012), pp. 2571-2577.
- [32] K. Muska, M. Kask, M. Altosaar, M. Pilvet, M. Grossberg, O. Volobujeva, Energy Procedia 10 (2011), pp. 203.

- [33] S. Schorr, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (2011), pp. 1482–1488.
- [34] J. J. Scragg, L. Choubrac, A. Lafond, T. Ericson, C. Platzer-Björkman, *Applied Physics Letters*, 104 (2014), pp. 041911.
- [35] E. Zillner, A. Paul, J. Jutimoosik, S. Chandarak, T. Monnor, S. Rujirawat, R. Yimnirun, X. Z. Lin, A. Ennaoui, T. Dittrich, M. Lux-Steiner, *Applied Physics Letters* 102 (2013), pp. 221908.
- [36] S. Chen, L. Wang, X. G. Gong, A. Walsh, S. H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* 101(2012), pp. 223901.
- [37] T. Maeda, S. Nakamura, T. Wada, *Japanese Journal of Applied Physics*, 50 (2011), pp. 04DP07.
- [38] K. Biswas, S. Lany, and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010), pp. 201902.
- [39] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A. F. da Cunha, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011), pp. 7600-7606.
- [40] G. Altamura, L. Grenet, C. Bougerol, E. Robin, D. Kohen, H. Fournier, A. Brioude, S. Perraud, H. Mariette, *Journal of Alloys and Compounds* 588 (2014), pp. 310–315.
- [41] L. Grenet, S. Bernardi, D. Kohen, C. Lepoittevin, S. Noel, N. Karst, A. Brioude, S. Perraud, H. Mariette, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 101 (2012), pp. 11-14.
- [42] M. Ganchev, J. Iljina, L. Kaupmees, T. Raadik, O. Volobujeva, A. Mere, M. Altosaar, J. Raudoja, E. Mellikov, *Thin Solid Films* 519 (2011), pp. 7394–7398.
- [43] Giovanni ALTAMURA, Développement de cellules solaires à base de films minces  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ , Thèse de Doctorat, Université de Grenoble(2014).
- [44] J. C. González, P. A. Fernandes, G. M. Ribeiro, A. Abelenda, E. R. Viana, P. M. P. Salomé, A. F. Da Cunha, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 123 (2014), pp. 58-64.
- [45] P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, A. F. Sartori, J. Malaquias, A. F. Da Cunha, B. Schubert, G. M. Ribeiro, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 115 (2013), pp. 157-165.
- [46] R. Djemour, A. Redinger, M. Mousel, L. Gütay, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, S. Siebentritt, 21 (2013), pp. A695-A703.
- [47] M. Mousel, A. Redinger, R. Djemour, M. Arasimowicz, N. Valle, P. Dale, S. Siebentritt, *Thin Solid Films*, 535 (2013), pp. 83-87.
- [48] Maeda, T., S. Nakamura and T. Wada (2011b). First-principles calculations of vacancy formation in In-free photovoltaic semiconductor  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ . *Thin Solid Films* 519(21), 7513. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.094>. 26, 27.

- [49] Salomé, P., P. Fernandes and A. da Cunha (2009). Morphological and structural characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin films grown by selenization of elemental precursor layers. *Thin Solid Films* 517(7), 2531. URL <http://www.ScienceDirect.com/science/article/pii/S0040609008014168>. 25, 28, 100.
- [50] Weber, A., R. Mainz, T. Unold, S. Schorr et al. (2009). In-situ XRD on formation reactions of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films. *Physica status solidi (c)* 6(5), 1245. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pssc.200881231>. 28.
- [51] Yan-Mei Jiang, "Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur", Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud Centre d'Orsay (1992).
- [52] Isabelle ROCH, Thèse de doctorat : Potentialité d'intégration des alliages à mémoire de forme en film mince dans les microsystèmes (Lille I); 2001.
- [53] S. LIE BUS, Thèse de doctorat (Limoges); 2003.
- [54] L. Tomasini, "Les traitements de surface sous vide", (SOLLAC, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie - CIT Avril 2001.
- [55] Stéphane ANDRIEU, Laboratoire de Physique des Matériaux – UMR7556 CNRS / Université H. Poincaré, BP239, 54506 Vandoeuvre France.
- [56] S.Abed, thèse de magister, Université de Constantine (2005).
- [57] J.M. Mochel, US Patent, 2, 564, 707 (1951).
- [58] J.E. Hill, and R.R. Chamberlin, US Patent 3, 148, 084 (1964).
- [59] J.Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Progress in Solid State Chemistry*, 18 (1988) 259-341.
- [60] H. Katagiri, K. Jimbo, W.S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, A.Takeuchi, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2455–2460.
- [61] T. Todorov, K. Reuter, D. Mitzi, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1.
- [62] T.M. Friedlmeier, H. Dittrich, H.W. Schock, *Inst. Phys. Conference Ser. No. 152*, Proc. 11th ICTMC (Salford) P 345, 1997.
- [63] R.A. Wibowo, E.S. Lee, B. Munir, K.H. Kim, *Phys. Status Solidi A* 204 (2007) 3373.
- [64] R.A.Wibowo,W.S.Kim, E.S. Lee, B.Munir,K.H. Kim, *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 1908.
- [65] O. Volobujeva, J. Raudoja, E. Mellikov, M. Grossberg, S. Bereznev, R. Traksmaa, *J. Phys. Chem. Solids* 70 (2009) 567.
- [66] M. Altosaar, J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, M. Grossberg, J. Krustok, E Mellikov, *Phys. Status Solidi A* 205 (2008) 167.

- [67] M. Ganchev, L. Kaupmees, J. Iliyana, J. Raudoja, O. Volobujeva, H. Dikov, M. Altosaar, E. Mellikov and T. Varema, "Formation of Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin films by selenization of electrodeposited stacked binary alloy layers", *Energy Procedia* 2, pp. 65–70, (2010).
- [68] Zhesheng Chen, Lei Han, Lei Wan, Chunhui Zhang, Haihong Niu, Jinzhang Xu; *Applied Surface Science* 257 (2011) 8490– 8492.
- [69] J. Li, T. Ma, W. Liu, G. Jiang, C. Zhu, The Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin films solar cells synthesized by electrodeposition route, *Applied Surface Science* (2010), doi:10.1016/j.apsusc.2012.03.006.
- [70] YongZheng Zhang , Cheng Liao , Kai Zong , Hao Wang , JingBing Liu, Tao Jiang,JunFeng Han, GuoQiang Liu , Liang Cui, QinYan Ye, Hui Yan, WoonMing Lau ; *Solar Energy* 94 (2013) 1–7.
- [71] Wilman Septina, Shigeru Ikeda, Akio Kyoraiseki, Takashi Harada, Michio Matsumura ; *Electrochimica Acta* 88 (2013) 436– 442.
- [72] Sebastien Delbos, Marya Benmoussa, Romain Bodeux, Corentin Gougoud, Negar Naghavi \*,*Thin Solid Films* 589 (2015) 508–513 511.
- [73] J. Bockris, G.A. Razumney, "Fundamental aspects of electrocrystallization", Plenum press, New-York (1967) p27.
- [74] J. Bockris, B.E. Conway, *Electrochimica Acta*, 3 (1961) p340.
- [75] W.P. Dyke, J.K. Trolan, *Phys. Rev.*, 89 (1953) p799.
- [76] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochim Acta*, 45, 2559 (2000).
- [77] Lorentz et all. *J. Electrochem. Soc.*, 149, k47, (2002).
- [78] Lény NZOGHE MENDOME, « Surfaces nanostructurees de nickel electrodepose sur divers substrats de depot : étude de la croissance d'interface et des caracteristiques magnetiques », l'université de Reims Champagne-Ardenne, 2007.
- [79] G. A. Gunawardena, G. J. Hills, I. Montenegro, *Electrochim. Acta* 23 (1978) 693.
- [80] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 879.
- [81] P. Boulanger, D. Desmettre, "Les trois voies de l'énergie solaire", *L'Energie Solaire*, CLEFS CEA, N°44, pp.25-37, (2001).
- [82] H. Araki, Y. Kubo, A. Mikaduki, K. Jimbo, W.S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi and A. Takeuchi, "Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by sulfurizing electroplated precursors", *Sol. Energy Mater, Sol. Cells* 93, pp. 996–999, (2009).

- [83] J.J. Scragg, P.J. Dale, L.M. Peter, G. Zoppi and I. Forbes, "New routes to sustainable photovoltaics: evaluation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  as an alternative absorber material", *Phys. Status Solidi B* 245, pp. 1772–1778, (2008).
- [84] M. Kurihara, D. Berg, J. Fischer, S. Siebentritt and P.J. Dale, "Kesterite absorber layer uniformity from electrodeposited precursors", *Phys. Status Solidi C* 6, pp. 1241–1244, (2009).
- [85] F.C. Walsh, *Trans, Inst. Metal. Finish*, 69 (1991) 107.
- [86] S. Bodea, Thèse de Doctorat, Univ. Joseph Fourier-Grenoble 1, France (2000).
- [87] M. Fahoum, F. Chraïbi, M. Aggour, A. Ennaoui, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 23 (1998) 373.
- [88] Wilman Septina, *Studies on Electrochemical Syntheses of Semiconductor Thin Films for Photovoltaic Applications*, Osaka University (September 2013).
- [89] Pourbaix M., *Atlas d'équilibres électrochimiques* publié par Editions Gauthiers-Villars (1975).
- [90] A. Roine, *Outokumpu HSC Chemistry for Windows*, Finland, 2002.
- [91] P. Ozga, *Electrodeposition of Sn-Ag and Sn-Ag-Cu alloys from thiourea aqueous solutions*, *Archives of Metallurgy and Materials* 51 (2006) 413-421
- [92] J. Marquez-Prieto and I. Forbes, *Evolution of phases in two-stage vacuum processed thin film  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  absorber Layers*, *Materials Research Innovations*, 18(7) (2014) 515-518

---

# Chapitre II :

## Conditions et Techniques Expérimentales

---

### Introduction

Après avoir introduit le matériau semi-conducteur CZTSe, nous décrirons dans la présente partie, la procédure de préparation des substrats (Platine, Molybdène et ITO) ainsi que le dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des dépôts. Nous rapporterons aussi les différentes techniques que nous avons utilisées pour caractériser les couches métalliques déposées telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse élémentaire (EDX), Spectroscopie photoélectronique de rayons X (XPS), diffraction de rayon X (DRX), la spectroscopie Raman et la spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis).

### II.1. Dispositif expérimental

#### II.1.1. Montage et appareillage électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude électrochimique est représenté sur la figure (II-1)

Le montage utilisé est composé des éléments suivants :

**a) Potentiostat/galvanostat**

C'est un générateur de courant Voltalab modèle PGZ-301, commandé par logiciel VoltaMaster 4, permettant le contrôle des données en fonction du type de la technique choisie. Ce dispositif offre la possibilité d'effectuer un tracé direct de la courbe de polarisation (I, E) ou 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.

**b) Cellule électrochimique**

Toutes les expériences d'électrochimie sont réalisées dans une cellule double paroi permettant la circulation d'eau à température contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté (figure II-2).

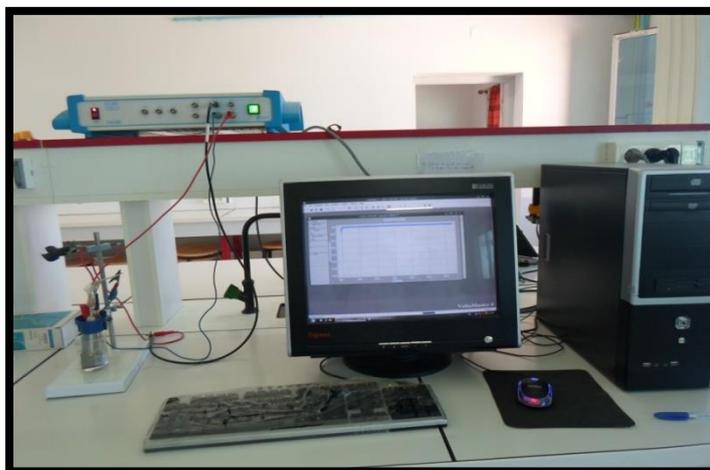
**c) Electrodes**

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

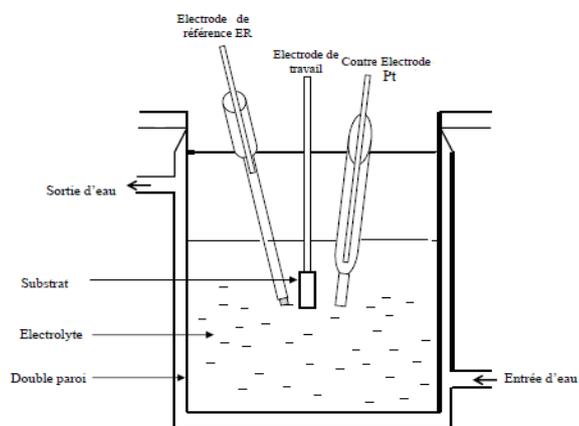
**C-1. Electrode de travail :** Certaines expériences ont été réalisées avec une électrode en lamelles de platine de  $1 \text{ cm}^2$  de surface. Pour d'autres, notamment pour l'étude cinétique, un disque de platine de section égale à  $0,07 \text{ cm}^2$  a été monté sur l'électrode tournante. Le dispositif de l'électrode tournante à disque est constitué d'un barreau métallique (Pt) inséré dans une matrice isolante. Un moteur externe permet de mettre en rotation l'électrode avec une vitesse angulaire  $\omega = 2\pi f$ , où  $f$  représente le nombre de tours par seconde. La figure (II-3) représente les lignes d'écoulement de la solution au voisinage de l'électrode tournante qui établit un régime de convection.

**C-2. Electrode auxiliaire :** Elle assure le passage du courant dans le circuit et permet sa mesure. Elle peut être en platine, en carbone, ou bien constituée du matériau que l'on cherche à déposer. Elle possède une large surface par rapport à l'électrode de travail afin de permettre une bonne répartition des lignes de courant. Dans notre cas, nous avons utilisé une contre électrode en platine. En effet, les lignes de champs électriques, dans ce cas, sont très concentrées 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 [1].

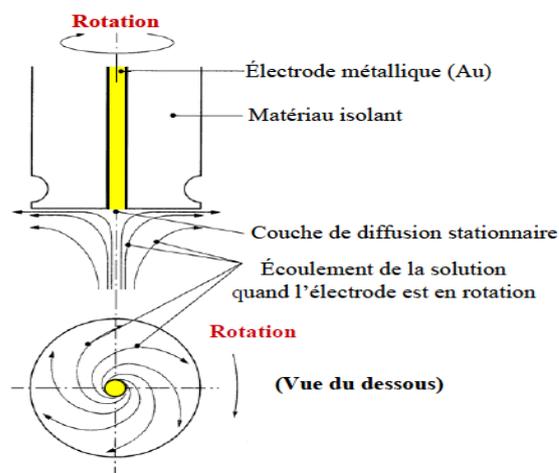
**C-3. Electrode de référence :** C'est une électrode qui possède un potentiel constant, cette électrode est impolarisable (son potentiel est indépendant de l'intensité du courant qui la traverse). Il existe plusieurs types d'électrode de référence. La plus couramment employée est celle au calomel saturé (ECS) qui a été utilisée pendant l'élaboration de notre alliage. Le calomel est l'ancien terme désignant le chlorure de mercure I ;  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Le système électrochimique de l'électrode est constitué de :  $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$ , KCl saturé. Le potentiel de cette électrode est :  $E^\circ = 244 \text{ mV/ENH}$  à  $25^\circ\text{C}$ , dans KCl saturé.



**Figure II-1.** Représentation schématique d'un système électrochimique comportant trois électrodes distinctes (électrode de travail, de référence et auxiliaire).



**Figure II-2 .** Schéma de la Cellule d'électrolyse.



**Figure II-3.** Schéma de principe et de fonctionnement d'une électrode tournante.

### II.1.2. Description du milieu d'étude

**Electrolyte au citrate :** Les solutions aqueuses de citrate tri-sodique ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) qui nous avons utilisées pour la déposition étaient à base de chlorure de cuivre ( $\text{CuCl}_2$ ), de chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ), de chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_2$ ) et d'oxyde de sélénium ( $\text{SeO}_2$ ). Le pH a été fixé à 4,2 environs par l'ajout de l'acide chlorhydrique ou de la potasse.

### II.1.3. Préparation de surface des substrats

Les substrats utilisés pour les dépôts sont selon le cas, des lamelles métalliques (Pt, Mo) ou de verre recouvertes d'ITO ( $1 \times 2 \text{ cm}^2$ ) de  $12 \Omega/\text{cm}^2$  de résistivité et permettant une transmittance de 75-85 % dans le domaine du visible (Solems, France). La qualité du dépôt dépend de l'état de surface du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante, il faut vérifier que la surface du substrat ne comporte, à l'œil nu, ni rayures ni salissures. Ces conditions sont indispensables pour l'uniformité et la bonne adhérence du dépôt au substrat.

La préparation des substrats a été faite suivant ces étapes :

- Dégraissage chimique :** Solution à base de l'acétone ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) pendant 5 minutes puis rinçage à l'eau bi-distillée.
- Décapage chimique :** Solution à base d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  en présence d'un même volume de l'eau distillée pendant quelques secondes.
- Rinçage :** eau bi-distillée suivi d'un séchage.

### II.2. Techniques électrochimiques

#### II.2.1. Voltampérométrie cyclique

Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction du potentiel imposé. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites  $E_i$  (potentiel initial) et  $E_f$  (potentiel final). Avec une vitesse de balayage  $v$ , nous avons, dans le cas de l'oxydation,  $E(t)=E_i + vt$  (balayage aller) et  $E(t)=E_i-vt$  (balayage retour) ; le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction.

D'après le voltampérogramme obtenu dans le cas d'un système réversible (Figure II-4), on déduit les paramètres  $i_{pc}$  et  $i_{pa}$  correspondant respectivement au courant de pic cathodique et au courant de pic anodique ainsi que les deux potentiels associés  $E_{pc}$  et  $E_{pa}$ . Le rapport  $[Ox]/[Red]$  à la surface de l'électrode obéit à tout moment à l'équation de Nernst :



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{Ox}{Red} \right) \quad (II-2)$$

Avec  $R$ , constante des gaz parfaits,  $F$  le Faraday (96485 c),  $T$  la température absolue et  $E^0$  le potentiel standard,  $(Ox)$  et  $(Red)$  sont respectivement les activités relatives des espèces oxydante et réductrice.

Au départ, seule l'espèce  $Red$  est en solution, le potentiel initial est choisi pour qu'aucune conversion électrochimique n'ait lieu. Lorsque le potentiel augmente, l'équation de Nernst impose l'augmentation de la concentration en espèce  $Ox$  et on observe donc une augmentation du courant anodique au fur et à mesure que la conversion  $Red \rightarrow Ox$  se fait. Le courant augmente jusqu'à ce que le potentiel devienne suffisamment positif pour que la concentration en  $Red$  soit négligeable à la surface de l'électrode. A ce moment, l'intensité diminue car la concentration en  $Red$  est uniquement maintenue par la diffusion depuis la solution.

La comparaison de l'allure des courbes cathodique et anodique permet de déterminer si l'échange électronique à l'électrode correspond à un processus réversible ou non. Ainsi, lorsque l'échange électronique à l'électrode de travail est suffisamment rapide et que les coefficients de diffusion des formes oxydante et réductrice sont voisins, le couple est électrochimiquement réversible. Dans ce cas, le potentiel standard apparent  $E^{*0}$  est égal à

$(E_{pa} + E_{pc})/2$  . La séparation entre les deux pics permet de déterminer le nombre  $n$  d'électrons échangés au cours de la réaction. En effet, lors de balayages en potentiels successifs,  $i_{pc}$  décroît et  $i_{pa}$  croît jusqu'à l'obtention d'un régime stationnaire. Dans ces conditions, à 25 °C, nous avons :  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0,059/n$  . De plus, si les produits et réactifs sont stables, on doit avoir  $i_{pa}/i_{pc} = 1$ .

Dans le cas d'un système irréversible,  $\Delta E_p$  est supérieure à  $0,059/n$  et le rapport  $i_{pa}/i_{pc}$  est différent de 1. En effet, d'autres facteurs sont responsables de l'augmentation de  $\Delta E_p$  tels que la vitesse de balayage, le potentiel d'inversion et la chute ohmique qui n'est pas toujours négligeable dans les milieux non aqueux. Néanmoins, la valeur  $(E_{pa} + E_{pc})/2$  permet de donner une valeur approximative réaliste du potentiel du système redox étudié [2], permettant de montrer l'influence des différents substituants et la nature des atomes sur le pouvoir oxydo-réducteur de ces composés.

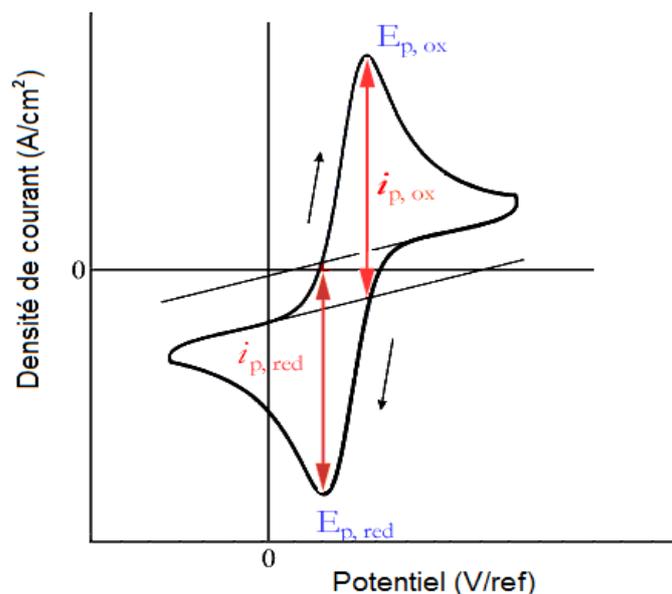
Le courant  $i$  dans le circuit est principalement la somme de deux courants : le courant faradique,  $i_f$ , et le courant capacitif,  $i_c$  [3]. Le courant capacitif lié à l'existence de la double couche électrique, et le courant faradique associé aux processus d'oxydo-réduction, soit :

$$i = i_c + i_f = dQ_c / dt + dQ_f / dt \quad (\text{II-3})$$

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  $j = i/A$ .

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  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .



**Figure II-4.** Exemple d'une courbe de voltampérométrie cyclique d'une espèce redox diffusant en solution, comportant les paramètres que l'on peut mesurer sur cette courbe,  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ ,  $i_{pa}$  et  $i_{pc}$ .

### II.2.2. Chronoampérométrie :

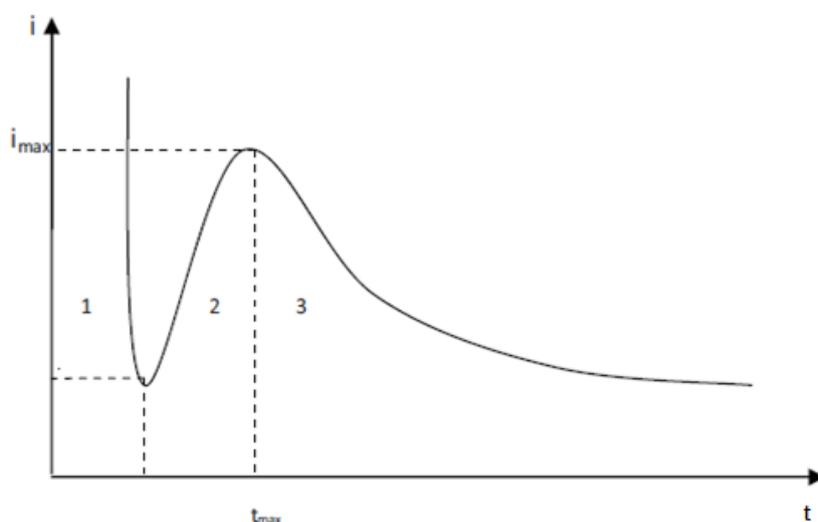
La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un potentiel et tracer le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques. Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline [4]. Dans le cas d'un système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrel comme suit :

$$i = n \cdot F \cdot C (D/\pi t)^{1/2} \quad (\text{II-4})$$

Où  $i$  : densité du courant,  $n$  : nombre d'électrons échangés,  $F$  : constante de Faraday.  $D$  : coefficient de diffusion,  $C$  : concentration,  $t$  : temps.

Le schéma théorique (figure II-5) de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :

- Zone 1 : Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.
- Zone 2 : Correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.
- Zone 3 : Traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitant pour la réaction de croissance du film déposé.



**Figure II-5.** Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).

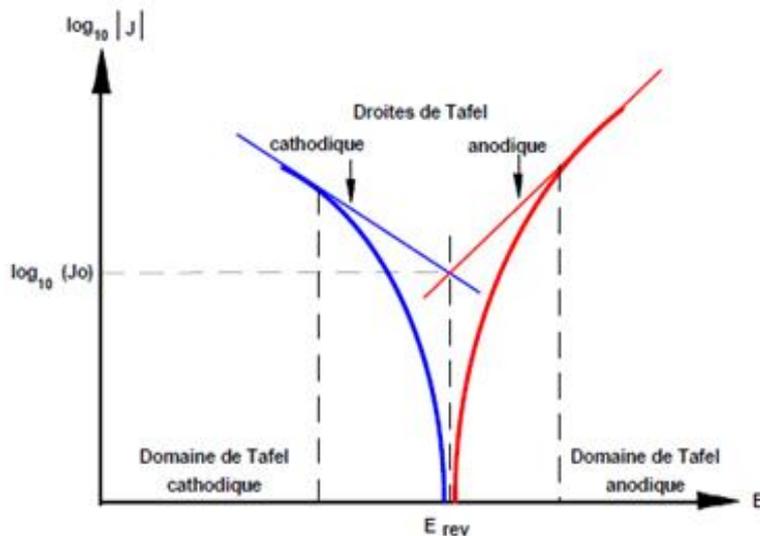
### II.2.3. Droites de Tafel [5]

La stabilité d'un dépôt électrolytique est l'une des caractéristiques les plus importantes pour un matériau de qualité. Lorsqu'un métal se corrode dans un électrolyte dans des conditions où les réactions anodique et cathodique obéissent toutes deux à la loi de Tafel, la vitesse de corrosion du métal à l'état isolé pourra être aisément déduite de la connaissance des droites de Tafel relatives à ces réactions. Il suffira d'extrapoler (figure II-6) jusqu'à leur point d'intersection les tronçons rectilignes de la courbe  $\text{Log } i = f(E)$  : la cote d'abscisse de ce point d'intersection sera le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  et la cote d'ordonnée correspondante, le logarithme du courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$ . La mesure des pentes des droites de Tafel fournit les

valeurs des constantes  $\beta_a$  et  $\beta_c$ , qui renseignent sur les réactions électrochimiques anodique et cathodique mises en jeu dans le processus de corrosion [6].

Cette méthode peut être aisément mise en œuvre en laboratoire mais a toutefois des limitations :

- il est quelquefois difficile de trouver des parties linéaires sur les courbes  $E = f(\log I)$ . Les tracés de courbes peuvent être perturbés par des dégagements gazeux ( $H_2$ ) ou des phénomènes de migration (polarisation de concentration).
- d'autres réactions électrochimiques peuvent se produire si on s'éloigne trop de  $E_{\text{corr}}$  faussant ainsi les résultats.
- les écarts de potentiel imposés à l'électrode sont parfois relativement importants (généralement plus de 100 mV, soit plus de 50 mV de part et d'autre de  $E_{\text{corr}}$ ). On peut donc avoir une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de  $I_{\text{corr}}$ . Ainsi un suivi de  $I_{\text{corr}}$  en fonction de la durée d'immersion dans un milieu corrosif est impossible à mettre en œuvre dans la pratique [7].



**Figure II-6.** Représentation schématisée d'une courbe densité de courant-potential (coordonnées semi-logarithmique) et des droites de Tafel.

### II.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires constituant le processus électrochimique global. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude (quelques millivolts) et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur (Figure II-7).

A l'instant  $t$ , la valeur du potentiel de l'électrode est exprimée en fonction de sa composante stationnaire  $E_0$  et d'un terme sinusoïdal :

$$E_t = E_0 + |\Delta E| \sin \omega t \quad (\text{II-5})$$

Où  $\omega t$  représente la pulsation du signal (reliée à la fréquence par  $\omega = 2\pi f$ ) et  $\Delta E$  son amplitude.

La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal, superposé au courant stationnaire et déphasé d'un angle  $\phi$ . Sa valeur est donc donnée par :

$$I_t = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \phi) \quad (\text{II-6})$$

Pour une fréquence donnée, l'impédance électrochimique est définie par le rapport :

$Z(\omega) = \frac{E_t}{I_t}$  qui après réarrangement mathématique devient :

$$Z(\omega) = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} (\cos \phi + j \sin \phi) = |Z| \exp j\phi \quad (\text{II-7})$$

Dans le plan complexe l'impédance représente un vecteur, caractérisé par le module  $|Z|$  et l'angle de déphasage  $\phi$ . On peut aussi l'écrire comme une somme vectorielle d'une partie réelle et d'une partie imaginaire  $Z = Z_{re} + j Z_{im}$ . On démontre que

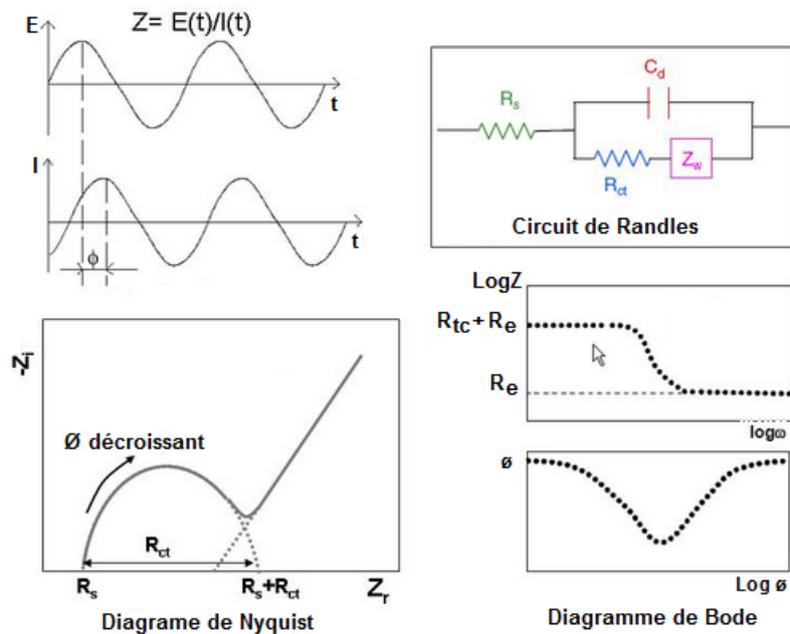
$$|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2} \quad (\text{II-8})$$

et

$$\tan \phi = \frac{Z_{im}}{Z_{re}} \quad (\text{II-9})$$

La représentation graphique d'une impédance  $Z = Z_{re} + j Z_{im}$  dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme de Nyquist. Dans ce cas la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme. Le diagramme de Bode par contre, consiste à porter le logarithme du module et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence. L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est utile de modéliser l'impédance d'un système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent composé d'éléments passifs. Le circuit équivalent de la figure (II-7) décrit une interface électrochimique simple :  $R_e$  représente la résistance de l'électrolyte,  $R_{ct}$  la résistance de transfert de charge et  $C_{dl}$  la capacité de double couche.



**Figure II-7.** Schéma de principe de l'impédance électrochimique [8]

### **II.3. Techniques de Caractérisation**

#### **II.3.1. Microscope électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais, est une technique de microscopie permettant d'obtenir des images en relief de la surface des échantillons avec une grande résolution, allant de 0,4 nm à 10 nm et dépassant largement celle de la microscopie optique.

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 accès à la morphologie de surface de l'échantillon analysé. La formation d'images par les électrons secondaires est le mode image de base dans un microscope à balayage. Les principaux contrastes liés à la formation de ces images sont :

- **Contraste d'inclinaison** : l'émission des électrons secondaires augmente lorsque l'angle que fait la direction incidente avec la surface de l'échantillon diminue. Ainsi, en général les bords d'un fil cylindrique ou d'une sphère paraissent plus brillants que leurs centres.
- **Contraste d'ombrage** : les électrons secondaires émis par des zones cachées du détecteur de collection des électrons paraissent plus sombres.

Ces analyses sont réalisées au centre de microscopie de l'Université Rennes1 (France) à l'aide d'un microscope (FESEM, JEOL JSM-7100F).

II.3.2. Caractérisation compositionnelle

La composition des dépôts a été étudiée à l'aide de la spectroscopie par dispersion d'énergie X (EDX). Cette technique est basée sur l'émission des rayons X lors du bombardement électronique d'un matériau (Figure II-8). Lorsque les électrons placés sur des niveaux d'énergie inférieurs sont enlevés, les électrons du même atome situés sur des niveaux énergétiques supérieurs vont prendre la place des premiers, libérant une quantité d'énergie qui correspond à la différence d'énergie entre ces niveaux. Cette énergie est émise sous la forme de rayons X (Figure II-8) et chaque atome possède une émission caractéristique des rayons X. La quantification de l'échantillon devient ainsi possible. Le spectre EDX présente des pics pour chaque espèce atomique qui constitue le matériau analysé et l'intégration d'un pic donne le pourcentage atomique.

Les analyses EDX ont été effectuées avec le même microscope utilisé pour l'étude morphologique (MEB), qui est muni d'un détecteur de rayons X. L'aspect semi-quantitatif de cette analyse présente des inconvénients : elle donne seulement un pourcentage atomique des éléments constitutifs sans offrir d'informations sur l'état d'oxydation des éléments ou sur les liaisons chimiques existantes. Pour mieux comprendre la composition de surface des films préparés, une autre technique d'analyse qualitative et quantitative a été employée : la spectroscopie du photoélectron X (XPS).

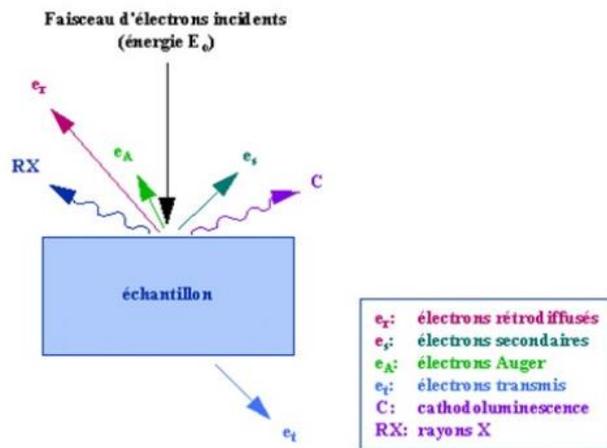


Figure II-8. Représentation schématique de l'impact d'un faisceau d'électrons sur la surface d'un échantillon solide [9].

### II.3.3. Spectroscopie photoélectronique de rayons X (XPS)

La spectroscopie du photoélectron X est une technique de caractérisation des surfaces dont la profondeur d'analyse est comprise entre 1 et 10 nm, tandis que la surface analysée peut varier de quelques  $\mu\text{m}^2$  à quelques  $\text{mm}^2$ . Pour cette méthode d'analyse, l'échantillon est bombardé sous vide avec des rayons X monochromatiques. Il y a différentes sources de rayons X utilisées pour l'XPS, les plus utilisées étant l'aluminium et le magnésium. Le résultat de cette irradiation est l'éjection d'électrons provenant des couches moins énergétiques des atomes constituants (situés dans les couches internes K, L, M, N). L'énergie de liaison ( $E_L$ ) de ces électrons éjectés représente la différence entre l'énergie totale de l'atome à son état final ( $E_F$ ) et de l'ion à son état initial ( $E_I$ ), égale à la différence entre l'énergie de la source des rayons X ( $h\nu$ ) et l'énergie cinétique ( $E_c$ ) des électrons éjectés à laquelle on doit soustraire la fonction de travail du spectromètre ( $E_w$ ) :

$$E_L = E_F - E_I = h\nu - E_c - E_w \quad (\text{II-10})$$

Cette fonction de travail est un facteur qui corrige pour l'environnement électrostatique dans lequel les électrons sont formés et mesurés [10]. L'énergie de liaison est le paramètre qui est utilisé pour la construction des spectres XPS. Comme chaque espèce atomique a une structure électronique qui lui est propre, la position du pic XPS permet d'identifier les éléments présents dans un échantillon. Un atome peut présenter plusieurs pics (niveaux d'énergie correspondant à différentes orbitales: s, p, d, f). La position de ces pics permet aussi d'étudier la nature des liaisons chimiques entre les éléments, en fonction de leurs déplacements. L'évaluation quantitative de cette technique consiste à mesurer les aires relatives des pics XPS présents et de les diviser par le facteur de sensibilité des éléments correspondants (composition atomique en surface). Il s'agit d'une méthode semi-quantitative, parce que l'analyse est faite uniquement à la surface du matériau et pas dans tout le volume de l'échantillon. Les appareils de dernière génération permettent d'identifier des éléments présents dans une concentration relative inférieure à 0,1% atomique. Tous les éléments, à l'exception de l'hydrogène et l'hélium, peuvent être détectés par cette technique [11].

Pour connaître la technique de XPS, il est nécessaire de comprendre l'effet photoélectrique et de photoémission. Quand un photon se trouve avec un atome, on a plusieurs possibilités :

1. Que le photon traverse l'atome sans aucune interaction.
2. Que le photon soit diffusé en perdant une partie de son énergie.
3. Que le photon soit absorbé et il peut y avoir alors émission d'un électron de l'atome.

Le procédé (2) (Figure II-9) est connu comme "Compton scattering" [11] et peut être important dans les processus de haute énergie, alors que le procédé (3) (Figure II-9) est essentiel dans la technique de XPS. Quand un photon est émis avec une énergie supérieure à l'énergie de la liaison entre l'électron et l'atome ( $E_B$ ), il y a photoémission. Le processus de photoémission est extrêmement rapide ( $10^{-16}$  secondes) et peut être décrit en utilisant l'équation II-11 (Equation d'Einstein) :

$$E_B = h\nu - KE \quad (\text{II-11})$$

Où  $E_B$  est l'énergie de la liaison de l'électron dans l'atome,  $h\nu$  est l'énergie de la source de rayons X et  $KE$  est l'énergie cinétique de l'électron détecté et qui est mesurée par le spectromètre XPS. La valeur  $E_B$  permettra d'obtenir l'information concernant les atomes présents à la surface du solide.

Les analyses par XPS ont été réalisées à l'université d'Ankara (Turquie) à l'aide d'un spectromètre Thermo-Fisher avec une source monochromatique Al  $K\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  eV).

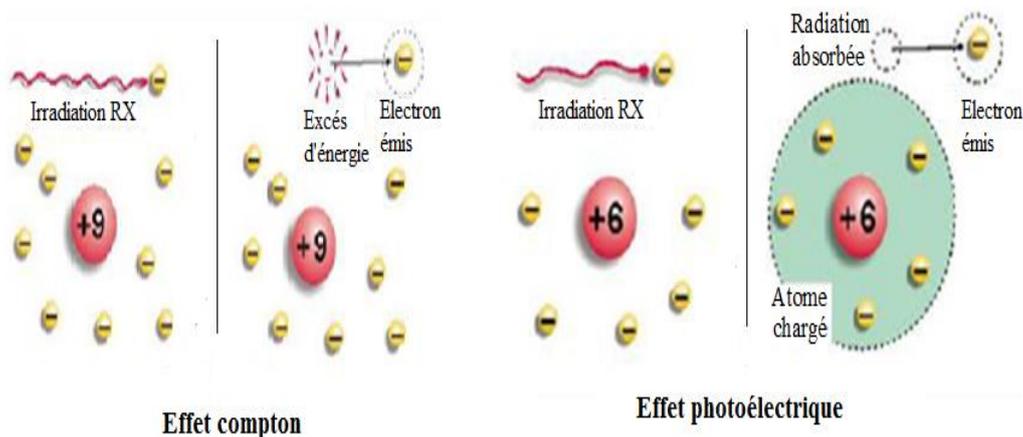


Figure II-9. Effet "compton scattering" et Effet photoélectrique.

### II.3.4. Diffraction des rayons X (DRX)

La découverte des rayons X a été faite par Wilhelm Conrad Röntgen en 1895. Ce moyen de caractérisation est souvent utilisé afin de connaître le degré de cristallinité d'un matériau et pouvoir montrer la direction de croissance cristallographique préférentielle des grains constituant la matière. C'est une méthode privilégiée pour caractériser les couches minces. Faciles à mettre en œuvre et non destructive, la technique utilisée dans l'étude cristallographique des solides ayant des structures ordonnées (cristaux) provoque un phénomène discontinu (contrairement aux gaz, aux liquides et aux solides amorphes dont le comportement vis-à-vis des rayons X donne lieu à un phénomène de diffusion continue) en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées [13].

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (figure II-10). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés. L'interaction des rayons X avec la matière entraîne une diffusion cohérente qui est caractérisée par le fait que [14-15]:

- le champ électromagnétique des RX incidents fait vibrer les électrons des atomes du cristal.
- chaque atome devient alors une source de rayons de même longueur d'onde que les RX incidents. Et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II-12})$$

Où :

- **n** : Nombre entier qui est l'ordre de diffraction.
- **$\lambda$**  : Longueur d'onde du faisceau incident.
- **$d_{hkl}$**  : Distance inter-réticulaire.
- **$\theta$**  : Angle de faisceau incident par rapport au plan réticulaire.

Le diffractomètre employé dans ce travail est de type : Philips X-Pert Pro (Université de Béjaïa). Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation Cu  $K\alpha$ , ayant une longueur d'onde de  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ .

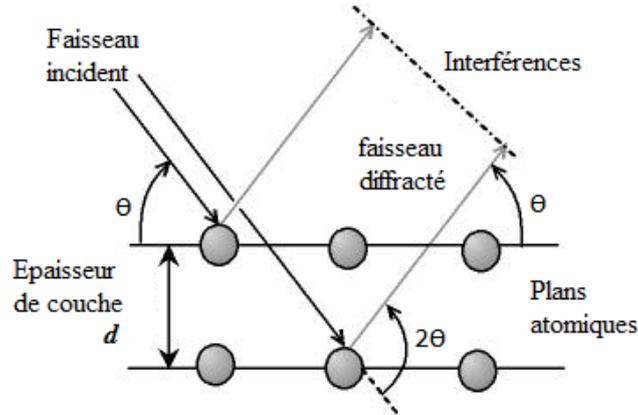


Figure II-10. Schéma du principe de la diffraction des rayons X.

### II.3.5. Spectroscopie Raman

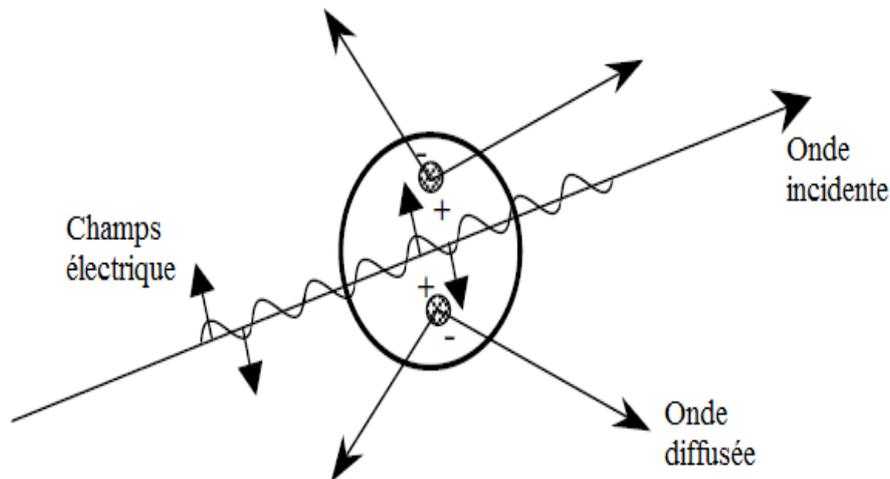
La spectroscopie Raman consiste en l'observation du rayonnement diffusé par effet Raman par un matériau. Le phénomène de la diffusion Raman de la lumière a été postulé par Smekai en 1923 et observé expérimentalement pour la première fois dans les liquides en 1928 par le chercheur Indou C.V. Raman et son collaborateur K. S.Krishnan [16]. L'origine des fréquences modifiées observées dans la diffusion Raman est expliquée en termes de transfert d'énergie entre le rayonnement incident et le système étudié. Lorsqu'un rayonnement monochromatique avec un nombre d'onde  $\nu_0$  rencontre un obstacle ou inhomogénéité (matériau solide, liquide ou gazeux), la plupart de celui-ci est transmis sans changement (la même fréquence que celle de la lumière incidente, diffusion Rayleigh) mais le reste est diffusé dans le matériau avec des fréquences différentes (diffusion Raman), suite à des interactions complexes entre l'onde incidente et la structure atomique / moléculaire de la matière.

La modulation de la polarisabilité des molécules constituant l'échantillon est à l'origine de la diffusion Raman. Cette modulation est due à leurs mouvements de vibration ou de rotation induits par l'agitation thermique. L'analyse des écarts énergétiques entre le rayonnement incident et le rayonnement diffusé par effet Raman permet de remonter à certaines propriétés structurales du matériau étudié. En effet, la spectroscopie Raman est utilisée pour déterminer les niveaux vibrationnels des cristaux qui sont directement liés à l'état de leurs structures

cristallographiques. Le positionnement des raies Raman (la position relative des raies Raman et Rayleigh) ne dépend pas de la fréquence du rayonnement incident mais uniquement de la substance étudiée. Cependant l'effet Raman dépend de la polarisation de la lumière incidente et de l'orientation des cristaux du matériau étudié.

Dans notre étude, nous avons utilisé un spectromètre Raman de marque (Renishaw inVia micro-Raman system, United Kingdom) équipé d'un filtre à plasma intégré plasma. La source utilisée a été un laser rouge HeNe émettant à 632.8 nm et une puissance de 17 mW en mode single (TEM00), polarisé verticalement et permettant une résolution de spectre de  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ . Ce dispositif est constitué de :

- Une source de lumière monochromatique (Laser)
- Un microscope optique permet la focalisation du faisceau laser sur la surface de l'échantillon. Une zone de l'ordre du micromètre carré est ainsi irradiée, et la profondeur scannée est de l'ordre du micron.
- Un système de miroirs et de filtres pour isoler la diffusion Raman.
- Un détecteur permettant d'analyser l'énergie des photons rétrodiffusés.



**Figure II-11.** Principe de la diffusion Raman [16]

### II.3.6. Caractérisation optique

#### a) Spectroscopie UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. On peut distinguer les domaines : ultraviolet visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux. Nous avons tracé des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible dont la gamme spectrale (200-800nm). En exploitant ces courbes il est possible de calculer l'épaisseur des films, ainsi que des caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le largeur de bande de valence et l'indice de réfraction. La transmission optique des couches minces a été mesurée par un spectromètre UV-visible (Shimadzu 1800) dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 200 nm et 1100 nm. Il est constitué d'une source lumineuse, d'un monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde et de détecteurs. Ce spectromètre est équipé d'un double faisceau qui permet de soustraire l'influence du substrat et d'acquérir le spectre de transmission de la seule couche étudiée.

#### B) Gap optique

D'après la loi de Beer-Lambert, le coefficient d'absorption  $\alpha$  (exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ ) est défini par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln \left[ \frac{(1-R)^2}{T} \right] \quad (\text{II-13})$$

où R est le coefficient de réflexion (%), T la coefficient de transmission (%), et e l'épaisseur de la couche.

Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, l'équation (II-14) relie l'énergie de la bande interdite  $E_g$  au coefficient d'absorption  $\alpha$  dans le cas d'une transition directe :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{II-14})$$

où h est la constante de Planck,  $\nu$  est exprimé par  $c/\lambda$ , et A est une constante. En extrapolant la partie linéaire de la courbe pour  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ , nous en déduisons la valeur du gap direct,  $E_g$ .

### Références bibliographiques

- [01] B. SAIDANI, thèse de doctorat de l'Université Paris VII (1989).
- [02] Bard, A. et Faulkner, L.R., *Electrochimie, Principes, Méthodes et Applications*. Ed. Masson, Paris, 1983
- [03] Massari, A. M.; Gurney, R. W.; Schwartz, C. P.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T., Wallje, *Langmuir* 2004, 20, (11), 4422-4429.
- [04] B. Trémillon, *Electrochimie Analytique et Réaction en Solution*, Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [05] Alexandra SOURDOT, thèse de Doctorat, La Corrosion du Titane en Milieu Buccal, Université Henri POINCARÉ – NANCY (2007).
- [06] MARCHALA. Etude électrochimique des alliages utilisés en orthodontie. 28p. Mémoire DEA: Paris VII : 1998
- [07] LANDOLTD. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*.- 1<sup>ed</sup>. Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, 1993.552 p. (Traité des matériaux vol.12)
- [08] WALTER G.W., *Corrosion Science*, 1986, vol. 26, n° 9, pp. 681-703.
- [09] Science & Patrimoine culturel, site internet:  
<http://www.culturc.gouv.fr/cuiLure/conservationifr/melhodes/meb Ol.hlm>.
- [10] Skoog, D. A, F. I. Holler et T. A Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5th Edition, Saunders College Publishing (1998).
- [11] La Surface, site internet: <http://www.lasurface.com/xps/article2.php>. Accédé le 21 janvier 2008.
- [12] Christillin P., *Journal of Physics G: Nuclear Physics*, 12(9) (1986) 837–851.
- [13] A. Hafdallah, "Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique", Thèse de magister, université Constantine, (2007).
- [14] E. DEFAÏ, Thèse de doctorat; Institut national des sciences appliquées de Lyon (1999).
- [15] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu. T. Z. Fahidy, *J.Phys.D Appl.Phy.* 31, (1998).
- [16] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (2005)

---

# Chapitre III :

Synthèse et caractérisation des dépôts ternaires CuZnSn

---

### Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail sous forme des courbes, obtenus grâce aux études des comportements électrochimique et aux caractérisations structurale, morphologique et compositionnelle des alliages de CuZnSn, afin d'évaluer l'influence des conditions d'élaboration (le potentiel de dépôt, la température de substrat, le temps de dépôt et de la nature du précurseur) sur les différents paramètres des films déposés. Nous allons essayer ensuite d'interpréter ces résultats et de les comparer avec des travaux déjà effectués.

### III.1. Elaboration des couches CZT par électrodéposition

Le but de notre travail consiste à synthétiser un nouveau matériau, en couches minces, qui entre comme couche absorbante dans la fabrication des cellules photovoltaïques à haut rendement de conversion, en l'occurrence les couches dites CZTSe. La seconde étape consiste à optimiser les conditions de déposition pour améliorer la qualité des films. Pour réaliser cela, nous avons focalisé notre travail sur l'exploration des conditions expérimentales suivantes : Etude de l'effet de la tension de dépôt sur le matériau, l'influence de la température du substrat et enfin le temps de dépôt.

#### III.1.1. Solutions chimiques des précurseurs :

La solution chimique des précurseurs est élaborée à partir d'une solution de citrate de sodium dans laquelle nous avons dissout, avec des concentrations fixes, les produits chimiques sources des divers composés constituant la couche comme indiqué sur le tableau III-1.

**Tableau III-1.** Les produits chimiques sources dans la solution précurseur utilisée dans l'élaboration de CZTSe.

Précurseurs	Chlorure de cuivre ( $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ )	chlorure de zinc ( $\text{Zn Cl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ )	Chlorure d'étain ( $\text{Sn Cl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ )	Oxyde de sélénium ( $\text{SeO}_2$ )	Citrate de sodium ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7, 2\text{H}_2\text{O}$ )
Concentrations	0.015M	0.025M	0.05M	0.05M	0.15M

### III.2 Etude électrochimique des métaux Cu, Zn, Sn et des alliages Cu-Sn et Cu-Zn-Sn

L'étude cinétique à partir d'une solution contenant plusieurs espèces électroactives est très complexe. Dans le cas du bain utilisé pour préparer les alliages cuivre-zinc -étain, plusieurs réactions électrochimiques peuvent intervenir : la réduction des espèces et le dégagement de l'hydrogène. L'étude globale ne peut se faire qu'après une étude séparée des composants. Cette partie concerne essentiellement l'étude cinétique détaillée de l'électrodéposition des espèces Cu, Zn, Sn, Cu-Sn et Cu-Zn-Sn respectivement.

#### III.2.1 Etude par voltamétrie cyclique

##### a) Solution électrolyte

Le domaine de stabilité de l'électrolyte support est une caractéristique importante dans l'étude de tout système électrochimique. La figure III-1 montre un voltampérogramme typique de la solution électrolyte dans un bain électrolytique qui contient 0.15 M de  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ . En l'absence des ions métalliques actifs ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ), on constate deux courants, un cathodique et l'autre anodique aux extrémités d'un large domaine d'inactivité. Le dégagement de l'oxygène est observé à partir de + 0.6 V/ECS. Un grand courant cathodique est observé à un potentiel autour de - 0.5 V/ECS, attribué au dégagement de l'hydrogène. Ceci indique clairement la présence inévitable de cette réaction concurrente lors de l'électrodéposition des métaux en solution aqueuse [1].

##### b) Métaux individuels Cu, Zn, Sn

Avant de passer à l'alliage ternaire Cu-Zn-Sn, une étude par voltammétrie cyclique du substrat de Pt dans des bains contenant seulement des ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$  semblerait nécessaire. La figure III-2 montre les voltampérogrammes cycliques pour la déposition des métaux individuels Cu, Zn, Sn.

Pour la solution du Cu (figure III-2. a), au cours du balayage aller, la première réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  se produit à un potentiel de - 0.35 V/ECS avec un pic caractéristique d'une croissance limitée par la diffusion à - 0.51 V/ECS. Après ce pic de déposition, le courant augmente jusqu'à un potentiel de - 0.70 V/ECS. Cette augmentation est due à la réduction de l'eau sur les germes de cuivre déposés sur la surface [2, 3]. Au cours du balayage retour, on observe deux pics anodiques intenses dû à la dissolution du cuivre déjà formé précédemment à des potentiels de 0.017 V/ECS et 0.13 V/ECS.

Dans le cas d'électrodéposition du Zn (figure III-2.b), Lors du balayage aller, on observe l'apparition d'un pic de réduction des ions de  $Zn^{2+}$  centré à -1.5 V/ECS, aux potentiels plus électronégatifs, l'augmentation de la densité de courant reflète l'évolution de l'hydrogène. En inversant le sens de balayage, un seul pic situé à -0,85 V/ECS apparait dans la partie anodique correspondant au pic de dissolution de Zn déjà formé dans le balayage suivie d'une passivation.

Tandis que pour la solution de Sn, la branche cathodique est constituée d'un pic situé à -1.03 V/ECS qui correspond à la réduction des ions  $Sn^{2+}$  suivi par une augmentation de densité de courant comme conséquence de la réaction d'évolution d'hydrogène (figure III-2.c). En inversant le sens de balayage, un seul pic situé à -0,6 V/ECS apparait dans la partie anodique correspondant au pic de dissolution de Sn déjà formé dans le balayage aller.

#### a) Les alliages Cu-Sn et Cu-Zn-Sn

Pour l'alliage du système binaire Cu-Sn, le courbe de voltamétrie cyclique est tracées du potentiel stationnaire : 1.5 V/ECS jusqu' à -1.5 V/ECS (figure III-3.a). Au balayage cathodique, il y avait un petit courant cathodique observé à un potentiel de - 0.35 V/ECS, jusqu'à ce que le courant ait fortement augmenté vers un potentiel de - 0.92 V/ECS. Par comparaison avec les courbes précédentes (III-2.a et c), il est clair que ces deux pics correspondent respectivement à la réduction du Cu et du Sn. Ce faible courant observé lors de la réduction du Cu est dû à la faible concentration des ions  $Cu^{2+}$  dans la solution électrolytique. Le balayage retour montre deux autres pics centré à -0.25 et -0.06 V/ECS résultant d'électrodissolution du dépôt Cu-Sn.

Le comportement électrochimique de l'alliage ternaire Cu-Zn-Sn dans le bain électrolytique, contenant 0.015M  $CuCl_2$  + 0.025M  $ZnCl_2$  + 0.05M  $SnCl_2$  + 0,15 M  $Na_3C_6H_5O_7$  à pH=4.2, pour la déposition du Cu-Zn-Sn sur Pt, a été évalué par voltammétrie cyclique (figure III-3.b) avec une vitesse de 50 mV/s. La courbe obtenue montre la présence de trois plateaux correspondant à la réduction des métaux.

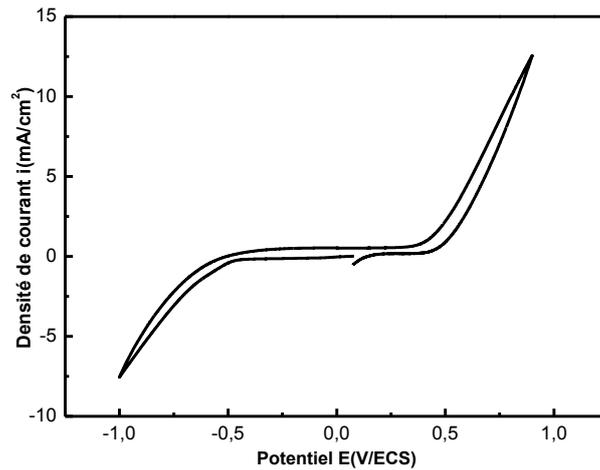


Figure III-1. Voltampérogramme relatifs au substrat Pt plongé dans une solution contenant 0.15 M de citrate de sodium ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ), avec une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

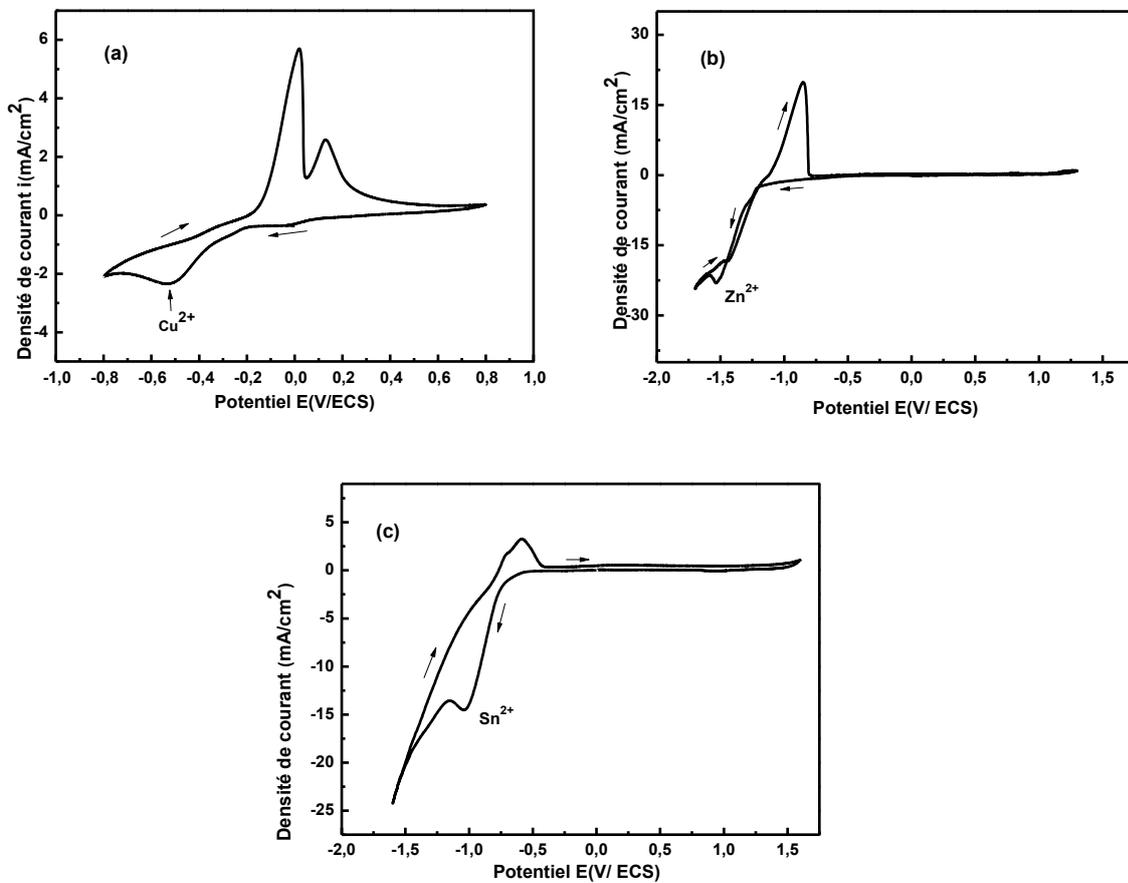
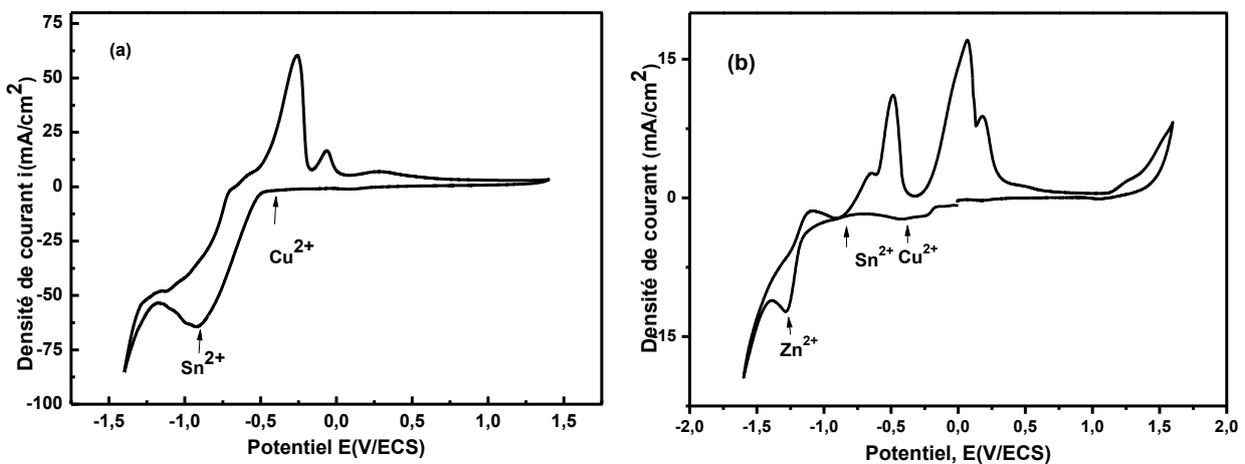


Figure III-2. Voltampérogrammes relatifs au substrat Pt plongé dans une solution contenant 0.15 M de  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  avec addition de : a) 0,015M  $\text{CuCl}_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ , b) 0,025 M  $\text{ZnCl}_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  c) 0.05M  $\text{SnCl}_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ , avec une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  et à  $\text{pH}=4,2$ .

Dans tous les cas, une petite vague de réduction apparait tout au début du balayage jusqu'au -0.2 V environ, correspondant probablement à la réduction de l'oxygène dissout puisque la solution n'était pas désoxygénée. La réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur platine commence en premier vers -0.24 V/ECS et atteint son maximum à  $\sim -0.37$  V. le comportement du système  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$  est identique à celui du cuivre ; montrant une vague cathodique entre -0.75 et -0.95 V/ECS, suivie du pic de réduction du zinc (II)  $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$  autour de -1.3 V/ECS. Durant le balayage retour, le voltammogramme contient une boucle de nucléation et un pic anodique attribué à la ré-oxydation du zinc ( $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ ) à -1.1 V, deux pics anodiques aux environs de -0.67 et -0.49 V/ECS correspondants à l'oxydation de l'étain Sn ( $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2e^-$ , potentiel standard de réduction  $\sim -0.138$  V/ENH) et des ions  $\text{Sn}^{2+}$  ( $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2e^-$ , potentiel standard de réduction  $\sim +0.151$  V/ENH) respectivement. Aux potentiels plus positifs, deux pics anodiques de re-dissolution sont observés dans le domaine (-0.2 - +0.35 V), correspondant à la ré-oxydation du cuivre ( $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$ , potentiel standard de réduction  $\sim +0.34$  V/ENH, et  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + e^-$ , potentiel standard de réduction  $\sim +0.51$  V/ENH). La présence de la boucle de nucléation indique la formation de germes à la surface du substrat. La même allure de voltammogramme a été trouvée pour le cas de substrat en ITO avec un décalage de 80 mV vers le coté cathodique. De plus, l'augmentation du courant aux potentiels plus négatifs que -1.4 V peut être attribuée à la réaction de dégagement d'hydrogène en parallèle avec la déposition de CuZnSn.



**Figure III-3.** Voltammogrammes tracés sur substrat Pt dans une solution contenant 0,15 M de  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  et : a) 0,015M  $\text{CuCl}_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  + 0,05M  $\text{SnCl}_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  et b) 0,015M  $\text{CuCl}_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  + 0,025 M  $\text{ZnCl}_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  + 0,05M  $\text{SnCl}_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ . Vitesse de balayage de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $\text{pH}=4,2$ .

### III.2.2. Etude des différents paramètres d'électrodéposition

#### a) Vitesse de balayage

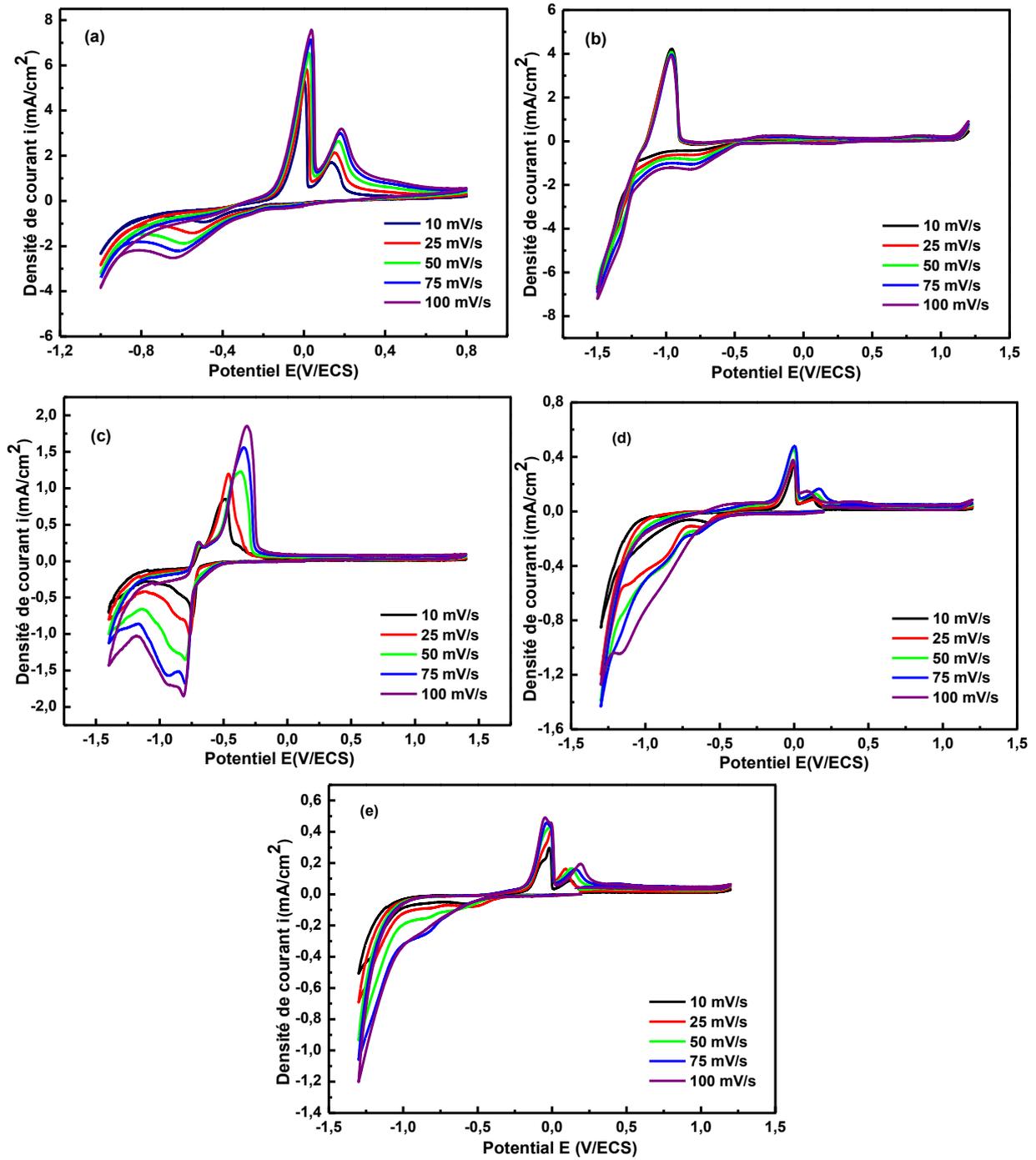
La figure III-4.a), b), c), d) et e) présente les voltampérogrammes cycliques obtenus à différentes vitesses de balayage lors de l'électrodéposition de Cu, Zn, Sn, Cu-Sn et Cu-Zn-Sn respectivement. Il est clair que la vitesse de balayage influe sur la cinétique à l'électrode, de fait que les pics de réductions sont déplacés vers des valeurs de potentiel plus négatives en faisant augmenté la vitesse de balayage. De même pour la partie anodique où les pics d'oxydations sont décalés vers les potentiels les plus positifs.

Afin de comprendre la cinétique du pic cathodique (pic de déposition) dans les figures III-5 et III-6, des expériences ont été réalisées avec la voltammétrie cyclique pour des différentes vitesses de balayage de 10 à 100 mV/s. La solution électrolytique utilisée est composé de 0.015M  $\text{CuCl}_2$  +0.025M  $\text{ZnCl}_2$  +0.05M  $\text{SnCl}_2$  + 0,15 M  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  à pH=4.2, pour la déposition du Cu, Zn, Sn, Cu-Sn et Cu-Zn-Sn sur substrat de Pt respectivement. Il a été déterminé que le courant du pic cathodique ( $i_{pc}$ ) varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ ) (figure III-5.a, c, e, et figure III-6.a et c) et aussi le potentiel du pic cathodique ( $E_{pc}$ ) varie linéairement avec le logarithme de la vitesse de balayage ( $\log v$ ) avec des pentes positives (figure III-5.b, d, f, et figure III-6 b et d). Ceci indique clairement que la cinétique de la réaction de déposition est contrôlée par la diffusion [4-5]. Par ailleurs, on constate que plus la vitesse de balayage imposé est importante, plus la densité du courant de réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  est importante aussi.

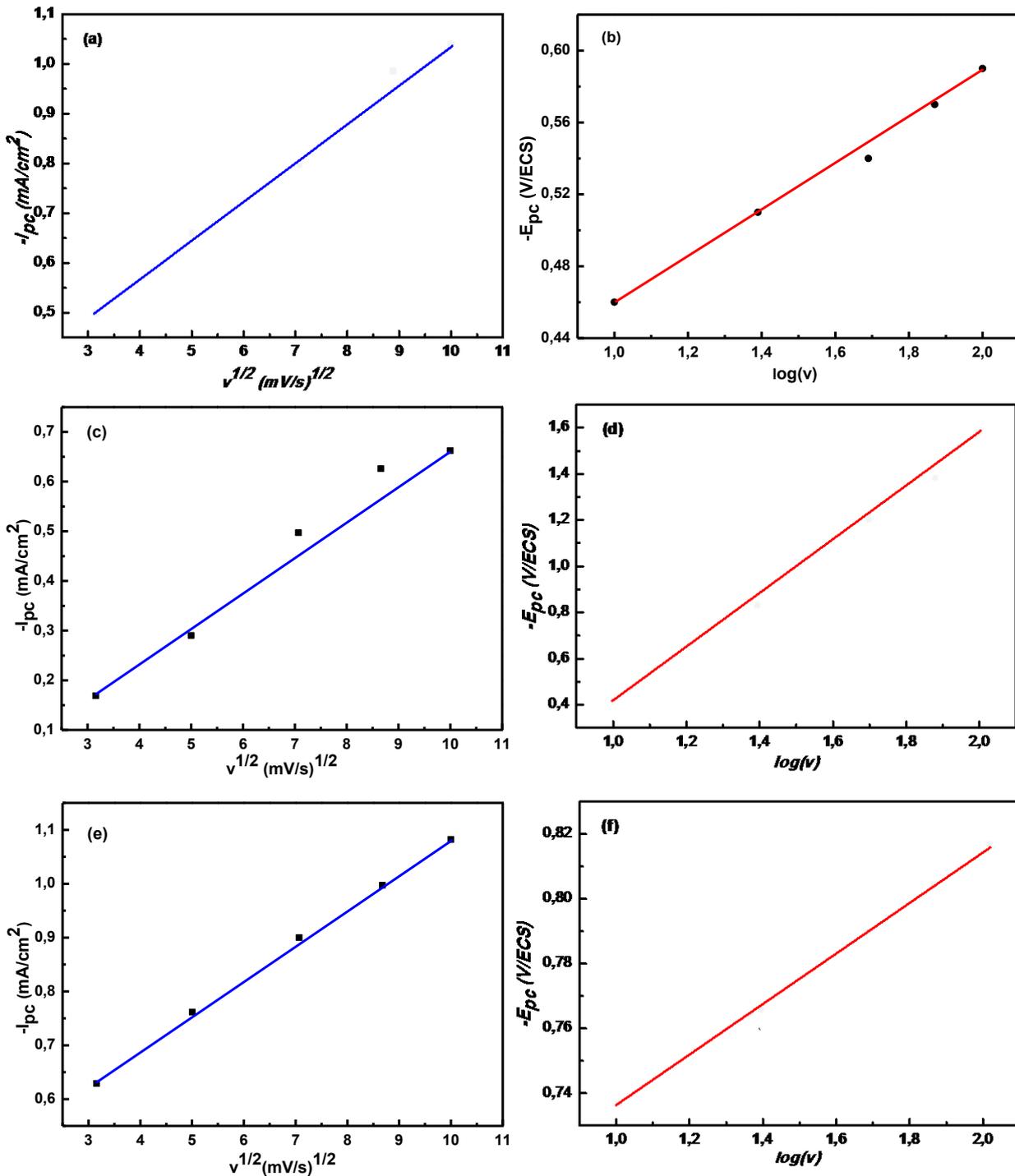
Ainsi, pour un transfert irréversible sous contrôle diffusionnel,  $i_{pc}$  est proportionnel à  $v^{1/2}$  (figure III-5.a, c, e, et figure III-6. a et c) et  $E_{pc}$  dépend de la vitesse de balayage (Figure III-5. b, d, f, et figure III-6 b et d). L'expression du  $i_{pc}$  est alors donnée par [6] :

$$i_{pc} = 0.299 A n^{3/2} \alpha^{1/2} C_0 D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (\text{III-1})$$

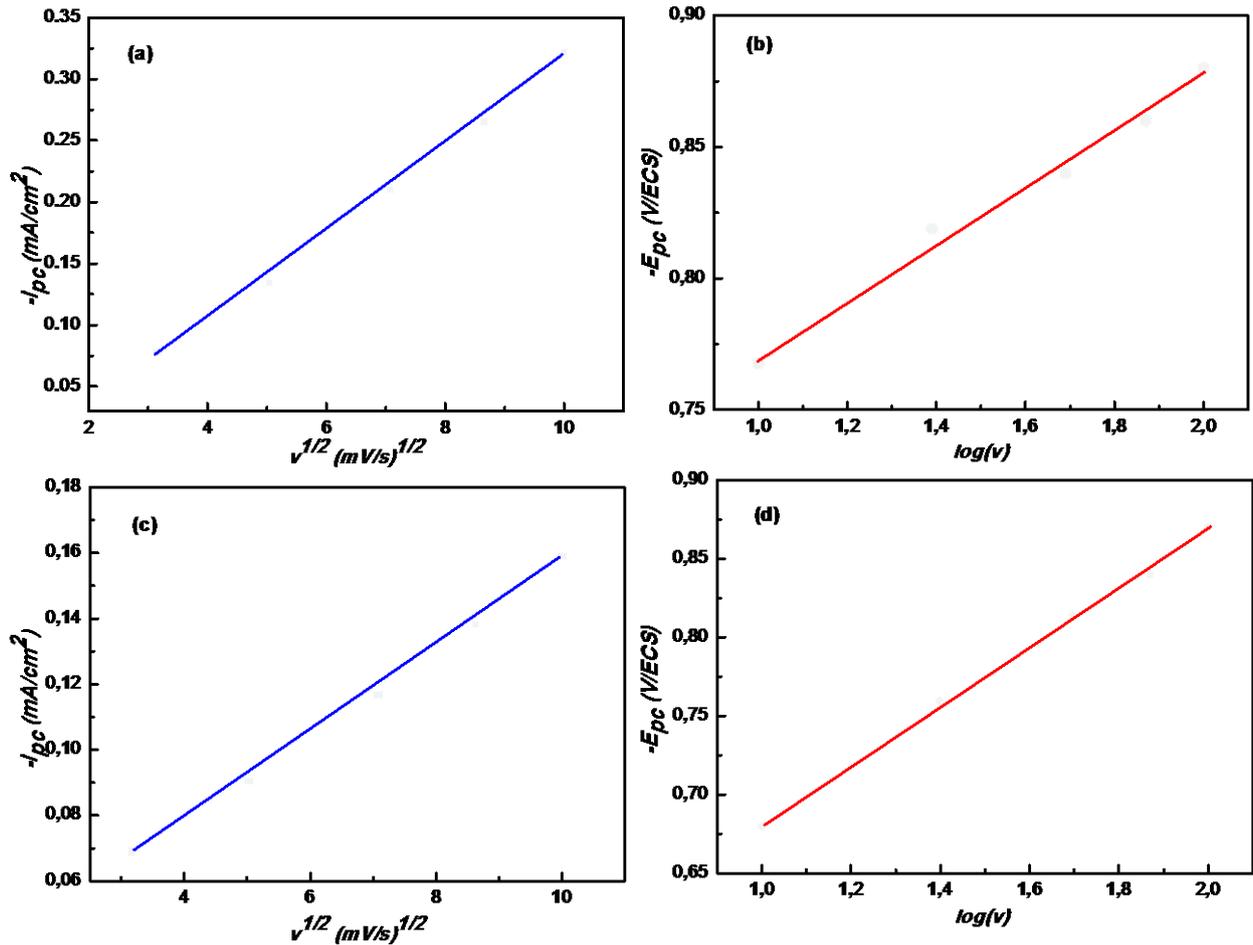
A,  $D_0$ ,  $C_0$ ,  $\alpha$ ,  $n$  et  $v$  représentent respectivement la surface de l'électrode, le coefficient de diffusion, la concentration de l'espèce qui diffuse, le coefficient de transfert électronique, le nombre d'électrons échangés et la vitesse de balayage.



**Figure III-4.** Voltampérométries obtenues à différentes vitesses de balayage pour : a) Cu, b) Zn, c) Sn, d) Cu-Sn et e) Cu-Zn-Sn sur un substrat de Pt à pH=4.2.



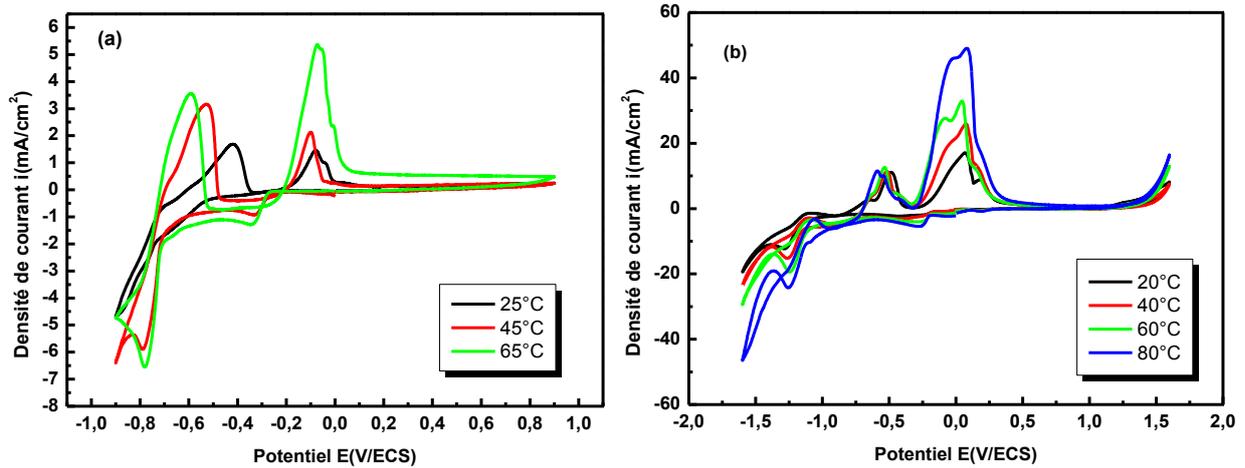
**Figure III-5.** Variation de l'intensité du pic cathodique ( $i_{pc}$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ ) et de potentiel du pic cathodique ( $E_{pc}$ ) en fonction de logarithme de la vitesse de balayage ( $\log v$ ) pour l'électrodéposition de : Cu (a-b), Zn (c-d), Sn (e-f), sur un substrat de Pt à pH=4.2.



**Figure III-6.** Variation de l'intensité du pic cathodique ( $i_{pc}$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ ) et de potentiel du pic cathodique ( $E_{pc}$ ) en fonction de logarithme de la vitesse de balayage ( $\log v$ ) pour l'électrodéposition de : Cu-Sn (a-b) et Cu-Zn-Sn (c-d) sur un substrat de Pt à pH=4.2.

### b) Effet de la température

La figure III-7 représente les voltampérogrammes obtenues à partir de 0.015M  $CuCl_2$  + 0.025M  $ZnCl_2$  + 0.05M  $SnCl_2$  + 0,15 M  $Na_3C_6H_5O_7$  à différentes températures pour l'alliage binaire CuSn (figure III-7.a) et l'alliage ternaire CuZnSn (figure III-7.b). Sur substrat de Pt avec une vitesse de balayage égale 50 mV/s. D'après ces courbes, il est clair que la grandeur des pics de réduction et d'oxydation dans deux systèmes est étroitement liée à la température du bain, qui améliore la conductivité de la solution et facilite le transfert de charge.



**Figure III-7.** Voltampérogrammes obtenus à différentes températures pour :  
a) Cu-Sn, b) CuZnSn à pH=4.2.

### III.2.3. Régime de réduction (Levich)

La voltammétrie sur électrode tournante afin d'étudier la variation de la densité de courant limite en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode tournante ( $\omega$ ) a été effectuée. 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 4500 tr/min montre que l'augmentation de la vitesse de rotation permet d'utiliser des courants cathodiques élevés.

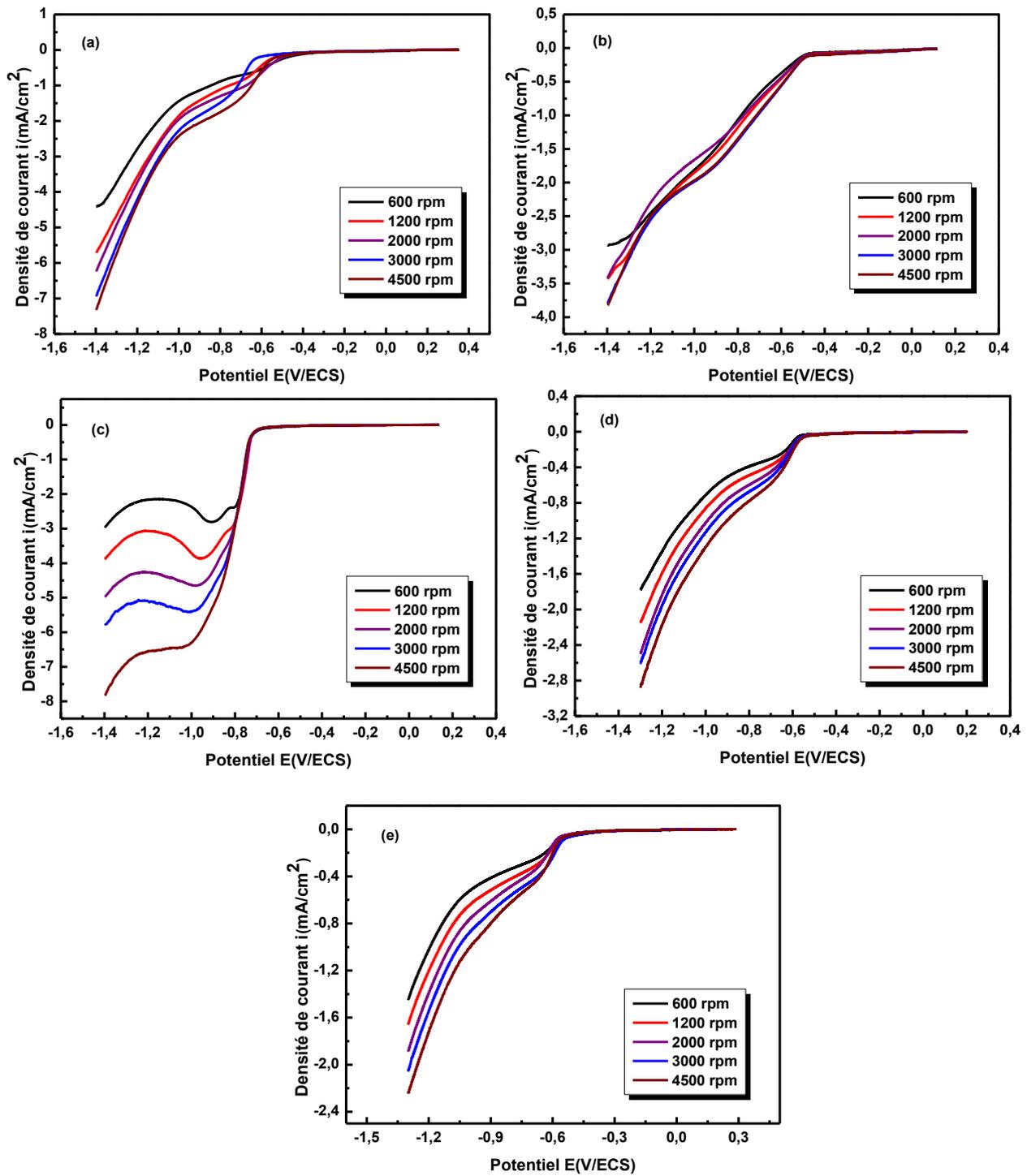
Les tracés de la densité de courant en fonction du potentiel à différentes vitesses de rotation ( $\omega$ ) (600, 1200, 2000, 3000, 4500 tour/mn) dans le domaine de potentiel de 0 à -1.4 V/ECS sont représentés dans la figure III-8 pour a) Cu, b) Zn, c) Sn, d) Cu-Sn et e) Cu-Zn-Sn respectivement. Les voltamogrammes du processus de réduction des cations  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$  obtenus à différentes vitesses de rotation de l'électrode, montre l'existence de vagues de réduction dont l'amplitude augmente avec la force d'agitation, 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. On peut observer que la densité de courant augmente avec l'amélioration des conditions hydrodynamiques. Les coordonnées des points expérimentaux sont indiquées dans le tableau III-2.

### Chapitre III : Synthèse et caractérisation des dépôts ternaires CuZnSn

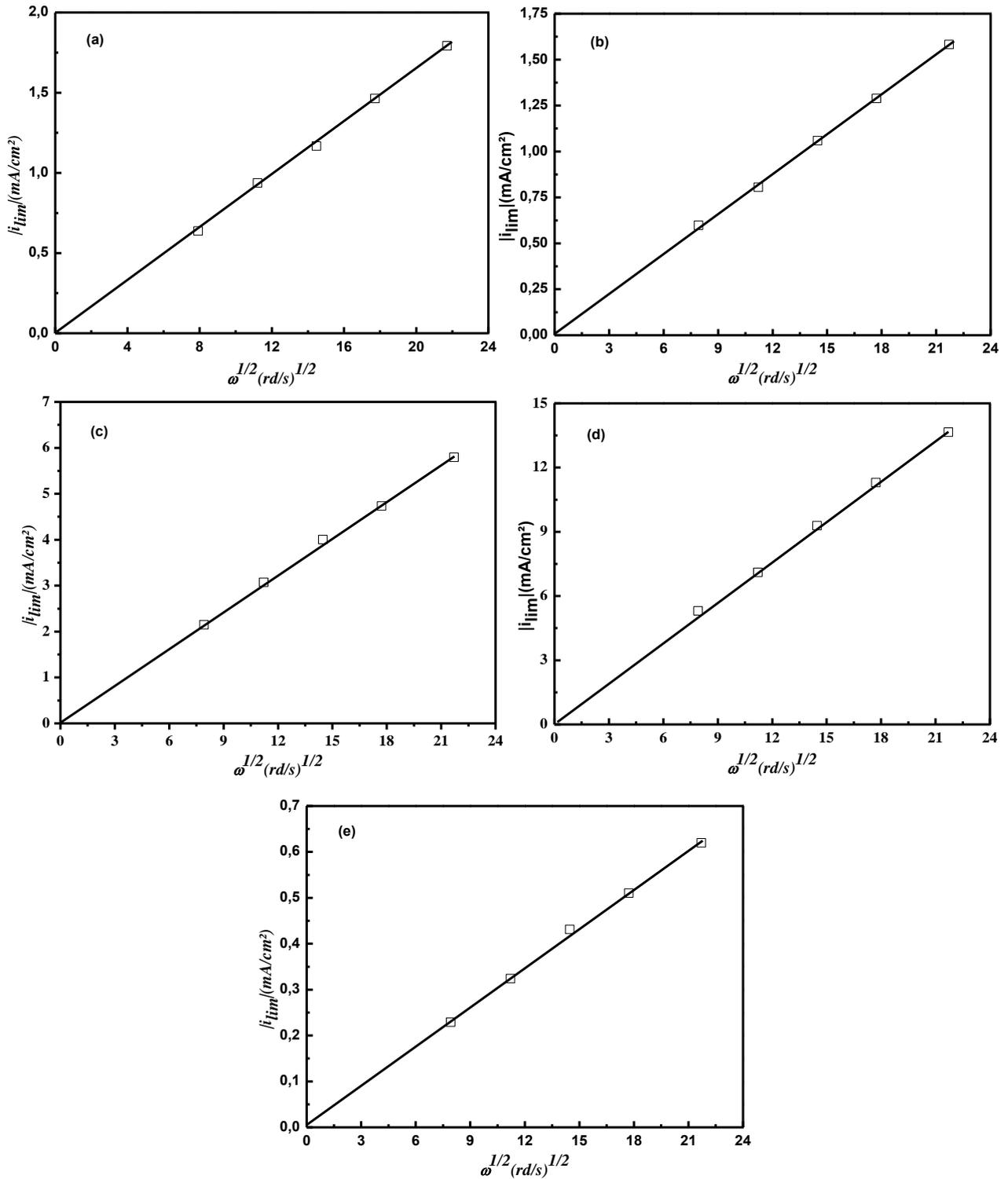
Les variations du courant limite de diffusion en fonction de la racine carré de la vitesse de rotation de l'électrode tournante ( $\omega^{1/2}$ ), sont représenté dans la figure III-9 a) Cu, b) Zn, c) Sn, d) Cu-Sn et e) Cu-Zn-Sn respectivement. La variation linéaire de  $|i_{lim}| = f(\omega^{1/2})$  et une droite qui passe par l'origine ce qui indique que le régime est purement diffusionnel. Le critère de Levich est donc vérifié.

**Tableau III-2.** Valeurs de  $\omega$ ,  $\omega^{1/2}$  et  $|i_{lim}|$ .

	Vitesse (tpm)	$\omega = 2\pi N (s^{-1})$	$\omega^{1/2} (s^{-1/2})$	$ i_{lim}  (mA/cm^2)$
<b>Cu</b>	600	62.83	7.92	0.638
	1200	125.66	11.21	0.937
	2000	209.44	14.47	1.167
	3000	314.16	17.72	1.464
	4500	471.24	21.71	1.792
<b>Zn</b>	600	62.83	7.92	0.598
	1200	125.66	11.21	0.805
	2000	209.44	14.47	1.059
	3000	314.16	17.72	1.288
	4500	471.24	21.71	1.582
<b>Sn</b>	600	62.83	7.92	2.15
	1200	125.66	11.21	3.07
	2000	209.44	14.47	4.00
	3000	314.16	17.72	4.73
	4500	471.24	21.71	5.79
<b>Cu-Sn</b>	600	62.83	7.92	5.30
	1200	125.66	11.21	7.10
	2000	209.44	14.47	9.29
	3000	314.16	17.72	11.30
	4500	471.24	21.71	13.65
<b>Cu-Zn-Sn</b>	600	62.83	7.92	0.229
	1200	125.66	11.21	0.321
	2000	209.44	14.47	0.431
	3000	314.16	17.72	0.51
	4500	471.24	21.71	0.62



**Figure III-8.** Influence de la vitesse de rotation  $\omega$  (tr/min) sur la réduction du : a)  $\text{CuCl}_2$ , b)  $\text{ZnCl}_2$ , c)  $\text{SnCl}_2$ , d)  $\text{Cu-Sn}$ , e)  $\text{Cu-Zn-Sn}$



**Figure III-9.** Evolution de la densité de courant de a) Cu, b) Zn, c) Sn, d) Cu-Sn, e) Cu-Zn-Sn en fonction de la vitesse de rotation  $\omega$  de l'électrode de travail.

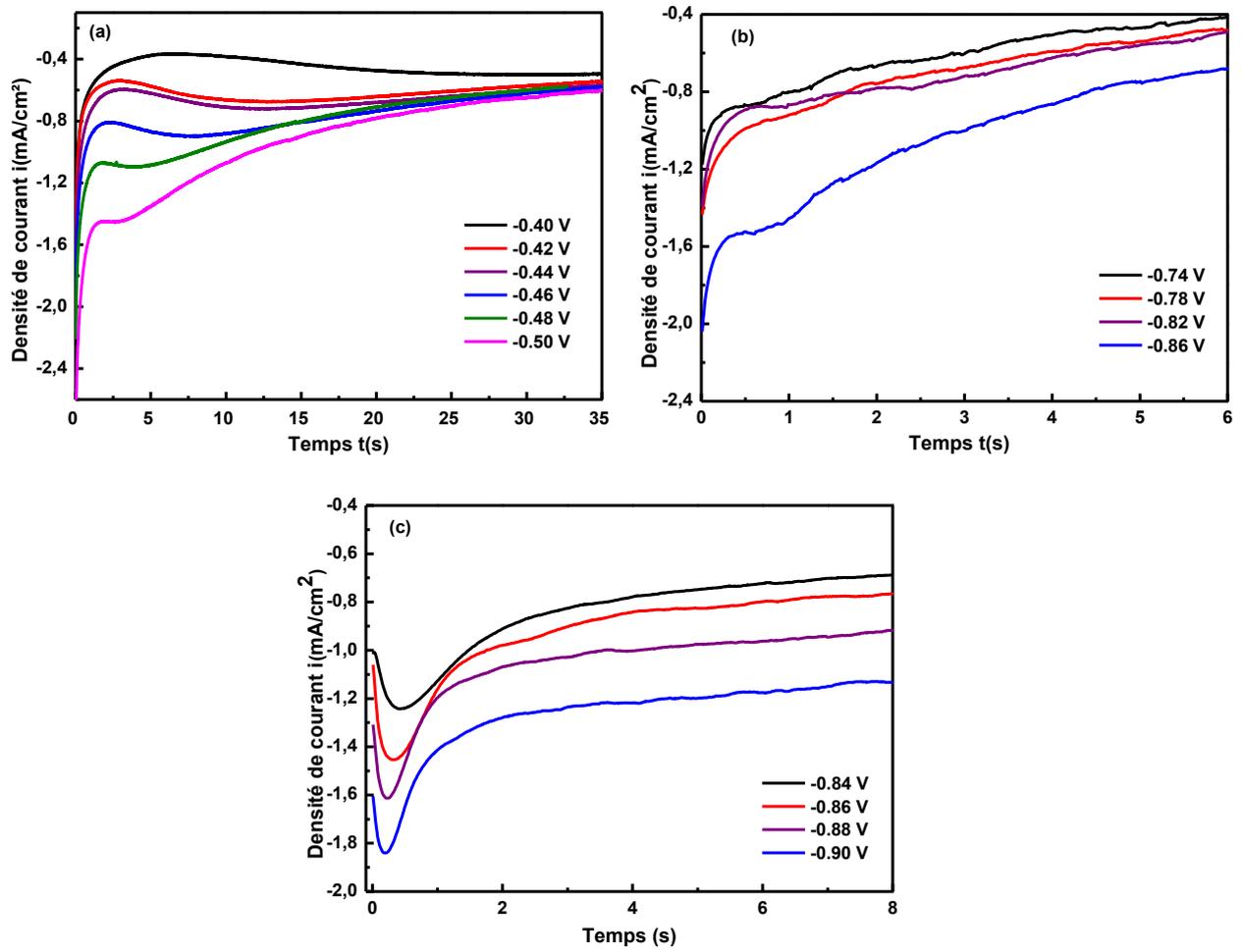
### III.2.4. Nucléation et croissance des dépôts Cu, Zn, Sn, Cu-Sn et Cu-Zn-Sn

#### a) Chronoampérométrie

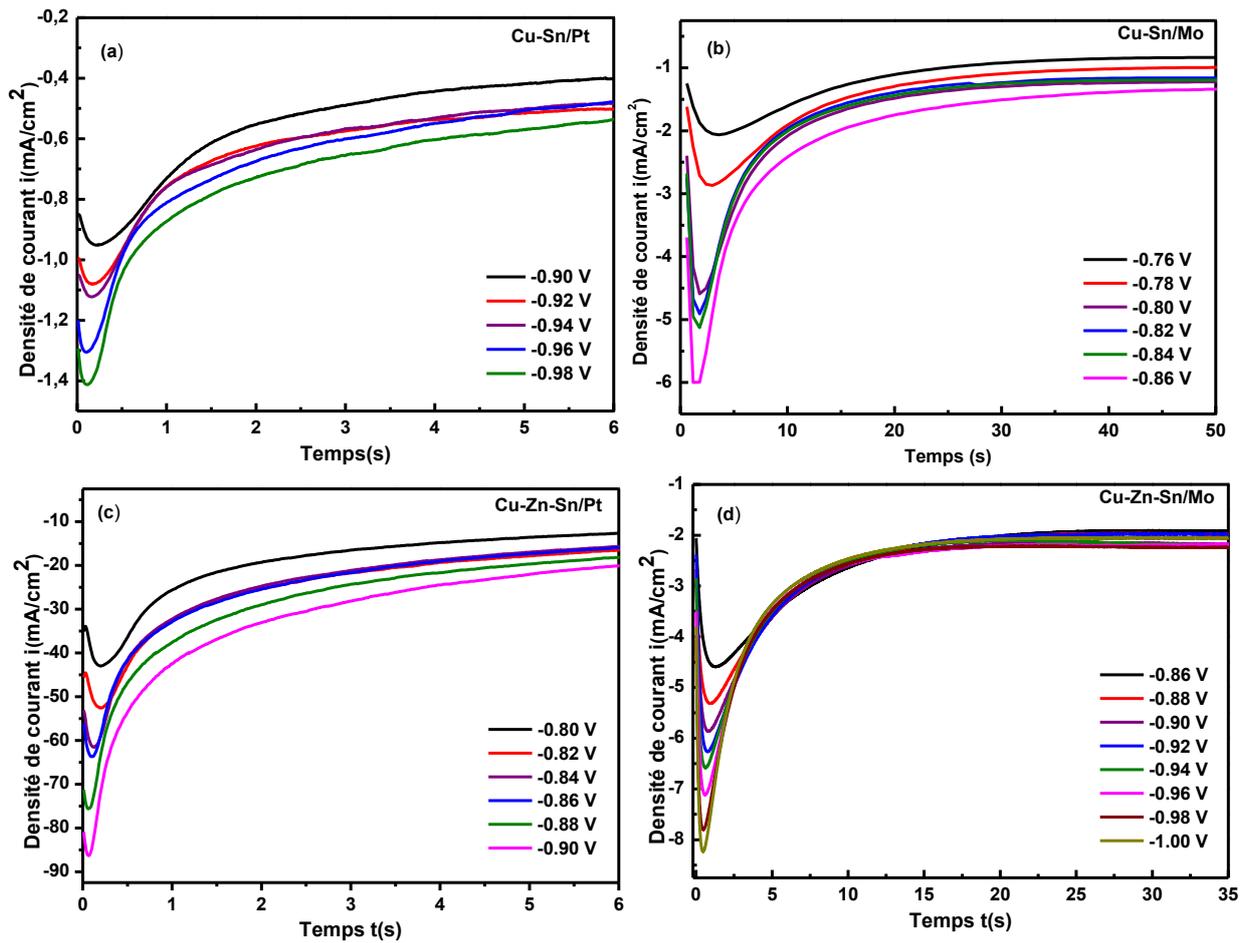
Après avoir déterminé le potentiel de réduction en milieu aqueux de chacune des espèces électroactives à déposer à partir de leurs voltamogrammes cycliques, les courbes  $i(t)$  appelées les transitoires de courant à différents valeurs de potentiel appliqué pour les dépôts du Cu, Zn, Sn sur le substrat de Pt et les alliages Cu-Sn, Cu-Zn-Sn sur les substrats de Pt et Mo. Une série de transitoires du courant en fonction du temps à différents potentiels de déposition pour le Cu, Zn, Sn et les alliages Cu-Sn, Cu-Zn-Sn est présentée sur la Figure III-10.a), b), c) et la figure III-11. a), b), c) et d) respectivement.

Ces différents potentiels correspondent aux potentiels de déposition de Cu, Zn, Sn, Cu-Sn et Cu-Zn-Sn, respectivement. La technique chronoampérométrique reste de loin un excellent choix pour l'étude du mécanisme d'électrocrystallisation des métaux et des alliages, par l'utilisation des modèles théoriques appropriés. Cette technique offre des informations sur le processus de nucléation-croissance qui n'est pas habituellement disponible avec d'autres techniques. Les courbes commencent par un saut de courant qui correspond à la charge de la double couche électrique et la formation des premiers germes de nucléation, puis le courant décroît pour atteindre un maximum  $i_{max}$  pendant un  $t$  égale à  $t_{max}$ , cette partie correspond à la croissance des germes et leurs recouvrement [8]. Ensuite, le courant croît jusqu'à une limite qui est imposée par la diffusion des ions à travers la solution vers la surface de l'électrode, cette partie est décrite par l'équation de Cottrell [7].

Ces courbes  $i-t$  montrent aussi une dépendance normale avec la surtension, où une augmentation de la densité du courant avec le potentiel appliqué a été observée et le processus de l'électrodéposition devient plus rapide. Ces courbes sont caractéristiques de processus de nucléation-croissance tridimensionnelles (3D) sous contrôle diffusionnel [8].



**Figure III-10.** Courbes transitoires Courant-Temps pour l'électrodéposition de : a) CuCl<sub>2</sub>  
b) ZnCl<sub>2</sub>, c) SnCl<sub>2</sub> sur surface de Pt à différents potentiels.



**Figure III-11.** Courbes transitoires Courant-Temps pour l'électrodéposition des alliages : a),b) Cu-Sn, c) et d) Cu-Zn-Sn sur substrat de Pt et Mo respectivement à différents potentiels.

Les tableaux III-3, III-4 et III-5 rassemblent les valeurs de  $t_{max}$  ainsi que la densité du courant correspondante,  $i_{max}$ , à différentes valeurs des potentiels appliqués pour les métaux individuels Cu, Zn, Sn, l'alliage binaire Cu-Sn et l'alliage ternaire Cu-Zn-Sn respectivement. D'après les valeurs de ces tableaux, il est important de noter que lorsque le potentiel augmente, le temps maximum est considérablement diminué, et par conséquent tend vers des temps faibles. Ceci est caractéristique également d'une nucléation -croissance tridimensionnelle (3D) sous contrôle diffusionnel [8].

Dans la partie suivante de ce chapitre, nous traiterons les mécanismes de nucléation par l'utilisation du modèle mathématique de Schrifker-Hills et les comparés avec les résultats expérimentaux.

**Tableau III-3.** Valeur de  $i_{\max}$  et  $t_{\max}$  pour les différents potentiels appliqués des métaux individuels Cu, Zn et Sn.

	<b>E (V/ECS)</b>	<b><math>i_{\max}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>t_{\max}</math> (s)</b>
<b>Cu/Pt</b>	-0.40	0,49	22,69
	-0.42	0,67	12,69
	-0.44	0,71	10,42
	-0.46	0,89	7,76
	-0.48	1,09	4,44
	-0.50	1,45	2,91
	-0.74	0,82	0,83
<b>Zn/Pt</b>	-0.78	0,87	0,82
	-0.82	0,94	0,77
	-0.86	1,51	0,70
	-0.84	12,38	0,48
<b>Sn/Pt</b>	-0.86	14,44	0,36
	-0.88	16,08	0,26
	-0.90	18,43	0,19

**Tableau III-4.** Valeur de  $i_{\max}$  et  $t_{\max}$  pour les différents potentiels appliqués pour l'alliage binaire Cu-Sn.

	<b>E (V/ECS)</b>	<b><math>i_{\max}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>t_{\max}</math> (s)</b>
<b>Cu-Sn/Pt</b>	-0.90	0,94	0,23
	-0.92	1,07	0,17
	-0.94	1,11	0,15
	-0.96	1,30	0,1
	-0.98	1,40	0,07
	-0.78	2,06	3,49
<b>Cu-Sn/Mo</b>	-0.80	2,85	2,73
	-0.82	4,54	1,98
	-0.84	4,85	1,84
	-0.86	5,08	1,72
	-0.88	5,99	1,58
	-0.91	21,59	1,76

**Tableau III-5.** Valeur de  $i_{\max}$  et  $t_{\max}$  pour les différents potentiels appliqués pour l'alliage ternaire Cu-Zn-Sn.

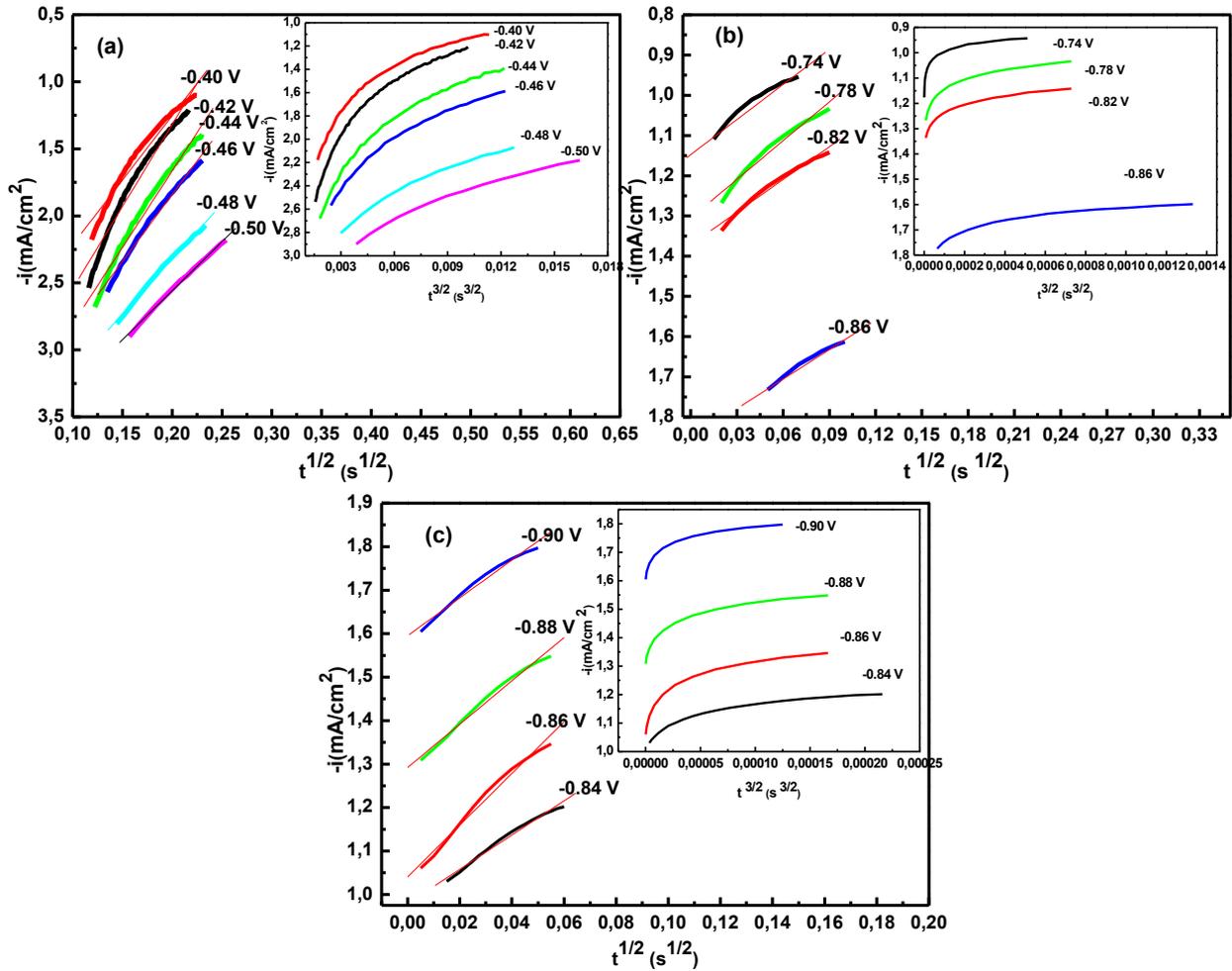
	<b>E (V/ECS)</b>	<b><math>i_{\max}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>t_{\max}</math> (s)</b>
<b>Cu-Zn-Sn/Pt</b>	-0.80	42,4	0,24
	-0.82	52,5	0,19
	-0.84	60,8	0,13
	-0.86	63,5	0,10
	-0.88	74,4	0,07
	-0.90	85,7	0,06
	-0.86	4,6	1,28
<b>Cu-Zn-Sn/Mo</b>	-0.88	5,31	0,97
	-0.90	5,88	0,85
	-0.92	6,25	0,79
	-0.94	6,63	0,67
	-0.96	7,11	0,62
	-0.98	7,84	0,54
	-1.00	8,28	0,48

**b) Mécanisme de nucléation-croissance**

L'analyse des premiers stades de la déposition électrochimique des métaux et des alliages est possible par la représentation (considérons la partie ascendante de la courbe transitoire)  $i=f(t^{1/2})$  pour la nucléation instantanée (équation III-2) et  $i=f(t^{3/2})$  pour la nucléation progressive (équation III-3).

Les deux figures III-12 (a, b et c) et III-13 (a, b, c et d) présentent une parfaite linéarité de  $i=f(t^{1/2})$  et non linéarité de  $i=f(t^{3/2})$  pour  $t < t_{\max}$ ; c'est-à-dire avant que l'étape de diffusion limitante s'établisse. Ceci montre clairement, que les premiers stades de nucléations des métaux Cu/Pt, Zn/Pt, Sn/Pt et des alliages Cu-Sn/Pt, Cu-Zn-Sn / Pt, Mo suivent une nucléation de type instantanée. Durant cette période le transport des espèces électroactives vers les sites actifs se fait à travers des zones de diffusion hémisphériques développées autour de chaque site ; le rayon de ces zones augmente avec le temps du fait de croissance des germes et progressivement le recouvrement de ces zones a lieu conduisant ainsi à une zone de diffusion planaire

Par contre, la courbe de l'alliage Cu-Sn sur substrat de Mo présente une linéarité de  $i=f(t^{1/2})$  et de  $i=f(t^{3/2})$  (figure III-13.b). Ce phénomène a été observé également dans la littérature par Soto *et al* [9].



**Figure III-12.** Dépendance de courant transitoire en fonction de  $t^{1/2}$  et de  $t^{3/2}$  pour les premiers stades de nucléation lors l'électrodéposition de : a) Cu, b) Zn, c) Sn.

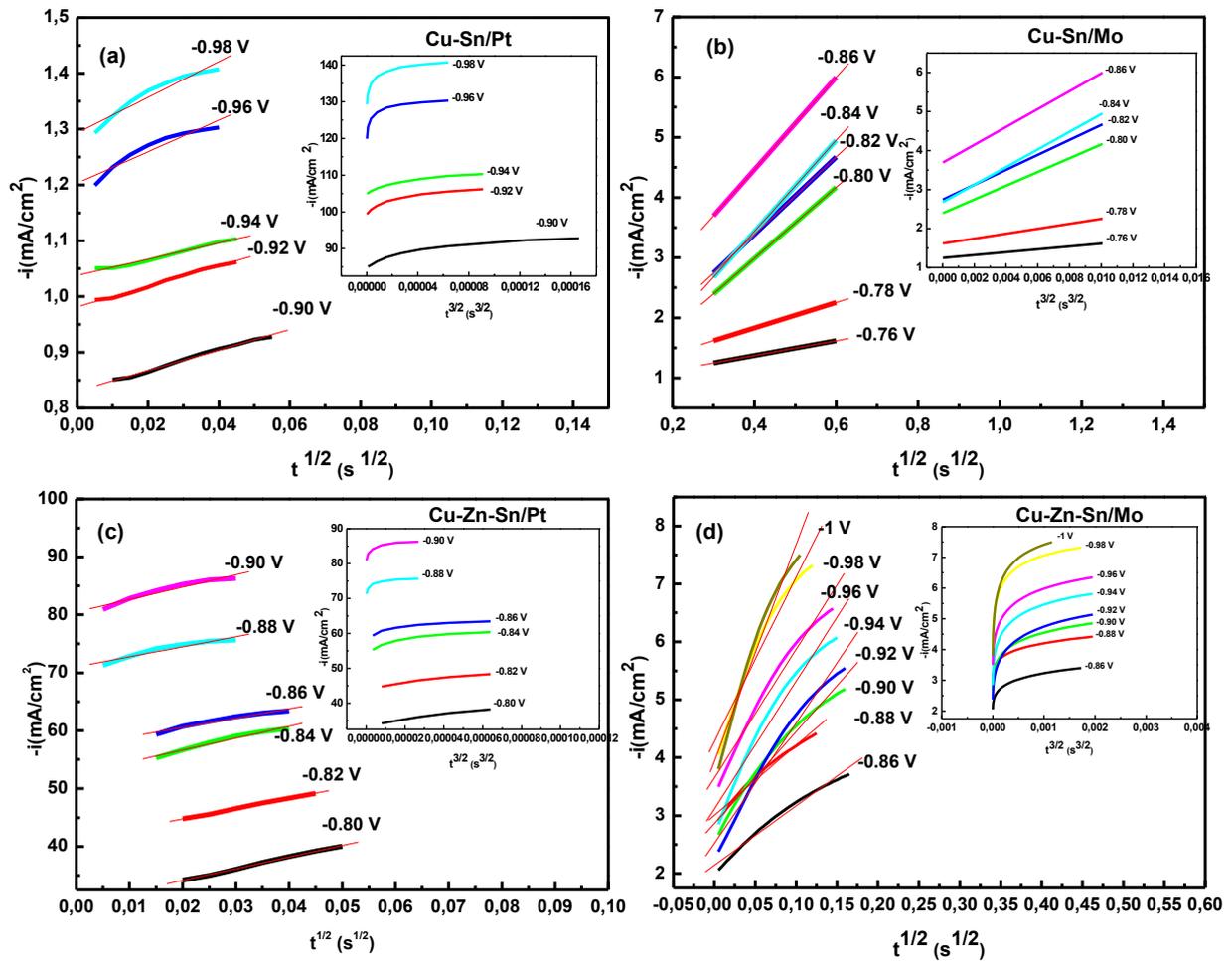


Figure III-13. Dépendance de courant transitoire en fonction de  $t^{1/2}$  et de  $t^{3/2}$  pour les premiers stades de nucléation lors l'électrodéposition de l'alliage : a), b) Cu-Sn, c) et d) Cu-Zn-Sn.

Afin de confirmer le type de nucléation, il est commode de mettre les équations des transitoires  $i(t)$  sous une forme adimensionnelle [10], selon le modèle de Scharifker-Hills.

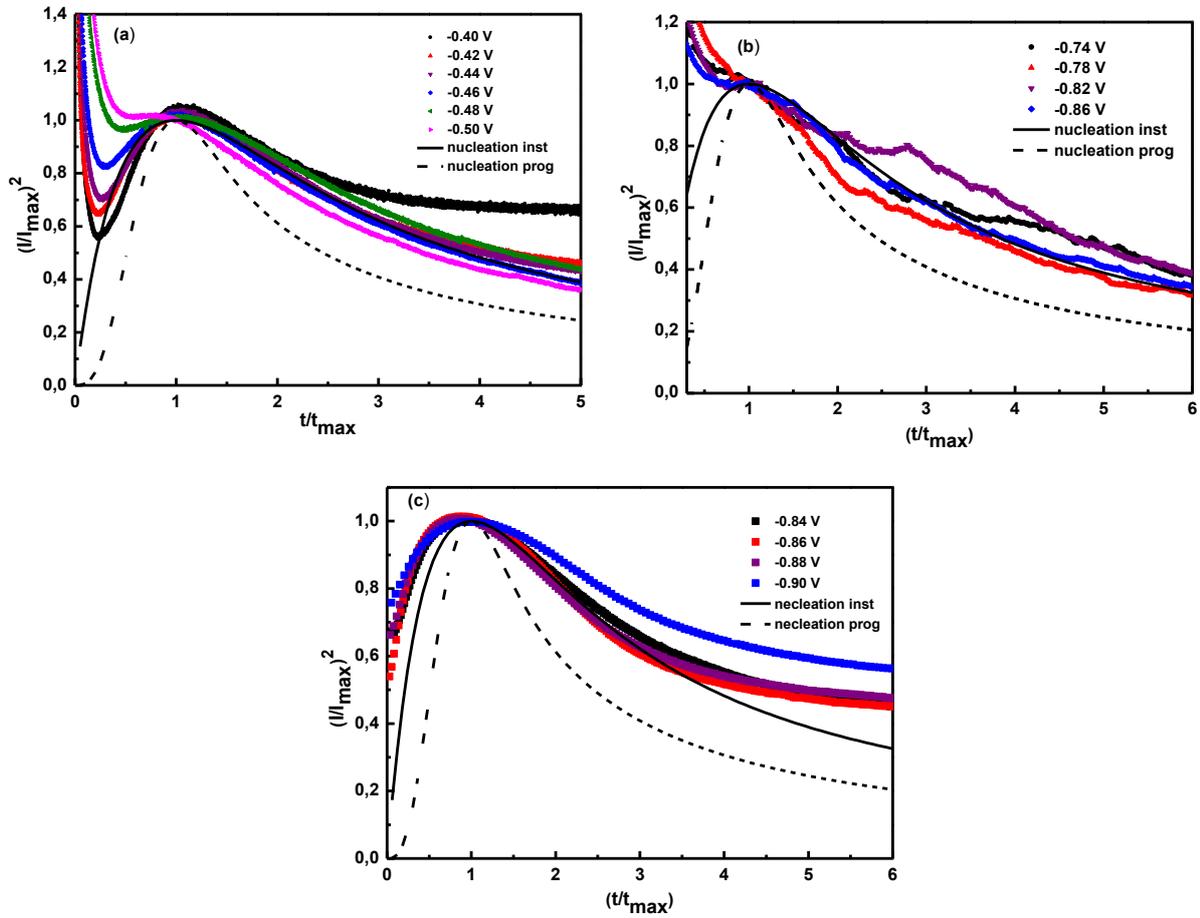
Ainsi pour une nucléation instantanée :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t_{max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-1.2564 \frac{t}{t_{max}}\right)\right]^2 \quad (\text{III-2})$$

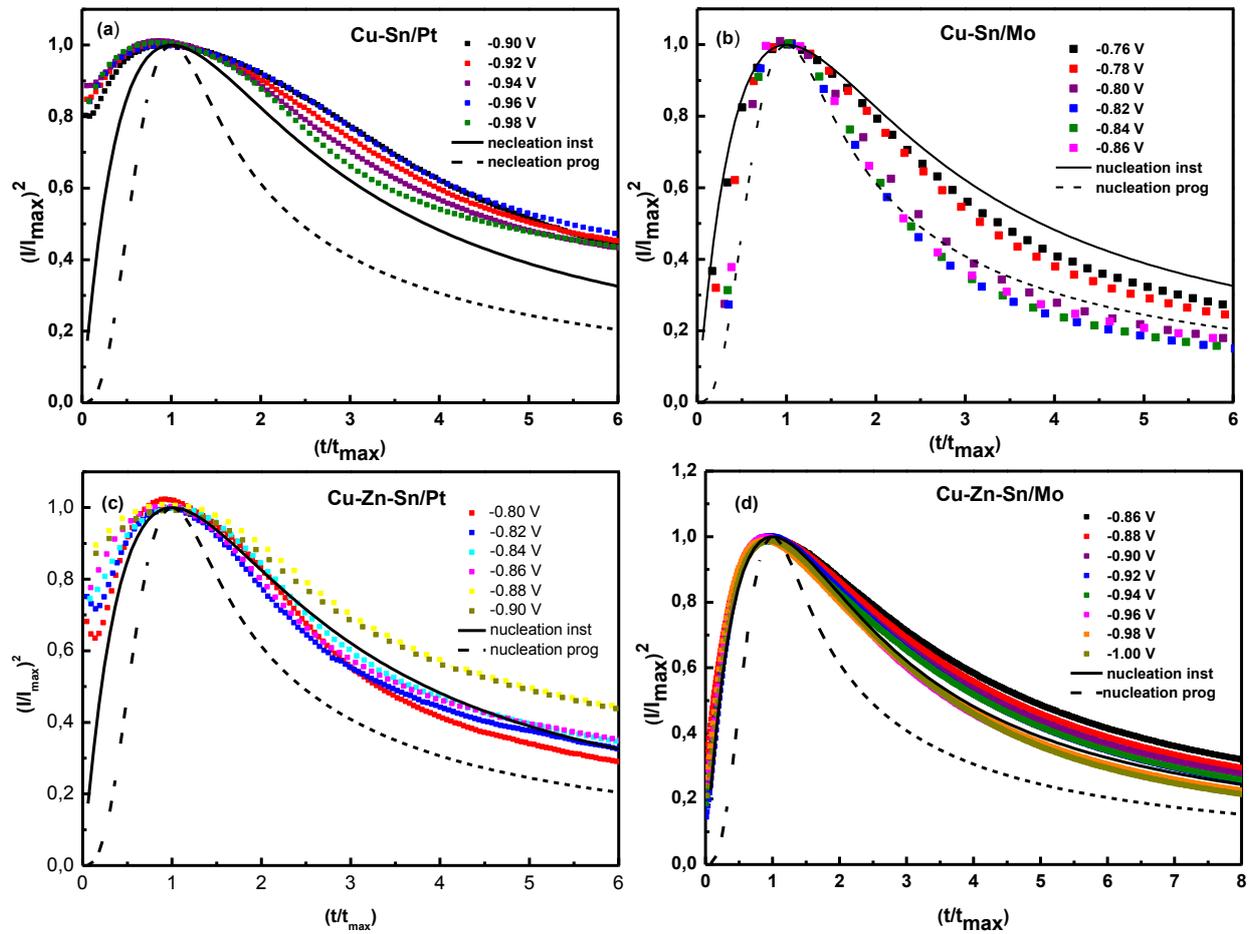
et pour une nucléation progressive :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = 1.2254 \left(\frac{t_{max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-2.3367 \frac{t^2}{t_{max}^2}\right)\right]^2 \quad (\text{III-3})$$

Les figure III-14 et III-15 montrent des exemples caractéristiques de transitoires normalisées de courbes expérimentales à différents potentiels appliqués lors de l'électrodéposition des métaux individuels Cu, Zn, Sn sur substrat de Pt et les alliages Cu-Sn, Cu-Zn-Sn sur différents substrats respectivement et des courbes théoriques correspondantes à des nucléations instantanée et progressive. En comparant les différentes courbes, il est clair que le Cu/Pt, Zn/Pt, Sn/Pt (figure III-14 a, b et c) et les alliages Cu-Sn/Pt ; Cu-Zn-Sn/Pt, Mo (figure III-15 a, c et ) adoptent une nucléation instantanée ; par contre lors l'électrodeposition de l'alliage Cu-Sn sur substrat de Mo (figure III.15.b) on trouve le passage d'une nucléation de type progressive à une nucléation de type instantanée lorsque  $t > t_{max}$ . Il est admis que lors d'une nucléation instantanée, la vitesse de croissance augmente avec le temps mais le nombre de sites actifs reste égal à sa valeur initiale [11]. Cela confirme ici que la surface de l'électrode est plus rapidement couverte. Ce qui peut vouloir dire que lorsque la surtension cathodique augmente agit sur l'accroissement des germes déjà déposés.



**Figure III-14.** Les transitoires normalisées des courbes expérimentales à différents potentiels appliqués lors de l'électrodéposition de a) Cu, b) Zn, c) Sn sur substrat de Pt respectivement. Également les courbes théoriques de nucléations progressive et instantanée sont présentées.



**Figure III-15.** Les transitoires normalisées des courbes expérimentales à différents potentiels appliqués lors de l'électrodéposition de : a), b) et c) pour Cu-Sn, d) et e) pour Cu-Zn-Sn respectivement. Également les courbes théoriques de nucléations progressive et instantanée sont présentées.

#### c) Détermination de quelques paramètres cinétiques

Nous avons vu précédemment que le mode de nucléation de Cu, Zn, Sn et des alliages Cu-Sn/Pt, Cu-Zn-Sn/Pt, Mo est instantané, ces résultats sont appliqués pour déterminer le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive et la densité de nucléation selon les relations :

$$D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.1629(nFC)^2} \quad (III-4)$$

$$N_0 = 0.065 \left( \frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{-1/2} \left( \frac{nFC}{i_{max} t_{max}} \right)^2 \quad (III-5)$$

Et comme le mode de nucléation pour l'alliage Cu-Sn/Mo est progressif, les résultats obtenus sont appliqués pour déterminer le coefficient de diffusion et le nombre total des nucléons de l'espèce électroactive selon les relations suivantes :

$$D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.2598(nFC)^2} \quad (III-6)$$

$$AN_0 = 0.02898 \left( \frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{-1/2} \frac{(nFC)^2}{i_{max}^2 t_{max}^3} \quad (III-7)$$

Les tableaux ci-dessous (Tableau III-6, 7, 8) rassemble quelques paramètres cinétiques. À partir de ces valeurs, il est important de noter le nombre des nucléons augmentent avec le potentiel appliqué. Ceci est également caractéristique d'un processus électrochimique gouverné par une nucléation –croissance tridimensionnelle (3D) sous control diffusionnel [12, 13].

**Tableau III-6.** Valeurs de E, N<sub>0</sub> et D à différents potentiels appliqués lors l'électrodéposition de Cu, Zn, Sn.

Système	E (V/ECS)	D <sub>inst</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	N <sub>0</sub> (cm <sup>-2</sup> )
<b>Cu/Pt</b>	-0.40	3,99 10 <sup>-6</sup>	52457,41437
	-0.42	4,17 10 <sup>-6</sup>	89700,56583
	-0.44	3,84 10 <sup>-6</sup>	118472,0482
	-0.46	4,50 10 <sup>-6</sup>	135945,4186
	-0.48	3,86 10 <sup>-6</sup>	276852,9121
	-0.50	4,48 10 <sup>-6</sup>	364205,1224
<b>Zn/Pt</b>	-0.74	1,47 10 <sup>-7</sup>	11400812,83
	-0.78	1,63 10 <sup>-7</sup>	24313564,47
	-0.82	1,79 10 <sup>-7</sup>	25027621,62
	-0.86	4,20 10 <sup>-7</sup>	27498050,23
<b>Sn/Pt</b>	-0.84	4,84 10 <sup>-6</sup>	882312,8165
	-0.86	4,94 10 <sup>-6</sup>	1152940,683
	-0.88	4,43 10 <sup>-6</sup>	1782491,909
	-0.90	4,25 10 <sup>-6</sup>	2540905,303

**Tableau III-7.** Valeurs de E, N<sub>0</sub> et D à différents potentiels appliqués lors l'électrodéposition de l'alliage Cu-Sn.

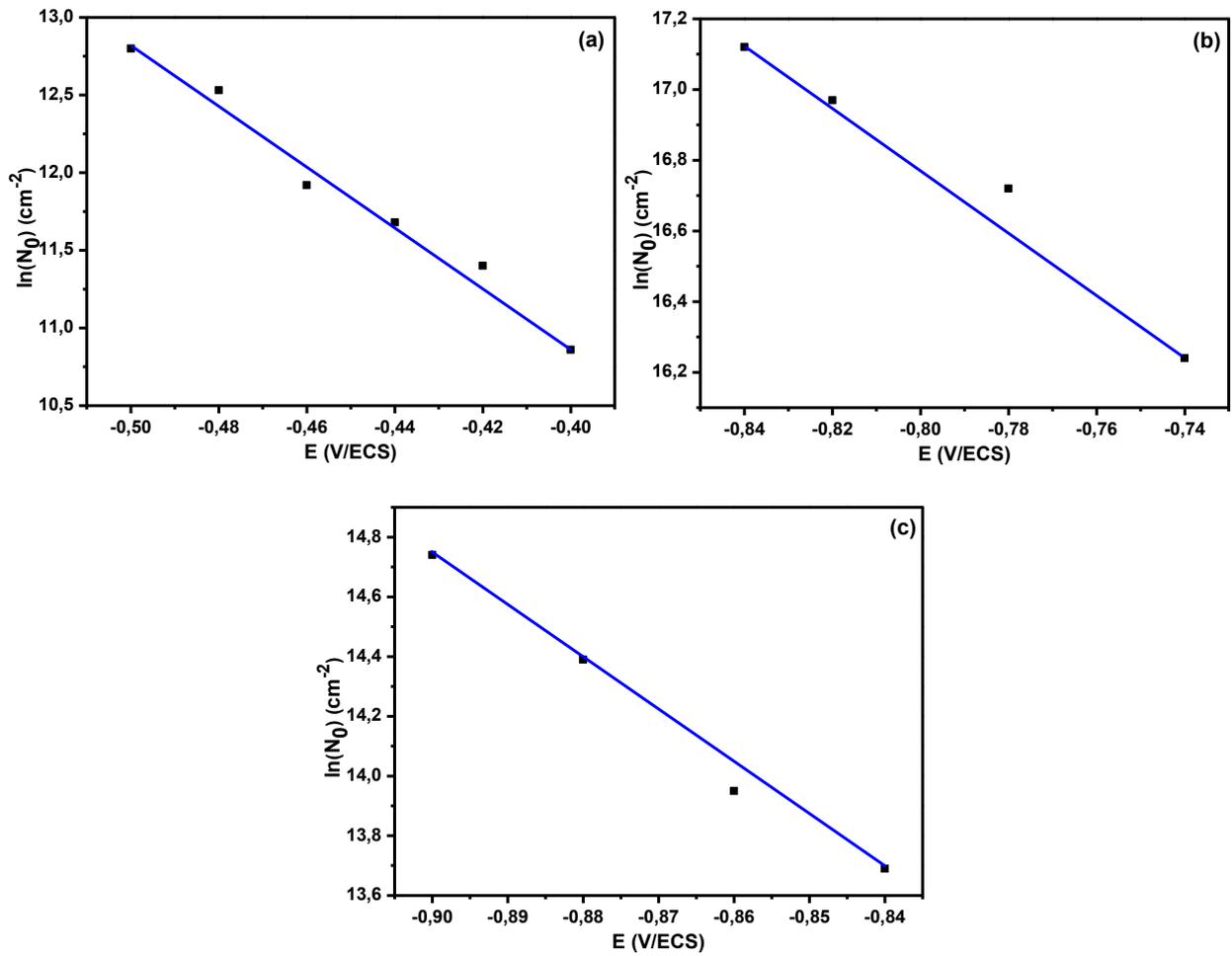
Système	E (V/ECS)	D <sub>inst</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	N <sub>0</sub> (cm <sup>-2</sup> )	AN <sub>∞</sub> (cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>Cu-Sn/Pt</b>	-0.90	1,48 10 <sup>-7</sup>	138725613,1	/
	-0.92	1,42 10 <sup>-7</sup>	195975884,9	/
	-0.94	1,35 10 <sup>-7</sup>	233905027,5	/
	-0.96	1,23 10 <sup>-7</sup>	383690748,4	/
	-0.98	1,00 10 <sup>-7</sup>	675174265,7	/
<b>Cu-Sn/Mo</b>	-0.76	1,08 10 <sup>-5</sup>	/	125453,4871
	-0.78	1,62 10 <sup>-5</sup>	/	107115,6723
	-0.80	1,87 10 <sup>-5</sup>	/	708396,0986
	-0.82	1,98 10 <sup>-5</sup>	/	667962,0001
	-0.84	2,03 10 <sup>-5</sup>	/	651324,1557
	-0.86	2,60 10 <sup>-5</sup>	/	509967,2949

**Tableau III-8.** Valeurs de E, N<sub>0</sub> et D à différents potentiels appliqués lors l'électrodéposition de l'alliage Cu-Zn-Sn.

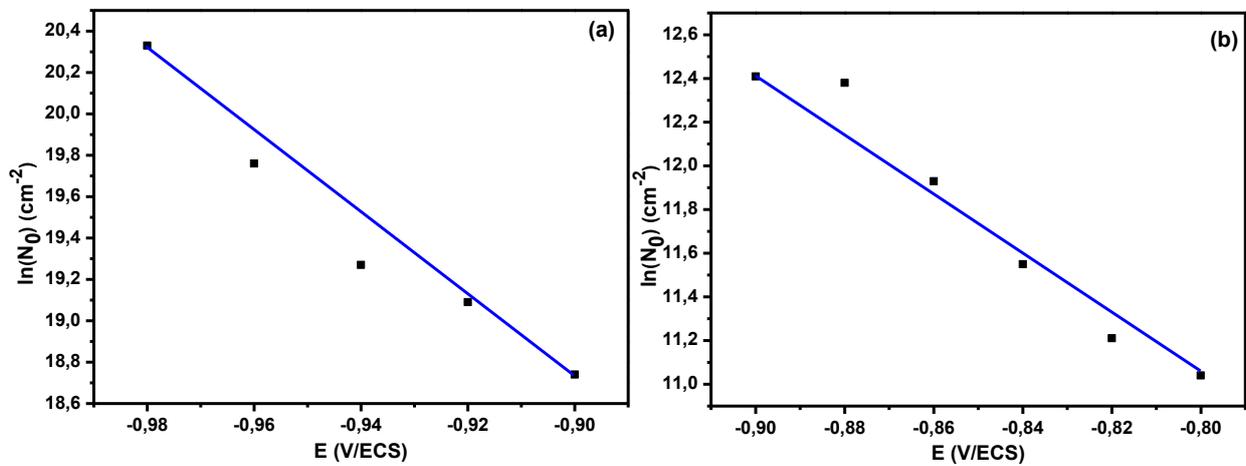
Système	E (V/ECS)	D <sub>inst</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	N <sub>0</sub> (cm <sup>-2</sup> )
<b>Cu-Zn-Sn/Pt</b>	-0.80	3,16 10 <sup>-4</sup>	62620,11135
	-0.82	3,83 10 <sup>-4</sup>	65169,17505
	-0.84	3,51 10 <sup>-4</sup>	103794,4589
	-0.86	2,95 10 <sup>-4</sup>	160812,7881
	-0.88	2,8310 <sup>-4</sup>	239070,5502
	-0.90	3,22 10 <sup>-4</sup>	245247,1039
<b>Cu-Zn-Sn/Mo</b>	-0.86	1,98 10 <sup>-5</sup>	187039,111
	-0.88	2,00 10 <sup>-5</sup>	244419,3143
	-0.90	2,15 10 <sup>-5</sup>	259582,5704
	-0.92	2,26 10 <sup>-5</sup>	265982,9601
	-0.94	2,1510 <sup>-5</sup>	328618,0165
	-0.96	2,2910 <sup>-5</sup>	333691,7363
	-0.98	2,43 10 <sup>-5</sup>	361783,1928
	-1.00	2,4110 <sup>-5</sup>	410511,0803

De plus, les valeurs de N<sub>0</sub> sont caractéristiques d'une nucléation de type instantanée, qui est caractérisée par un nombre limité (faible) de sites actifs (N<sub>0</sub>). Les valeurs de N<sub>0</sub> rassemblés dans ces tableaux ont été employées pour tracer la dépendance de lnN<sub>0</sub> en fonction de potentiel déposé lors de l'électrodéposition de Cu, Zn, Sn et l'alliage Cu-Sn, Cu-Zn-Sn sur substrat de Pt.

Dans les figures (III-16. a, b et c) et (III-17.a, b, c et d) le nombre de densité des sites actifs augmente de façon exponentielle avec le potentiel. L'augmentation exponentielle de N<sub>0</sub> avec le potentiel est généralement admise comme une augmentation de sites de nucléation actives avec le potentiel. Ceci est en total accord avec le modèle de la nucléation classique [14] ou  $N \propto \exp(-\Delta G_c/kT)$ , tel que  $\Delta G_c$  est l'énergie nécessaire pour la formation d'un nuclei critique, K est la constante de Boltzmann, T est la température absolue.



**Figure III-16.** Dépendance de  $\ln N_0$  en fonction de  $E$  pour l'électrodéposition de : a) Cu/Pt, b) Zn/Pt, c) Sn/Pt.

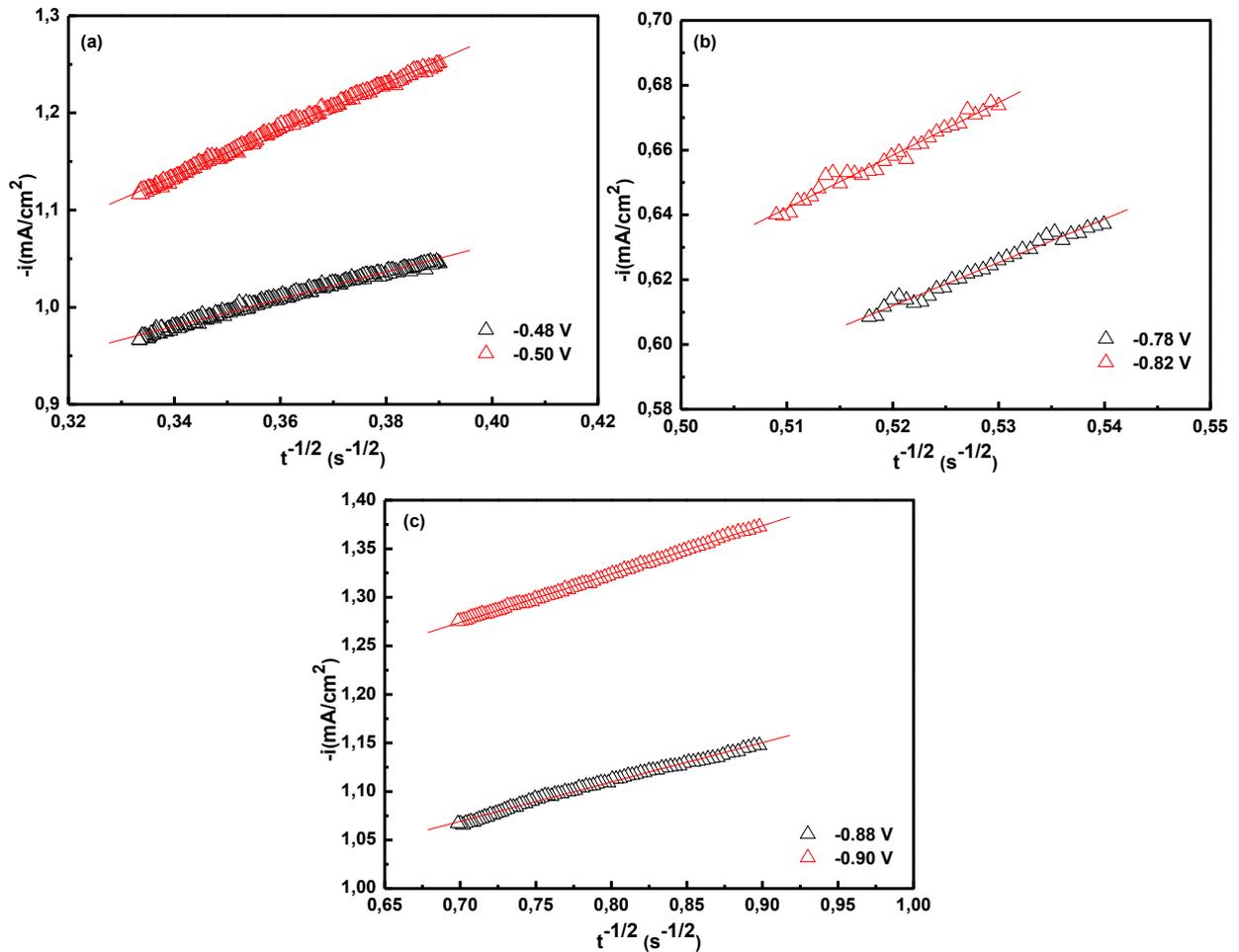


**Figure III-17.** Dépendance de  $\ln N_0$  en fonction de  $E$  pour l'électrodéposition des alliages de : a) Cu-Sn/Pt et b) Cu-Zn-Sn/Pt.

Les résultats de chronoampérométrie de la région d'état d'équilibre des données  $i(t)$  (à des temps longs :  $t > t_{\max}$ ) peut être utilisé pour calculer le coefficient de diffusion à différents potentiels en utilisant l'équation de Cottrell [14] :

$$D^{1/2} = (I t^{1/2} \pi^{1/2} / zFC) \quad (\text{III-8})$$

En outre, les coefficients de diffusion calculés de cette manière sont indépendants du potentiel, confirmant en partie que la forme du modèle est correcte. Dans les figures III-18, 19 et 20, la partie descendante des transitoires des figures III-10 et 11 ont donné un bon ajustement aux valeurs expérimentales.



**Figure III-18.** Courbes de Cottrell pour une croissance linéaire limitée par la diffusion lors de l'électrodéposition de : a) Cu, b) Zn et c) Sn, sur substrat de Pt.

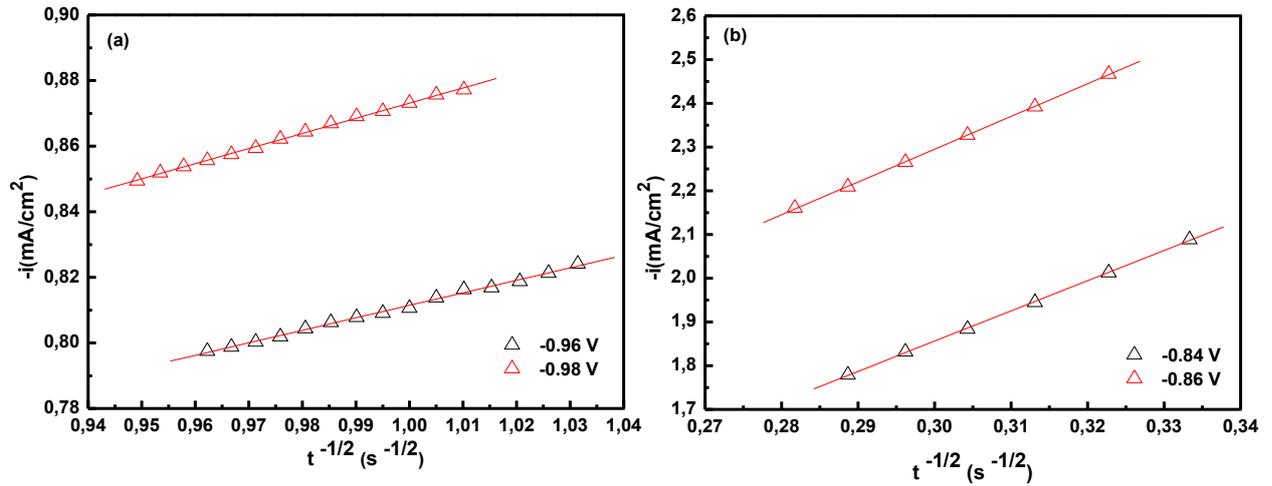


Figure III-19. Courbes de Cottrell pour une croissance linéaire limitée par la diffusion lors de l'électrodéposition de l'alliage CuSn sur substrat : a) Pt et b) Mo.

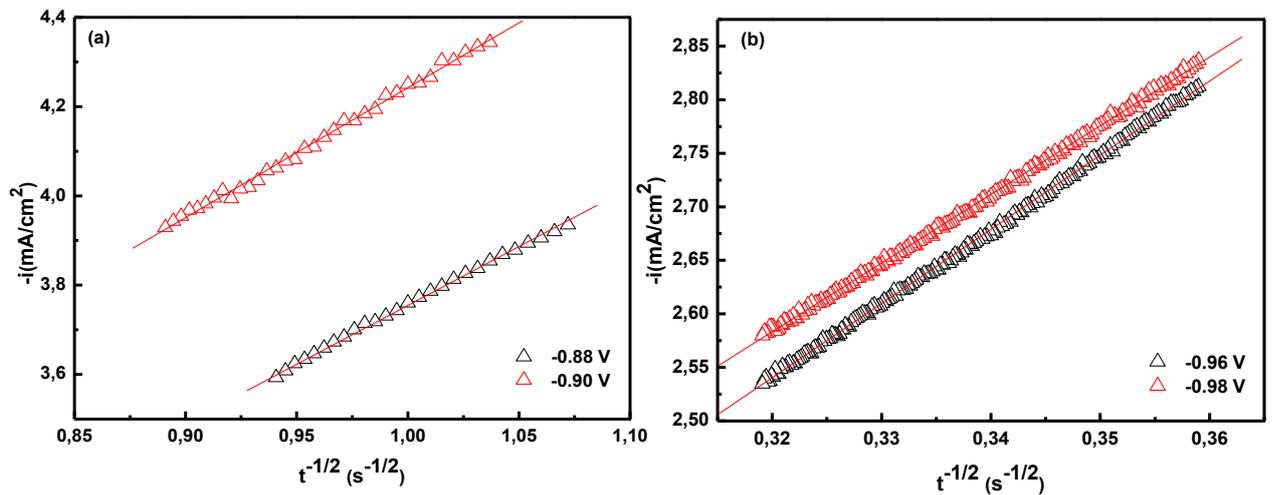


Figure III-20. Courbes de Cottrell pour une croissance linéaire limitée par la diffusion lors de l'électrodéposition de l'alliage CuZnSn sur substrat de : a) Pt et b) Mo.

Les coefficients de diffusion calculés à partir de ces deux équations (III-4) et (III-8) sont rassemblés dans les tableaux III-9, 10 et 11 en fonction du potentiel appliqué. Il est clair qu'un accord satisfaisant entre les valeurs calculées des coefficients de diffusion en utilisant les deux différentes méthodes est obtenu lors de la déposition de Cu, Zn, Sn et de l'alliage Cu-Sn, Cu-Zn-Sn sur les différents substrats. Les valeurs moyennes de ces coefficients obtenus à partir de  $i_{\max}$  et  $t_{\max}$  (Eq III-4) sont de l'ordre de  $4.17 \cdot 10^{-6}$ ,  $2.52 \cdot 10^{-7}$  et  $4,34 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  pour l'électrodéposition de Cu, Zn et Sn respectivement ; ainsi de  $1.73 \cdot 10^{-7}$ ,  $2.31 \cdot 10^{-5}$  pour l'alliage de Cu-Sn/Pt, Mo; de  $3.02 \cdot 10^{-4}$  et  $2.36 \cdot 10^{-5}$  pour l'alliage de Cu-Zn-Sn/Pt, Mo respectivement. Ces valeurs sont en excellent accord avec ceux obtenus d'après l'équation de Cottrell, (Eq III-8).

**Tableau III-9.** Comparaison de coefficient de diffusion (D) obtenus à partir de  $i_{\max}$  et  $t_{\max}$  (équation III-4) et suivant l'équation de Cottrell pour l'électrodéposition du Cu, Zn et Sn.

Système	E (V/ECS)	D ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ) Eq (III.4)	D ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ) Cottrell
Cu/Pt	-0.48	$3,86 \cdot 10^{-6}$	$2,99 \cdot 10^{-5}$
	-0.50	$4,48 \cdot 10^{-6}$	$6,74 \cdot 10^{-5}$
Zn/Pt	-0.78	$1,63 \cdot 10^{-7}$	$1,34 \cdot 10^{-7}$
	-0.82	$1,79 \cdot 10^{-7}$	$5,39 \cdot 10^{-7}$
Sn/Pt	-0.88	$4,43 \cdot 10^{-6}$	$2,84 \cdot 10^{-5}$
	-0.90	$4,25 \cdot 10^{-6}$	$6,40 \cdot 10^{-5}$

**Tableau III-10.** Comparaison de coefficient de diffusion (D) obtenus à partir de  $i_{\max}$  et  $t_{\max}$  (équation III-4 et III-6) et suivant l'équation de Cottrell pour l'électrodéposition de l'alliage Cu-Sn.

Système	E (V/ECS)	D ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ) Eq (III.4)	D ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ) Cottrell
CuSn/Pt	-0.96	$1,23 \cdot 10^{-7}$	$7,49 \cdot 10^{-6}$
	-0.98	$1,00 \cdot 10^{-7}$	$8,99 \cdot 10^{-6}$
CuSn/Mo	-0.84	$2,03 \cdot 10^{-5}$	$7,20 \cdot 10^{-4}$
	-0.86	$2,60 \cdot 10^{-5}$	$8,63 \cdot 10^{-4}$

**Tableau III-11.** Comparaison de coefficient de diffusion (D) obtenus à partir de  $i_{\max}$  et  $t_{\max}$  (équation III-4) et suivant l'équation de Cottrell pour l'électrodéposition de l'alliage Cu-Zn-Sn.

Système	E (V/ECS)	D ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ) Eq (III.4)	D ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ) Cottrell
CuZnSn/Pt	-0.88	$2,83 \cdot 10^{-4}$	$2,64 \cdot 10^{-3}$
	-0.90	$3,22 \cdot 10^{-4}$	$5,46 \cdot 10^{-3}$
CuZnSn/Mo	-0.96	$2,29 \cdot 10^{-5}$	$7,02 \cdot 10^{-4}$
	-0.98	$2,43 \cdot 10^{-5}$	$5,94 \cdot 10^{-4}$

### III.2.5. Propriétés anticorrosives des dépôts

#### a) Droites de Tafel

Afin d'étudier la stabilité des dépôts ternaires (CuZnSn) dans une solution NaCl 3.5%, nous avons tracé les droites de Tafel. Cela nous a permis de retirer les paramètres électrochimiques, tel que le courant, le potentiel de corrosion et la résistance de polarisation pour des dépôts de 10 minutes sur des substrats en Pt et en Mo, avec différentes valeurs de potentiels (Figure III-21. a et b). Les résistances de polarisations ( $R_p$ ), les valeurs de densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) et de potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) sont présentés dans le tableau III-12.

La partie cathodique de la courbe de polarisation est contrôlée par la réaction de réduction des ions  $H^+$  entraînant un important dégagement gazeux de dihydrogène. Aucun phénomène de passivation n'est observé. La partie anodique est semblable à un « mur » d'oxydation avec une augmentation très rapide du courant au fur et à mesure que la surtension appliquée augmente.

**Tableau III-12.** Valeurs de  $E_{corr}$  et  $i_{corr}$  déterminées par la méthode de Tafel.

	Dépôt	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$R_p$ (ohm.cm <sup>2</sup> )
<b>Pt</b>	-1V	-593.4	0.2070	360.25
	-1.1V	-751.3	0.2140	131.87
	-1.2V	-869.9	0.2289	36.25
<b>Mo</b>	-1V	-648.2	0.2175	168.72
	-1.1V	-669	2.4701	65.38
	-1.3V	-682.8	2.6016	34.09

Il est important de noter que lorsque le potentiel de dépôt diminue, le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) et la résistance de polarisation ( $R_p$ ) se déplacent vers des valeurs négatives, par contre la densité de courant ( $i_{corr}$ ) augmente. Cela reviendrait à l'incorporation progressive du zinc qui affaiblit le caractère de noblesse du dépôt.

#### b) Mesure de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La figure III-22 représente le diagramme d'impédance de l'électrode de Pt, obtenu pour une solution de 0.015 M de chlorure de cuivre, 0.025 M de chlorure de zinc, 0.05 M de chlorure d'étain et 0.15 M de citrate, avec pH= 4.2, à différents potentiels. Les diagrammes

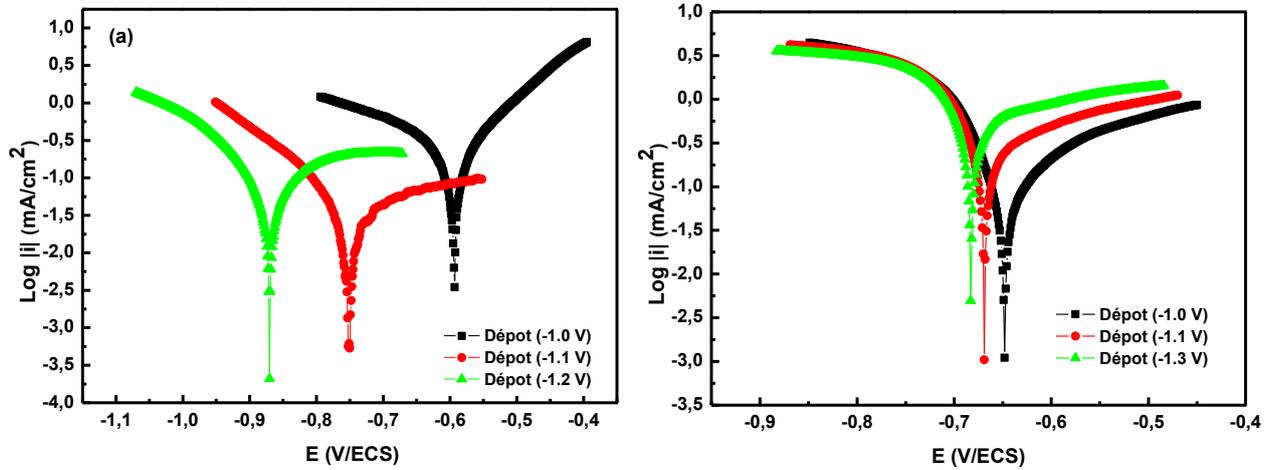
d'impédances ont été tracés au potentiel d'abandon / Ag/AgCl dans le plan complexe  $-Im(Z)$  en fonction de  $Re(Z)$  d'une gamme de fréquence allant de 100 KHz jusqu'à 10 mHz à une amplitude de 10 mV. Le diagramme nous permet d'estimer les valeurs des différentes résistances de notre système électrochimique. On peut estimer la valeur de la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  par l'extrapolation de l'arc du cercle jusqu'à l'axe des réels aux faibles fréquences.

Le diagramme de Nyquist montre que pour les substrats étudiée Pt, une seule boucle capacitive à haute fréquence peut être attribuée au transfert de charge (figure III-22). Les valeurs de  $R_{tc}$  ainsi que celles de la capacité de la double couche ont été évaluées à partir de ces diagrammes sont rassemblées dans le tableau III-13.

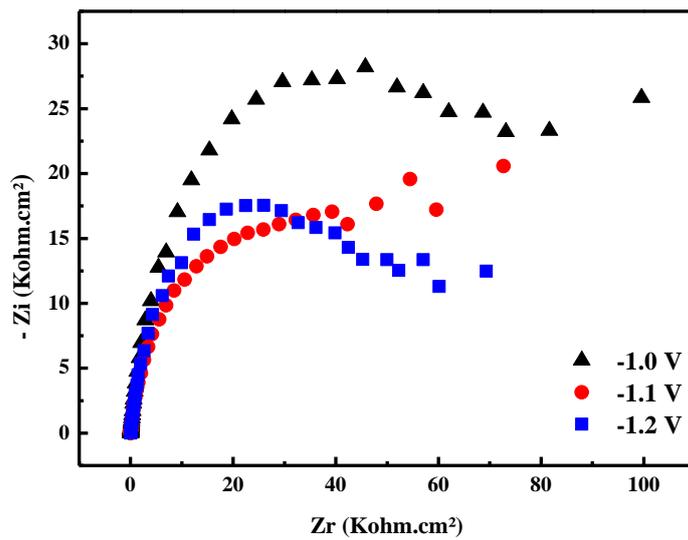
**Tableau III-13.** Valeurs de  $R_{tc}$  et  $C_{dc}$  relevées du diagramme d'impédance.

Dépôt	$R_{tc}$ (kohm.cm <sup>2</sup> )	$C_{dc}$ (μF/cm <sup>2</sup> )
-1.0 V	66.78	23.83
-1.1 V	42.03	30.28
-1.2 V	47.97	20.96

D'après les résultats (tableau III-13), on remarque que globalement, la résistance à la corrosion du dépôt ternaire CuZnSn, diminue avec l'augmentation de la surtension appliquée, dû à l'insertion du zinc, La capacité de la double couche résultante varie dans le sens inverse de la résistance.



**Figure III-21.** Courbes de polarisation pour le CuZnSn dans une solution de NaCl 3.5% :  
a) substrat de Pt, b) substrat de Mo.



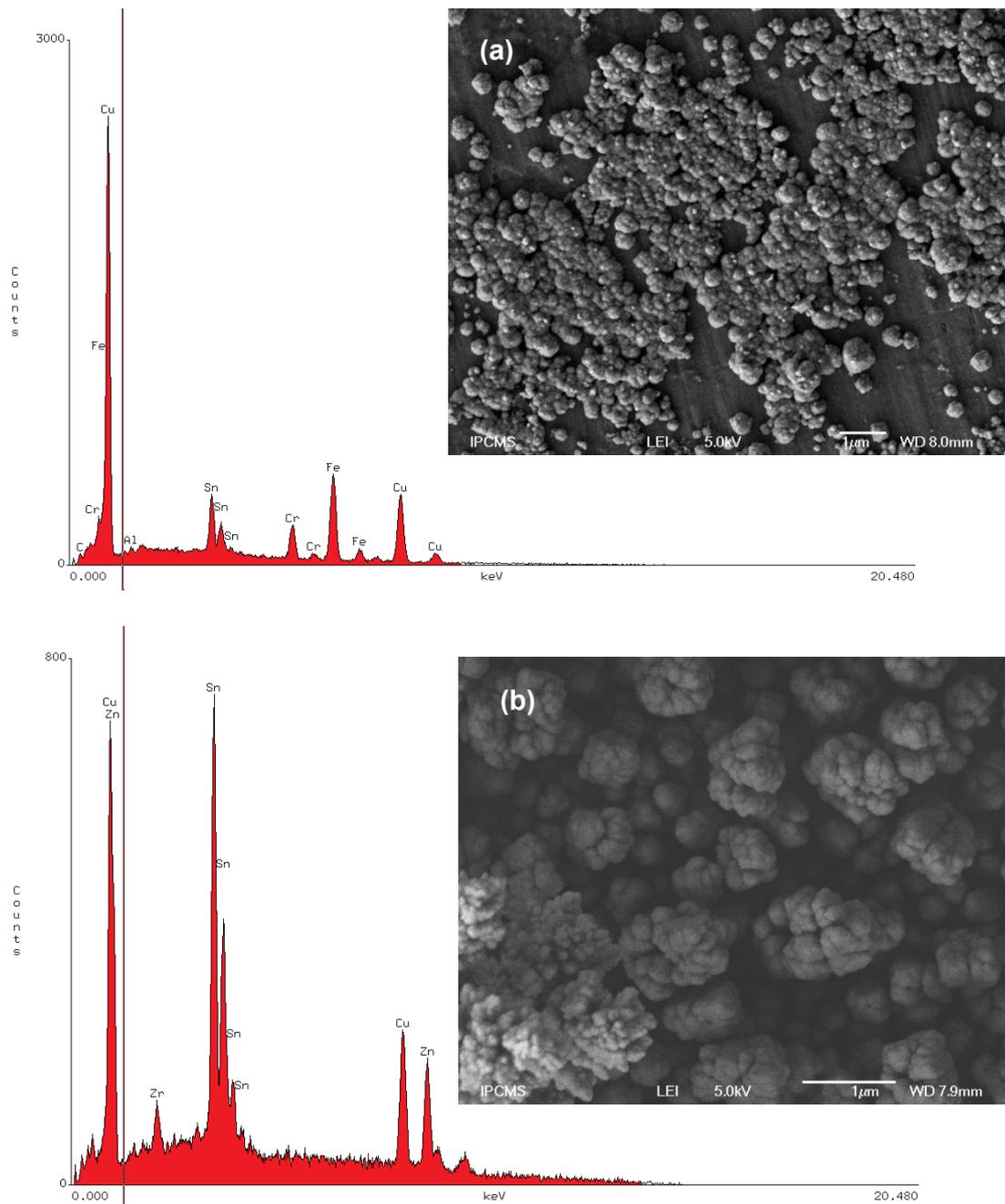
**Figure III-22.** Diagramme d'impédance électrochimique du système Cu(II)-Zn(II)-Sn(II) en milieu de citrate de sodium (0.15 M) avec différents potentiels sur substrat de Pt.

### III.3. Etude morphologique et compositionnelle

La morphologie des dépôts ternaires Cu-Zn-Sn a été étudiée à l'aide de la microscopie électronique à balayage de type Jeol – JSM-7100F (Field Emission Scanning Electron Microscope) dont l'accélération peut aller jusqu'à 30 KV et l'agrandissement à 150000 fois. Les images de MEB des dépôts sont représentées sur la figure III-23(a et b). Pour cette étude des dépôts de 30 minutes de durée ont été effectués sur des substrats en acier à partir d'une solution légèrement acide (pH= 4.2) contenant 0.15 M de chlorure de cuivre, 0.25 M de chlorure de zinc, 0.15 M de chlorure d'étain en plus de 0.15 M de citrate de sodium. Les dépôts obtenus étaient compacts et couvraient uniformément la surface du substrat.

L'analyse de la composition de ces dépôts a été effectuée par EDS couplée au microscope électronique à balayage équipé. Sur la figure III-23, nous rapportons les spectres EDS déposés à -0.6 V/ECS et -1.1V/ECS. Comme on peut le constater, on détecte dans les dépôts les mêmes éléments contenus dans le précurseur à savoir Cu, Zn et Sn mais avec des concentrations différentes de celles des solutions. Les autres éléments présents dans le spectre proviennent d'une part du substrat en acier.

La figure III-24, montre l'évolution de la composition chimique des dépôts CuZnSn en fonction du potentiel appliqué. En faisant augmenter le potentiel, la teneur en de cuivre diminue pendant que celle de l'étain augmente. Par contre, pour le Zn, on remarque l'absence de ce dernier dans le dépôt pour de faibles surtensions et n'est détecté qu'à partir de -0.8 V/ECS. De ces résultats, le domaine de potentiel choisi pour effectuer des dépôts ayant la stoechiométrie  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}$  et permettant la synthèse du matériau CZTSe, était de -1.0 à -1.1 V/ECS.



**Figure III-23.** Micrographie électronique (MEB) et composition chimique (EDS) du dépôt CuZnSn (substrat en acier ordinaire) en fonction du potentiel appliqué (V/ECS) : -0.6 (a) et -1.1 (b)

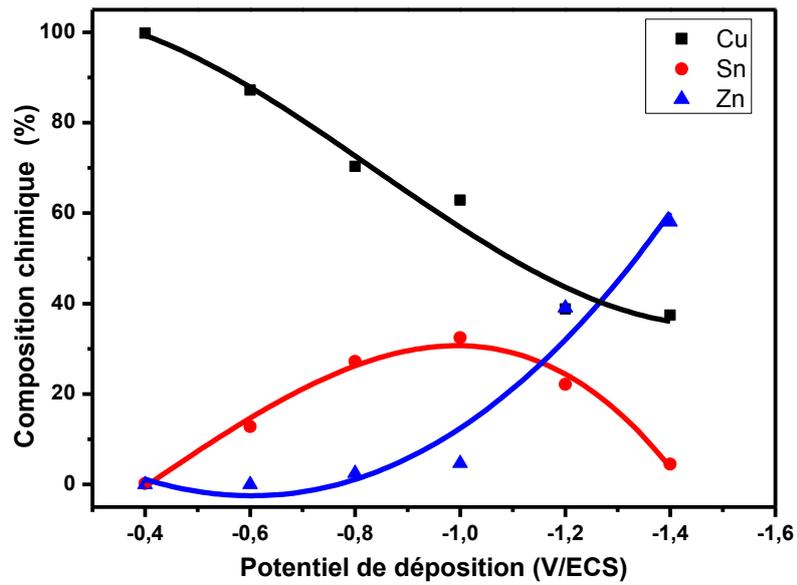


Figure III-24. Evolution de la composition chimique (EDS) des dépôts CuZnSn en fonction du potentiel appliqué (V/ECS).

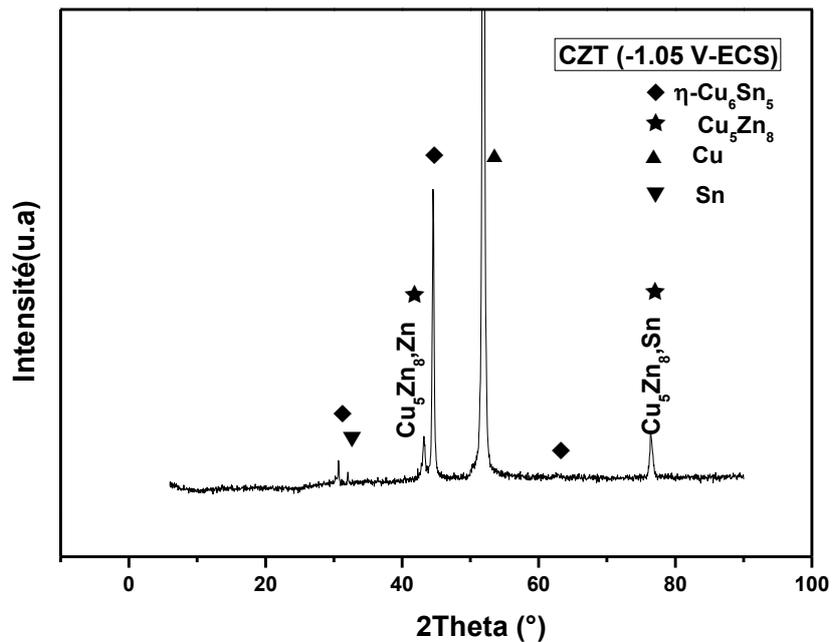


Figure III-25. Spectre de diffraction des rayons X d'un dépôt ternaire CuZnSn obtenu à -1.05 V/ECS et à température ambiante.

### III.4. Etude structurale des dépôts

Le spectre de diffraction des rayons X de dépôt ternaire CZT est présenté sur la figure III-25. Des signaux de diffraction localisés aux angles  $30.6^\circ$ ,  $32.1^\circ$ ,  $42.7^\circ$ ,  $44.88^\circ$ ,  $51.56^\circ$ ,  $63^\circ$  et  $76.6^\circ$  sont identifiés. La caractérisation structurale du dépôt est difficile. Premièrement, le pic à  $32.1^\circ$  montre la présence d'étain métallique tétragonal, qui est une forme stable à température ambiante, ainsi le pic à  $51.56^\circ$  montre la présence du cuivre métallique. Les autres pics peuvent être attribués à plusieurs composés parce que les pics de diffraction du  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ou  $\text{CuZn}$  et  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  sont très proches l'une de l'autre. Les composés Cu-Sn et Cu-Zn ayant un rapport 1:1 ont des structures très proches. Cette structure est en accord avec celle présentée par *Araki et al.* [15].

### III.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous allons aborder l'étude de la synthèse du composé ternaire, qui est utilisé comme des précurseurs dans la cellule solaire à base de  $\text{CuZnSnSe}$ . Pour ce faire, nous procéderons à l'analyse du comportement électrochimique des systèmes individuels, puis binaires et ternaires.

L'étude par voltampérométrie cyclique de systèmes individuels Cu, Zn, Sn, binaire CuSn et ternaire CuZnSn nous a permis de déterminer le potentiel de l'électrodéposition de chaque métal ainsi que celui de l'alliage.

L'étude de la nucléation, nous aider de déterminer les processus de croissance électrochimique intervenant dans les premiers instants de l'électrodéposition du Cu, Zn, Sn, du l'alliage binaire CuSn et de l'alliage ternaire CuZnSn, qui suit un mode de nucléation - croissance tridimensionnelle (3D) sous contrôlé diffusionnel.

Le calcul du coefficient de diffusion (D) par deux méthodes, a permis de mettre en évidence plusieurs tendances. L'étude à différents potentiels appliqués a montré que le coefficient de diffusion (D) est presque stable avec l'augmentation du potentiel.

La caractérisation des dépôts CuZnSn au microscope électronique à balayage a montré que le potentiel appliqué conduit à des dépôts couvrant toute la surface, compacts et uniforme.

La caractérisation structurale par DRX, des dépôts ternaires montrent la présence de la phase ternaire CuZnSn.

#### Références bibliographiques

- [01] J.O'M. Bockris, S.U.M. Khan. Surface Electrochemistry, Plenum Press, New York (1993).
- [02] G. Oskam, J. G. Long, A. Natarajan, P. C. Searson, *J.Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998) 1927.
- [03] M. B. Q. Arganaraz, C. I. Vazquez, G. I. Lacconi, *J. Electroanal. Chem.*, 639 (2010) 95.
- [04] A. J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, (1980).
- [05] D. Pletcher, R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Horwood Publishing, Limited, England, (1985).
- [06] J. Guillon, J. Besson, *Manipulations d'électrochimie*, Dunod (1972)
- [07] V. Bertagna, M. Chemla, *L'indispensable en électrochimie*, édition Bréal, Paris (2001).
- [08] B. R. Scharifker, G. J. Hills, *Electrochim. Acta.* 28 (1983) 879.
- [09] A.B. Soto, E.M. Arce, M. Palomar-Pardave, I. Gonzalez, *Electrochim. Acta* 41 (1996)2647.
- [10] B. R. Scharifker, G. J. Hills, *Electrochim. Acta.* 28 (1983) 879.
- [11] S. Omanovic, M. Metikos-Hukovic, *Thin Solid Films.* 458 (2004) 52.
- [12] P. Chamelot, B. Lafage, P. Taxil, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1570.
- [13] K. Serrano, P. Taxil, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 505.
- [14] Southampton Electrochemistry Group, T.J. Kemp (Ed.) in, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK (1985) Chapter 9.
- [15] H. Araki, Y. Kubo, A. Mikaduki, K. Jimbo, W. S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi, et A. Takeuchi, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, p. 996, 2009.

---

# Chapitre IV :

Synthèse et caractérisation des dépôts  
photo-actif  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

---

### Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les résultats de la réalisation expérimentale des dépôts métalliques quaternaires du CZTSe sur substrat ITO obtenue à partir de leurs solutions métalliques aqueuses. En préliminaire, nous allons présenter les techniques de synthèse de CZTSe qui peuvent être scindés en deux catégories : «processus en seule étape» et «processus en deux étapes».

Ensuite des analyses par MEB, EDS, XPS, DRX et REM pour les couches minces déposés seront présentées dans ce chapitre, de même qu'une étude optique a été utilisé pour calculé le gap du composé quaternaire CZTSe.

### IV.1. Synthèse des dépôts quaternaires CuZnSnSe en une seule étape

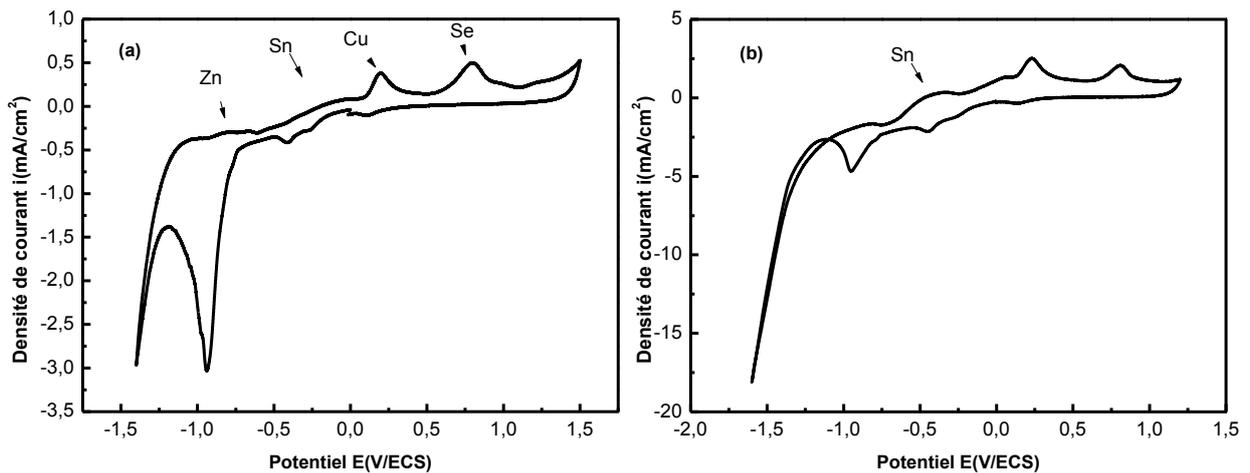
La préparation du matériau CuZnSnSe peut-être réalisée par différentes méthodes. Des exemples cités dans la littérature comprennent co-évaporation à haute température [1-2], pulvérisation cathodique [3], déposition au laser pulsé [4], par pyrolyse [5] et par électrodéposition [6]. La dernière technique gagne beaucoup d'attention parce vu la simplicité du processus ne nécessitant pas de vide poussé. En outre, elle implique souvent des solutions ou des suspensions qui contiennent tous les constituants métalliques ; Un choix judicieux des conditions d'électrolyse doit favoriser leur alliage homogène lors de la formation de la couche de précurseur.

Dans notre cas, nous avons synthétisé le dépôt quaternaire CZTSe par voie électrochimique, qui représente un procédé simple et moins coûteux. La solution chimique des précurseurs est élaborée à partir d'une solution de citrate de sodium dans laquelle nous avons dissout, avec des concentrations fixes, les produits chimiques sources des divers composés constituant la couche mince (chlorure de cuivre, chlorure de zinc, chlorure d'étain et l'oxyde de sélénium). L'étude électrochimique a été effectuée sur des substrats en platine, alors que l'électrodéposition du composé quaternaire CZTSe est réalisée sur un substrat d'ITO, dont le pH est fixé à une valeur environ 4,2.

#### IV.1.1. Comportement électrochimique du système Cu-Zn-Sn-Se

Le comportement électrochimique de l'alliage quaternaire Cu-Zn-Sn-Se dans le bain électrolytique, contenant 0.015M CuCl<sub>2</sub> + 0.025M ZnCl<sub>2</sub> + 0.05M SnCl<sub>2</sub> + 0.05 M SeO<sub>2</sub> + 0,15 M Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> à pH=4.2, est effectué en présence et en absence du 0.1 M C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>

(hydroquinone) comme antioxydant des ions d'étain. Les voltamogrammes sont présentés dans la figure IV-1(a et b). Tous les pics anodiques relatifs à l'oxydation du zinc, de l'étain, du cuivre ainsi que du sélénium sont présents sur le voltamogramme. Il est clairement visible que le courant relatif à l'oxydation de l'étain n'est pas affecté en présence de l'hydroquinone. Pour la partie cathodique, il est difficile de distinguer les différentes réactions se produisant à l'interface, vue la présence des quatre éléments en même temps. Il en ressort la nécessité d'étudier le comportement du sélénium seul pour en avoir une idée plus précise.



**Figure IV-1.** Voltampérommes cycliques du système Cu-Zn-Sn-Se, sur une électrode de Pt dans une solution de citrate de sodium (0,15 M, pH =4,2) (a), avec l'addition de 0.1 M hydroquinone (b), vitesse de balayage de potentiel  $\nu = 25 \text{ mV.s}^{-1}$ .

#### IV.1.2. Spectroscopie photoélectronique de rayons X (XPS)

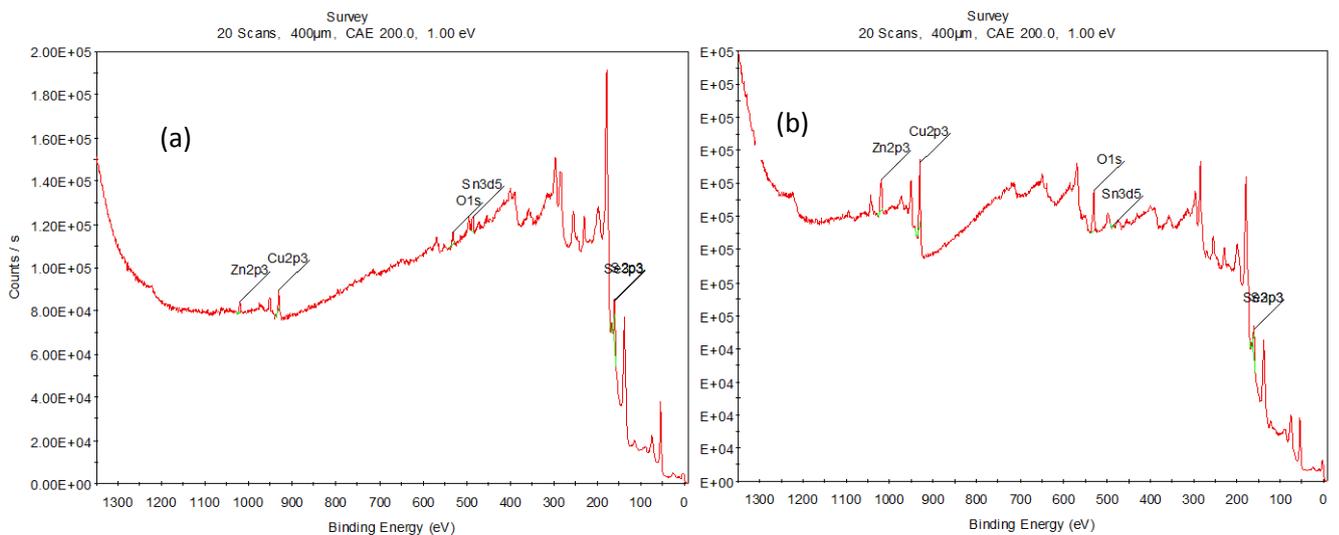
La composition élémentaire homogénéité dans le composé CZTSe sous séquences et les rapports de différente composition était étudiée par des mesures XPS effectuées à deux différentes températures de déposition (20 min 20 C° et 80 C° respectivement). Dans la figure IV-2 tous les éléments Cu, Zn, Sn et Se constituant le quaternaire CZTSe sont identifiées dans les deux spectres XPS. On constate également l'augmentation de la teneur en cuivre lorsque la température de déposition est élevée, due probablement à l'accélération de la réduction des ions de cuivre, comparé aux autres éléments. D'autre part, le signal de l'oxygène apparu est originaire des couches d'oxydes formés après le dépôt.

Le détail de la composition, mesurée par XPS, à travers la couche de la surface est listé dans le tableau IV-1. Il est montré que la surface est riche en Cu (4.02 % dans 20 C° - 15.92

dans 80C°) et en Se (39.65 % dans 20 C°- 21.24 dans 80 C°), par contre elle est pauvres en Zn (3.56 % dans 20 C°- 7.70 dans 80C°). Le Zn2p<sub>3</sub>, Cu2p<sub>3</sub>, Sn3d<sub>5</sub>, S2p<sub>3</sub>, Se3p<sub>3</sub> ont été analysés. Le pic de Cu2p<sub>3</sub> est observée au niveau des énergies de liaison de 2.34 eV et 3,16 eV pour des températures de 20C°- 80C° respectivement. Ce indique la présence des ions Cu<sup>2+</sup>. Les pics résolus à des énergies de liaison 0.61, 3 .53,3.33, 3.20, 0.78 et 3.54 eV correspondent à Zn2p<sub>3</sub>, Sn3d<sub>5</sub> et Se3p<sub>3</sub> pour des températures de 20C°- 80C° respectivement.

**Tableau IV-1.** La composition élémentaire de tous les constituants du composé quaternaire CZTSe.

20 C°				80 C°			
Nom	Pic BE	FWHM eV	% at.	Nom	Pic BE	FWHM eV	% at.
Zn2p <sub>3</sub>	1020.19	0.61	3.56	Zn2p <sub>3</sub>	1020.19	3.20	7.70
Cu2p <sub>3</sub>	931.16	2.34	4.02	Cu2p <sub>3</sub>	931.16	3.16	15.92
O1s	530.35	2.86	16.27	O1s	530.35	3.72	44.40
Sn3d <sub>5</sub>	485.34	3.53	3.72	Sn3d <sub>5</sub>	485.34	0.78	0.19
S2p <sub>3</sub>	160.84	1.02	32.78	S2p <sub>3</sub>	160.84	1.25	10.54
Se3p <sub>3</sub>	159.96	3.33	39.65	Se3p <sub>3</sub>	159.96	3.54	21.24



**Figure IV-2.** Spectres XPS des couches minces CZTSe a déferentes température de déposition.

**IV.2. Synthèse des dépôts quaternaires Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> en deux étapes**

Le second type de procédés de synthèse consiste en la déposition d'une couche précurseur définie comme couche contenant les éléments Cu, Zn et Sn sous forme métallique sui d'une autre de sélénium à partir d'un autre bain. Dans la deuxième étape, en chauffant le précurseur, sous vide à une température définie. Cette étape est généralement désignée comme la sélénisation et conduit à la cristallisation de la phase kesterite ou stannite.

**IV.2.1. Dépôt de la couche métallique CuZnSn**

La synthèse de précurseur métallique est basée sur l'électrodéposition de dépôt ternaire CuZnSn sur substrat d'ITO, à des potentiels de -1.05 V et -1.1 V pendant 30 minutes. L'électrolyte des précurseurs est élaborée à partir d'une solution de citrate de sodium, en présence des produits chimiques sources des divers composés constituant la couche mince (chlorure de cuivre, chlorure de zinc et chlorure d'étain). Le pH est fixé à une valeur environ 4,2.

**IV.2.2. La sélénisation**

Après avoir synthétisé le précurseur Se/CuZnSn/ITO, la deuxième étape consiste à chauffer les échantillons obtenus, à l'aide d'un four couplé à une pompe à vide. La température de chauffage variait entre 350° jusqu'à 550°.

**IV.2.2.1. Comportement électrochimique de sélénium**

**a) Etude par voltamétrie cyclique**

Une étude par voltammétrie cyclique de l'électrode de Pt dans un bain contenant des ions Se<sup>4+</sup> sembleront nécessaire. La figure IV-3 présente le voltammogramme de notre substrat plongé dans une solution de 0.05 M SeO<sub>2</sub> plus l'électrolyte support composé de 0.15 M Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, 2H<sub>2</sub>O. La valeur du pH a été ajustée à 4.2 par l'ajout de l'acide sulfurique ou de potasse et la vitesse de balayage a été de 50 mV/s.

Le potentiel a été balayé entre 1,2 et -1,5 V, à partir de 0,3V et tout d'abord effectué dans le sens négatif. La courbe affiche trois vagues bien définies cathodiques (C1, C2 et C3) et une vague anodique (A) en plus d'un croisement pendant le balayage retour. En combinaison avec d'autres études [7-9], ces pics peuvent être attribuées comme suit : La vague cathodique initiale (C1) dans le domaine de potentiel de + 0,2V à -0.35V est généralement associée à la

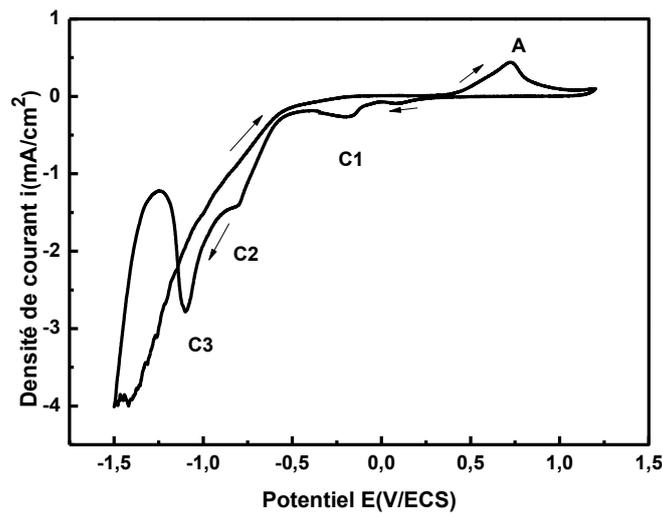
déposition en sous potentiel Se (UPD) [10]. Le deuxième pic cathodique C2 qui apparaît à un potentiel d'environ -0.75V correspond à la déposition sélénium élémentaire :



Le troisième pic cathodique (C3) se trouvant à des potentiels plus négatifs environ -1.0 V, correspond au dégagement de H<sub>2</sub>Se gazeux par l'intermédiaire d'une réduction directe de Se<sup>4+</sup> en Se<sup>2-</sup> selon la réaction suivante :



À des potentiels plus négatifs que -1,0 V, le courant augmente rapidement en raison de la réaction de dégagement d'hydrogène. La présence de la boucle de nucléation après l'inversion du balayage est diagnostique pour la formation de noyaux de sélénium sur le substrat Pt. Enfin, le pic anodique (A) à 0,7 V peut être attribuée à l'oxydation du dépôt de Se en Se<sup>4+</sup>. D'après ces résultats, le potentiel approprié pour le dépôt de sélénium sur des substrats CZT a été choisie pour être d'environ -0,8 V/ECS.

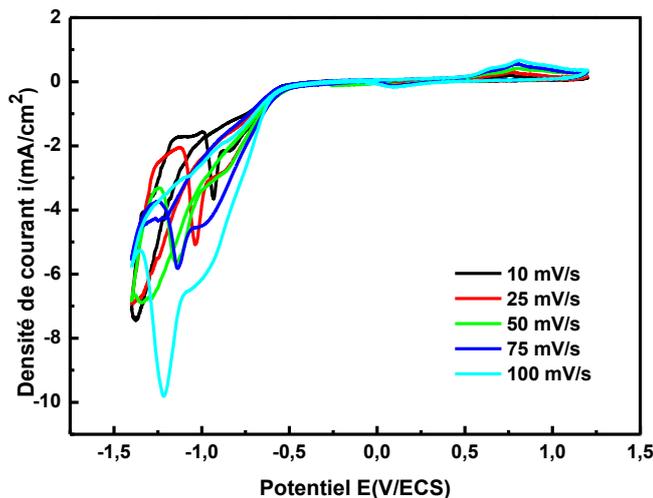


**Figure IV-3.** Voltampérogramme cyclique d'oxyde de sélénium, 0.05M sur une électrode de Pt dans une solution de citrate de sodium (0,15 M, pH =4,2), vitesse de balayage de potentiel  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ .

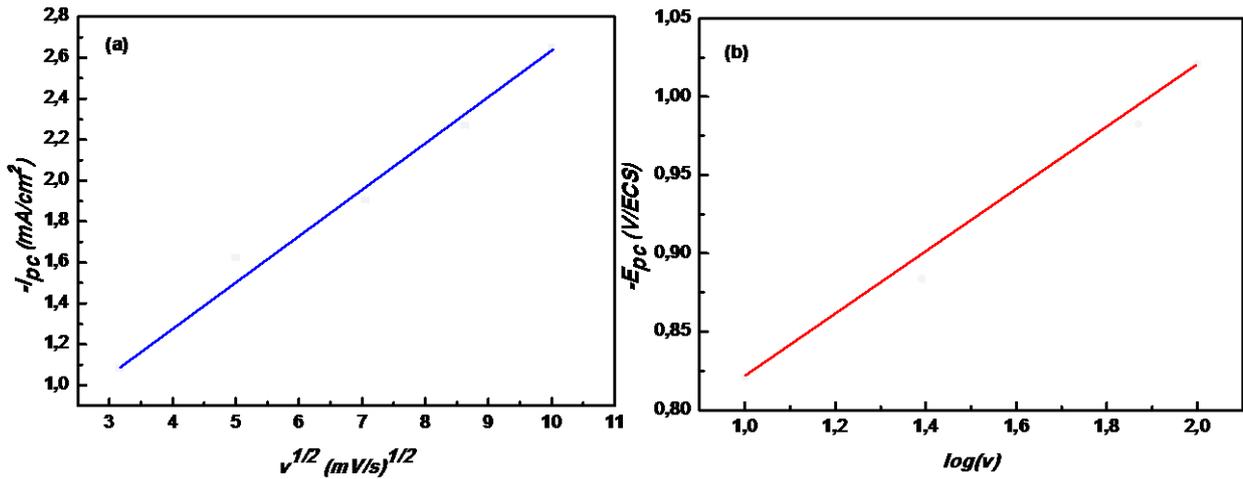
b) Effet de la vitesse de balayage

La figure IV-4 présente les voltampérogrammes cycliques obtenus à différentes vitesses de balayage lors de l'électrodéposition de sélénium. Il est clair que la vitesse de balayage influe sur la cinétique à l'électrode, de fait que les pics de réductions sont déplacés vers des valeurs de potentiel plus négatives en faisant augmenté la vitesse de balayage. De même pour la partie anodique où les pics d'oxydations sont décalés vers les potentiels les plus positifs.

Afin de comprendre la cinétique du pic cathodique (pic de déposition) dans la figure IV-5, des expériences ont été réalisées avec la voltammétrie cyclique pour des différentes vitesses de balayage de 10 à 100 mV/s. La solution électrolytique utilisée est composé de 0.05 M SeO<sub>2</sub>+ 0,15 M Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> à pH=4.2, pour la déposition du Se sur Pt. Il a été déterminé que le courant du pic cathodique ( $i_{pc}$ ) varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ ) et aussi le potentiel du pic cathodique ( $E_{pc}$ ) varie linéairement avec le logarithme de la vitesse de balayage ( $\log v$ ) avec des pentes positives. Ceci indique clairement que la cinétique de la réaction de déposition est contrôlée par la diffusion [11,12]. Par ailleurs, on constate que plus la vitesse de balayage imposé est importante, plus la densité du courant de réduction des ions Se<sup>4+</sup> est importante aussi.



**Figure IV-4.** Voltampérogrammes obtenues à partir de 0.05M SeO<sub>2</sub> + 0,15 M Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> à différentes vitesses de balayage.



**Figure IV-5.** a) Variation de l'intensité du pic cathodique ( $i_{pc}$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ ) et b) de potentiel du pic cathodique ( $E_{pc}$ ) en fonction de logarithme de la vitesse de balayage ( $\log v$ ) pour l'électrodéposition de Se sur un substrat de Pt à pH=4.2.

### c) Régime de réduction de sélénium

Le tracé de densité de courant en fonction potentiel à différent vitesse de rotation ( $\omega$ ) (600, 1200, 2000, 3000, 4500 tour/mn) dans le domaine de potentiel de 0 à -1.4 V/ECS est représenté dans la figure IV-6. Les voltamogrammes du processus de réduction des cations de sélénium obtenus montrent l'existence de vagues de réduction dont l'amplitude augmente avec la force d'agitation, 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. On peut observer que la densité de courant augmente avec l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode tournante. Les coordonnées des points expérimentaux sont indiquées dans le tableau IV-2.

Les variations du courant limite de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode tournante ( $\omega^{1/2}$ ), est représenté dans la figure IV-7. On constate que la variation de  $|i_{lim}| = f(\omega^{1/2})$  est une droite qui passe par l'origine des axes ce qui indique que le régime est purement diffusionnel, le critère de Levich est donc vérifié.

Tableau IV-2. Valeurs de  $\omega$ ,  $\omega^{1/2}$  et  $|i_{lim}|$

Vitesse (tours.mn <sup>-1</sup> )	$\omega = 2\pi N$ (s <sup>-1</sup> )	$\omega^{1/2}$ (s <sup>-1/2</sup> )	$ i_{lim} $ (mA/cm <sup>2</sup> )
600	62.83	7.92	1.47
1200	125.66	11.21	2.02
2000	209.44	14.47	2.43
3000	314.16	17.72	3.05
4500	471.24	21.71	3.70

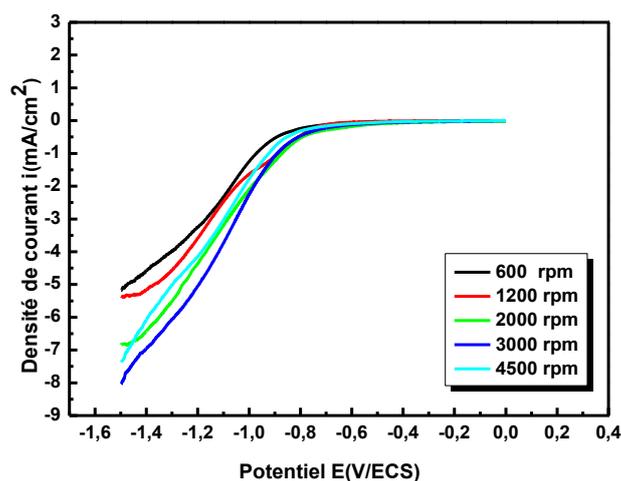


Figure IV-6. Influence de la vitesse de rotation  $\omega$  (tr/min) sur la réduction d'oxyde de sélénium SeO<sub>2</sub>.

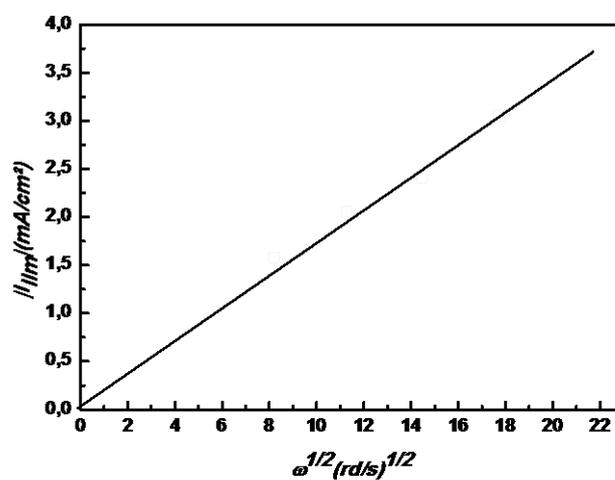


Figure IV-7. Evolution de la densité de courant de Se en fonction de la vitesse de rotation  $\omega$  de l'électrode de travail.

IV.2.2.2. Nucléation et croissance des dépôts de sélénium

a) Chronoampérométrie

En se basant sur l'étude voltammétrique précédente, les dépôts ont été préparés à partir d'une solution contenant 0.05 M SeO<sub>2</sub> + 0.15 M Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, 2H<sub>2</sub>O à pH ≈ 4.2. Les électrodépôts ont été réalisés sous contrôle potentiostatique où les potentiels appliqués ont été choisis en tenant compte de potentiel de formation de l'oxyde de sélénium (-0.8 V/ECS). Les courbes chrono-ampérométriques  $i = f(t)$  correspondantes sont représentées sur la Figure (IV-8).

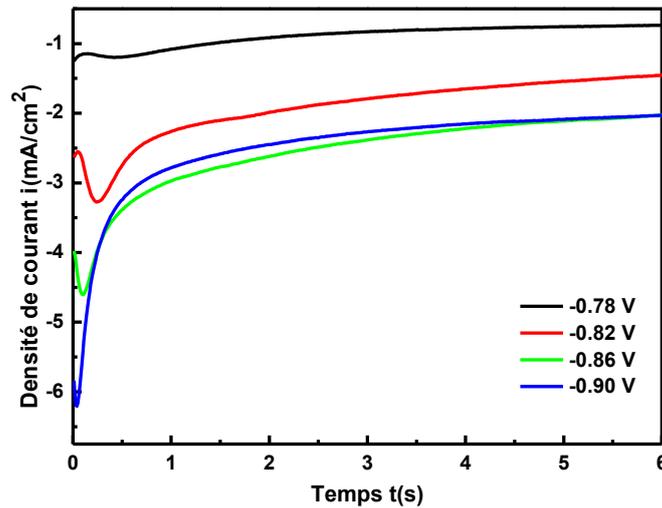
Généralement ces courbes présentent les mêmes allures. En effet une chute du courant au début du processus qui est due à la charge de la double couche électrochimique et également au temps nécessaire pour la formation des germes sur les sites actifs de la surface, puis le courant décroît jusqu'à un maximum  $i_{max}$  pendant un temps maximal  $t_{max}$ . Cette croissance des germes se traduit par l'augmentation de la surface active de l'électrode et en fin le courant croît rapidement puis s'étend ce qui conduit à un régime de diffusion qui limite le processus. Les mêmes allures sont observées par plusieurs auteurs qui ont étudié l'électrodéposition des métaux sur une surface métallique [13, 14]. Ces auteurs suggèrent que l'augmentation du courant observée peut être expliquée par la formation des premiers cristaux (phénomène de nucléation). Le courant diminue rapidement au moment où des zones de diffusion sont développées, ces zones demeurent responsables de l'étape suivante où un régime de diffusion pur s'établit. Il est admis que si le potentiel imposé est important alors le phénomène de nucléation des germes sur le substrat est rapide. Également ces courbes montrent que les courants limites établis, sont d'autant plus élevés que les régimes sur potentiel sont importants.

Le tableau IV-3 rassemble les valeurs des potentiels imposés, les valeurs maximales  $i_{max}$  des courants de transition et  $t_{max}$  temps au bout duquel ces courants sont atteints pour le Se.

Tableau IV-3. Valeur de  $i_{max}$  et  $t_{max}$  pour les différents potentiels appliqués.

<b>-E (V/ECS)</b>	0.78	0.82	0.86	0.90
<b><math>i_{max}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	1.19	3.26	4.59	6.18
<b><math>t_{max}</math> (s)</b>	0.48	0.17	0.10	0.04

Les résultats obtenus montrent qu'en augmentant le potentiel appliqué, le courant de transition  $i_{\max}$  augmente mais le temps de transition diminue. Cela implique que l'accélération des phénomènes d'électrocristallisation est favorisée de plus en plus que les potentiels imposés sont suffisamment cathodiques. Ceci est une réponse typique du courant transitoire d'un processus électrochimique de nucléation et de croissance (3D) sous contrôle diffusionnel [15].



**Figure IV-8.** Courbes transitoires Courant-Temps pour l'électrodéposition d'oxyde de sélénium SeO<sub>2</sub> sur Pt à des potentiels compris entre -0,78 et -0,90 V.

### b) Mécanisme de nucléation-croissance

La vérification des premiers stades de la déposition électrochimique des métaux et des alliages est possible par la représentation  $i=f(t^{1/2})$  pour une nucléation instantanée (équation IV-1) et  $i=f(t^{3/2})$  pour une nucléation progressive (équation IV-2). La figure IV-9 présente les courbes tracées pour différents potentiels appliqués, elles présentent une parfaite linéarité de la courbe  $i=f(t^{1/2})$  et une non linéarité des courbes  $i=f(t^{3/2})$  pour  $t < t_{\max}$ , c'est-à-dire avant que l'étape de diffusion limitante s'établisse. Ceci montre clairement, que les premiers stades de nucléations de Se suivent une nucléation de type instantanée.

Dans le but de confirmer le mécanisme de nucléation pour les différents potentiels appliqués précédemment, il est nécessaire de mettre les équations des transitoire sous forme adimensionnelles [16].

Pour une nucléation instantanée :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t_{max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-1.2564 \frac{t}{t_{max}}\right)\right]^2 \quad (IV-1)$$

et pour une nucléation progressive :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = 1.2254 \left(\frac{t_{max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-2.3367 \frac{t^2}{t_{max}^2}\right)\right]^2 \quad (IV-2)$$

La figure IV-10 présente les transitoires normalisés des courbes expérimentales à différents potentiels appliqués lors de l'électrodéposition de sélénium. Les courbes théoriques correspondantes à des nucléations progressive et instantanée sont également montrées.

Les courbes expérimentales suivent parfaitement le mode instantané de nucléation. Ceci veut dire que les atomes s'incorporent au dépôt au niveau de sites de nucléation préexistant, sans création de nouveaux centres de nucléation et la nucléation se produit ainsi indépendamment du temps. Les sites de nucléation sont probablement localisés au niveau des bords de marches ou des défauts présents sur les terrasses de la surface du substrat.

Il est important de noter également qu'une déviation des courbes expérimentales des courbes théorique a été observée lorsque  $t > 2 t_{max}$ . Cette déviation des courbes est liée à la réaction de dégagement d'hydrogène. Donc aux premiers stades de déposition de Se à ces potentiels et jusqu'à une limite  $t/t_{max} > 2$  la réaction d'électrodéposition de Se est prépondérante. Au-delà de cette limite, la déposition de l'alliage est accompagnée par le dégagement d'hydrogène. Ceci montre clairement que le choix judicieux du potentiel de déposition permet de réaliser des dépôts compacts avec les propriétés désirées.

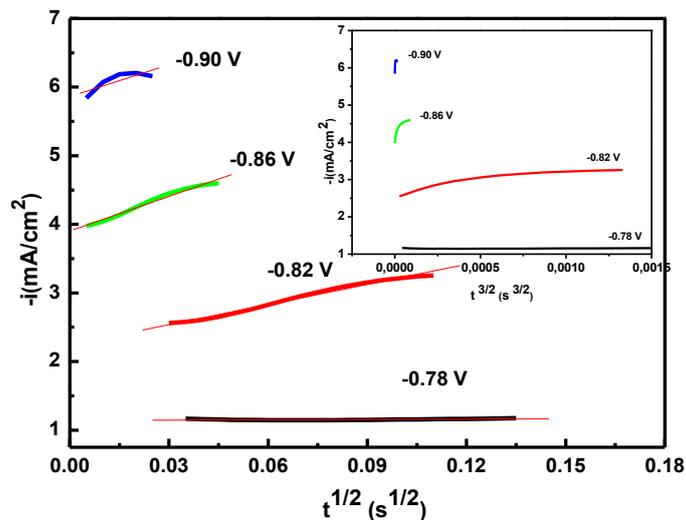


Figure IV-9. Dépendance de courant transitoire en fonction de  $t^{1/2}$  et de  $t^{3/2}$  pour les premiers stades de nucléation de Se.

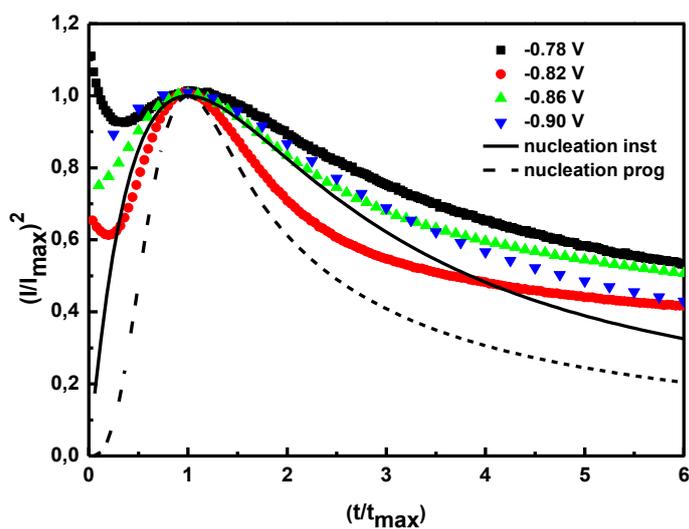


Figure IV-10. Transitoires du courant normalisé  $(i/i_{max})^2$  en fonction de  $(t/t_{max})$  lors de l'électrodéposition d'oxyde de sélénium SeO<sub>2</sub> sur la surface de platine à différents potentiels appliqués.

**c) Détermination de quelques paramètres cinétiques**

Nous avons vu précédemment que le mode de nucléation de Se est instantané, ces résultats sont appliqués pour déterminer le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive et la densité de nucléation selon les relations :

$$D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.1629(nFC)^2} \quad (IV-3)$$

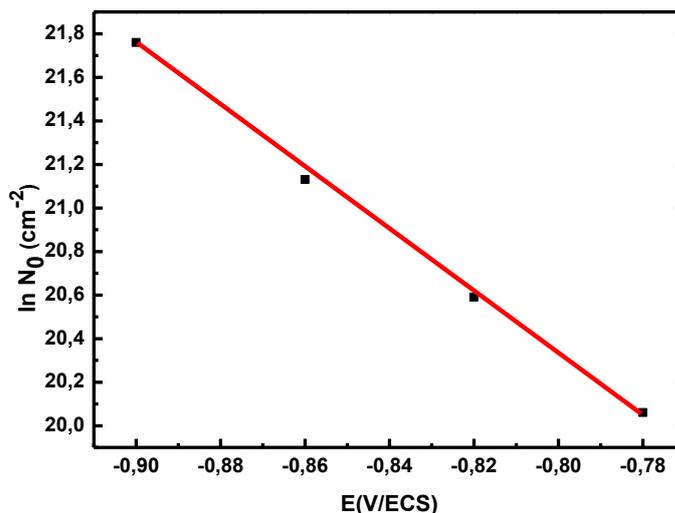
$$N_0 = 0.065 \left( \frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{-1/2} \left( \frac{nFC}{i_{max} t_{max}} \right)^2 \quad (IV-4)$$

Des valeurs des coefficients de diffusion de l'ordre de  $1.12 \cdot 10^{-8}$  et  $2.45 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  sont obtenues lors de l'électrodéposition de sélénium à partir des bains de citrate de sodium. Les résultats obtenus montrent que le nombre des nucléons augmentent avec le potentiel appliqué. Ce comportement constitue encore un appui pour dire que le mode de nucléation se fait en trois dimensions (3D) sous contrôle diffusif.

**Tableau IV-4.** Valeurs de E, N<sub>0</sub> et D à différents potentiels appliqués lors l'électrodéposition de Se.

Se /Pt		
-E (V/ECS)	D <sub>inst</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	N <sub>0</sub> (cm <sup>-2</sup> )
-0,78	1,12 10 <sup>-8</sup>	515728277,2
-0,82	2,86 10 <sup>-8</sup>	568590425,6
-0,86	3,33 10 <sup>-8</sup>	830945067,7
-0,90	2,45 10 <sup>-8</sup>	2826296295

Les valeurs de N<sub>0</sub> rassemblées dans le tableau IV-4 ont été employées pour tracer la dépendance de ln N<sub>0</sub> en fonction de E lors de l'électrodéposition de sélénium (Figure IV-11). Dans cette figure, l'augmentation exponentielle de N<sub>0</sub> avec le potentiel appliqué est généralement admise comme une augmentation de sites de nucléation actives avec le potentiel. Ceci est en total accord avec le modèle de la nucléation classique [17] où  $N \propto \exp(-\Delta G_c/kT)$ , tel que  $\Delta G_c$  est l'énergie nécessaire pour la formation d'un nuclei critique, k est la constante de Boltzmann, T est la température absolue.



**Figure IV-11.** Dépendance de  $\ln N_0$  en fonction de  $E$  pour l'électrodéposition du sélénium sur le substrat de Pt.

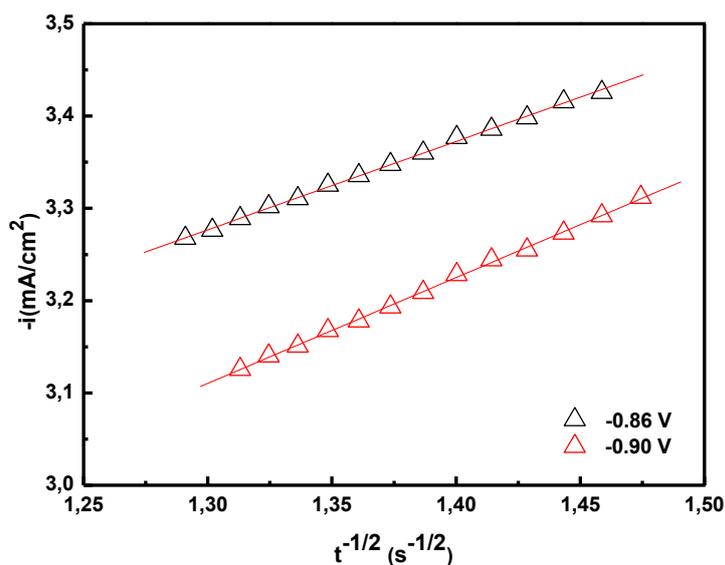
Il est possible de comparer les grandeurs du coefficient de diffusion obtenues par cette méthode avec celles obtenue par l'équation de Cottrell, nous avons l'équation de Cottrell [15] :

$$i = (zFC D^{1/2} / \pi^{1/2}) t^{-1/2} \quad (\text{IV-5})$$

On peut la transformer également sous la forme suivante :

$$D^{1/2} = (I t^{1/2} \pi^{1/2} / zFC) \quad (\text{IV-6})$$

La figure IV-12 porte les tracés  $-i = f(t^{-1/2})$  pour les chutes parties des chronoampérogrammes précédents où on observe que ces tracés sont des lignes droites de pente  $k = (zFC D^{1/2} / \pi^{1/2})$  suivant l'équation, et à partir de cette pente on peut calculer tout simplement le coefficient de diffusion  $D$  pour chaque valeur de potentiel, les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV-5.



**Figure IV-12.** Courbes de Cottrell pour une croissance linéaire limitée par la diffusion lors de l'électrodéposition de Se.

Les coefficients de diffusion calculés à partir de ces deux équations VI-3 et VI-6 sont rassemblées dans le tableau VI-4 en fonction du potentiel appliqué. Il est clair qu'un accord satisfaisant entre les valeurs calculées des coefficients de diffusion en utilisant les deux différentes méthodes est obtenu lors de la déposition de sélénium sur le platine. La valeur moyenne de ces coefficients obtenus à partir de  $i_{\max}$  et  $t_{\max}$  (Eq. VI.3) est de l'ordre de  $2.89 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . Ces valeurs sont en excellent accord avec ceux obtenus d'après l'équation de Cottrell, (Eq.VI-6).

**Tableau IV-5.** Comparaison de coefficient de diffusion (D) obtenus à partir de  $i_{\max}$  et  $t_{\max}$  (équation IV-3) et suivant l'équation de Cottrell pour l'électrodéposition du sélénium sur Pt.

Se/Pt		
E (V/ECS)	D (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) Eq (IV.3)	D (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) Cottrell
-0,86	$3,33 \cdot 10^{-8}$	$2,64 \cdot 10^{-7}$
-0,90	$2,45 \cdot 10^{-8}$	$3,41 \cdot 10^{-7}$

### IV.3. Mesure de Mott-Schottky du CZTSe/ITO

Du fait que, le dépôt électrolytique des métaux sur des surfaces d'électrode implique le transfert de charge à travers l'interface d'électrode/solution, la structure de bandes du semi-conducteur joue un rôle essentiel en déterminant le comportement de dépôt. En d'autres termes, le procédé de dépôt dépend fortement de la position relative du potentiel d'équilibre de l'espèce électroactive en solution vis-à-vis de celle des niveaux des bandes énergétiques du semi-conducteur.

Pour mieux comprendre ce comportement, la position énergétique des niveaux de bandes du ITO-p<sup>+</sup> avec les niveaux redox des métaux déposés (CuZnSnSe) en solution, dont les concentrations seront données plus loin, est déterminée en utilisant les valeurs du potentiel des bandes plates (*E<sub>bp</sub>*).

Le tracé de Mott-Schottky est utilisé pour déterminer le potentiel de bande plate de l'ITO en contact avec la solution blanche contenant de l'hydroxyde de potassium KOH. Par simplicité et pour obtenir une bonne linéarité, la plaquette d'ITO a été utilisée comme électrode de travail. Le principe consiste sur la mesure de la capacité de la région de charge d'espace (*C<sub>SC</sub>*) en fonction du potentiel de l'électrode sous les conditions de déplétion et en se basant sur la relation de Mott-Schottky :

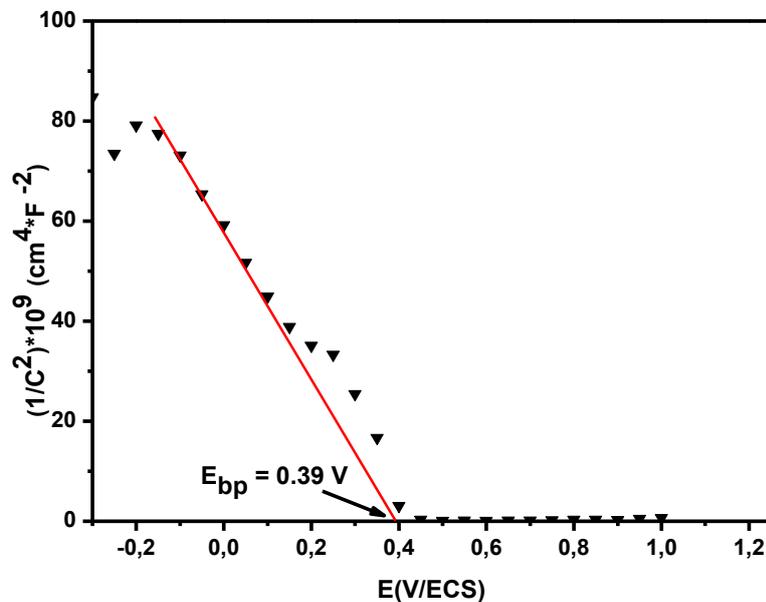
$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left( \frac{2}{qN_D \epsilon \epsilon_0} \right) \left( E - E_{fb} - \frac{kT}{q} \right) \quad (IV-7)$$

Où : *q* est la charge de l'électron (1.6 10<sup>-19</sup> C), *N* est la densité des porteurs pour les donneurs, *ε* est la constante diélectrique du ITO (=10), *ε<sub>0</sub>* est la permittivité du vide, (= 8.85 10<sup>-14</sup> F.cm<sup>-1</sup>), *E* est le potentiel appliqué, *k* est la constante de Boltzmann (8.6 10<sup>-5</sup> eV K<sup>-1</sup>), (*kT/q*) est le terme dépendant de la température, égales à 0.0257V à 298 K.

La représentation de Mott-Schottky en fonction du potentiel appliqué révèle un comportement électrochimique d'un semi-conducteur de type p. Le tracé typique de Mott-Schottky de notre électrode de travail ITO mesuré, à une fréquence de 500 Hz et avec une amplitude de 10 mV, est donné sur la figure (IV-13). Les tracés varient exponentiellement dans la gamme de potentiel examinée. L'intersection de l'extrapolation de ce tracé avec l'axe

( $C^{-2} = 0$ ) à des potentiels correspond à ( $E_{bp} - kT/q$ ) à partir duquel  $E_{bp}$  est calculé, nous obtenons :  $E_{bp} = 0.39$  V.

A partir de la pente, ( $2/qN\epsilon\epsilon_0$ ), de cette droite nous pouvons calculer la densité de dopage,  $N_D$ , dans la solution utilisée. La valeur de  $N_D$  obtenue à partir de la courbe représentée sur la figure (IV.13) est la suivante :  $N_D = 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>. Cependant, la valeur calculée de la densité de dopage pour cette solution, est un peu différente de celle indiquée dans la littérature, elle est un ordre plus élevée par rapport à Tanaka et al. ( $10^{16}$  cm<sup>-3</sup>), mais inférieure par rapport à Katagiri et al. ( $10^{19}$  cm<sup>-3</sup>) [18,19].



**Figure IV-13.** Courbe de Mott-Schottky de la couche mince CZTSe recuite sous vide sur substrat d'ITO dans un bain de KOH 0.1 M à pH=3,5.

### **IV.4. Etude morphologique et compositionnelle**

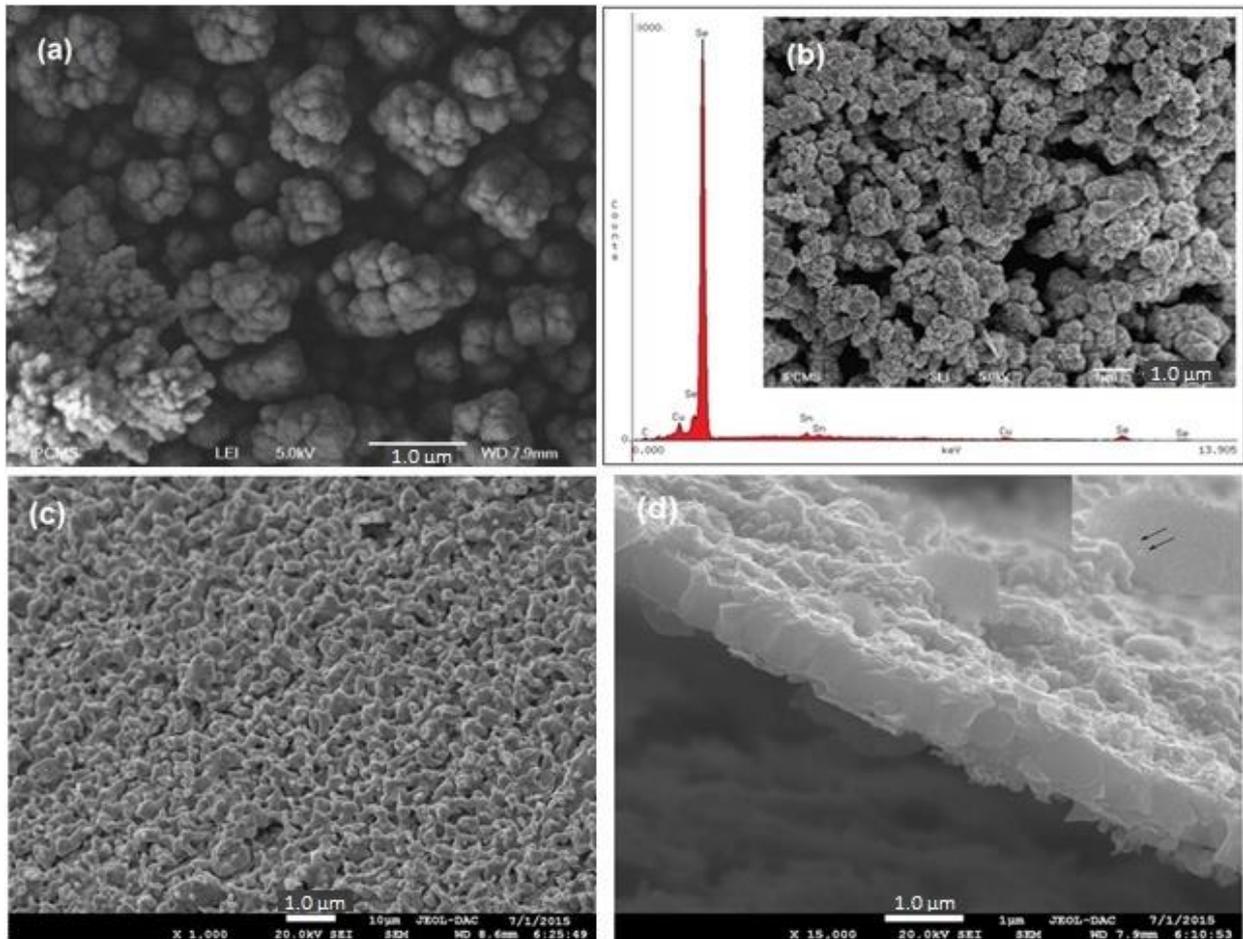
#### **IV.4.1. Morphologie des Films**

La micrographie électronique à balayage représentée dans la figure IV.14(a) montre la morphologie de l'alliage ternaire CuZnSn (utilisé comme précurseur) obtenu à -1.1V/ECS. Un mélange de clusters de petites cristallites de taille comprise entre 100 et 200 nm et de microcristaux dendritiques de diverses dimensions ont été obtenus. L'image de la couche mince de sélénium électrodéposé sur le substrat en CZT est montrée sur la figure IV.14 (b). Il est évident que les grains sont uniformément répartis sur la surface avec une taille de 0.2 µm. Les micrographies des dépôts CZT sur lesquels une couche de sélénium a été ajoutée ayant subi un recuit sous vide à 450 C° révèlent une grande une grande cristallinité et une morphologie uniforme, compacte et rugueuse avec une adhérence parfait au substrat d'ITO (figure IV-14.c). Après un recuit sous vide à 550 C° les précurseurs deviennent plus denses, compacts et uniformes (figure IV- 14.d). La présence de la phase secondaire Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> sur la surface du dépôt est clairement visible sous forme de petits points blanchâtres à la surface de l'échantillon. L'épaisseur des couches de CZTSe préparée a été déterminée à partir de l'imagerie en coupe transversale a été évaluée environ à 1 µm.

#### **IV.4.2. La composition des dépôts**

Pour la détermination de la composition des dépôts nous avons au recours à l'analyse par EDS à l'aide d'un microscope électronique à balayage équipé aussi d'un analyseur de surface. Sur les figures IV-15, nous avons rapporté les spectres d'analyse typiques déposés à -1,05 V/ECS. Comme on peut le voir, on détecte dans tous les dépôts les mêmes éléments contenus dans le précurseur à savoir Cu, Zn, Sn et de Se mais avec des concentrations différentes de celles des solutions de déposition. D'autre part, on constate que les dépôts sont riches en cuivre.

Les variations de la composition des échantillons en fonction des conditions de synthèse ou de traitement sont regroupées dans le tableau IV-5.



**Figure IV-14.** Image MEB des couches minces CZTSe déposé à -1.1 V : (a) avant traitement thermique, (b), après recuit sous vide à (c) 450 C° et à (d) 550 C°.

Comme on peut le constater, après un traitement thermique sous vide à 550 C° pendant 30 minutes, le rapport  $Cu/(Zn + Sn)$  est augmenté à 1.03 et celui du sélénium par rapport aux autres éléments  $Se/(Cu + Zn + Sn)$  est très proche de celui du composé quaternaire CZTSe. D'autre part, un léger déficit en zinc a été observé dans les précurseurs dus au ralentissement de la réaction de réduction des ions de zinc durant le processus de déposition.

Tableau IV.6. Composition chimique du précurseur CZT et des couches minces CZTSe.

Echantillons	Composition élémentaire (%)				Composition/rapport	
	Cu	Zn	Sn	Se	Cu/(Zn + Sn)	Se/(Cu+Zn+Sn)
Précurseur CZT	49.44	23.74	26.82	-	0.97	-
CZTSe- 450 °C	22.39	11.72	12.28	53.61	0.93	1.15
CZTSe- 550 °C	24.16	10.91	12.56	52.37	1.03	1.09

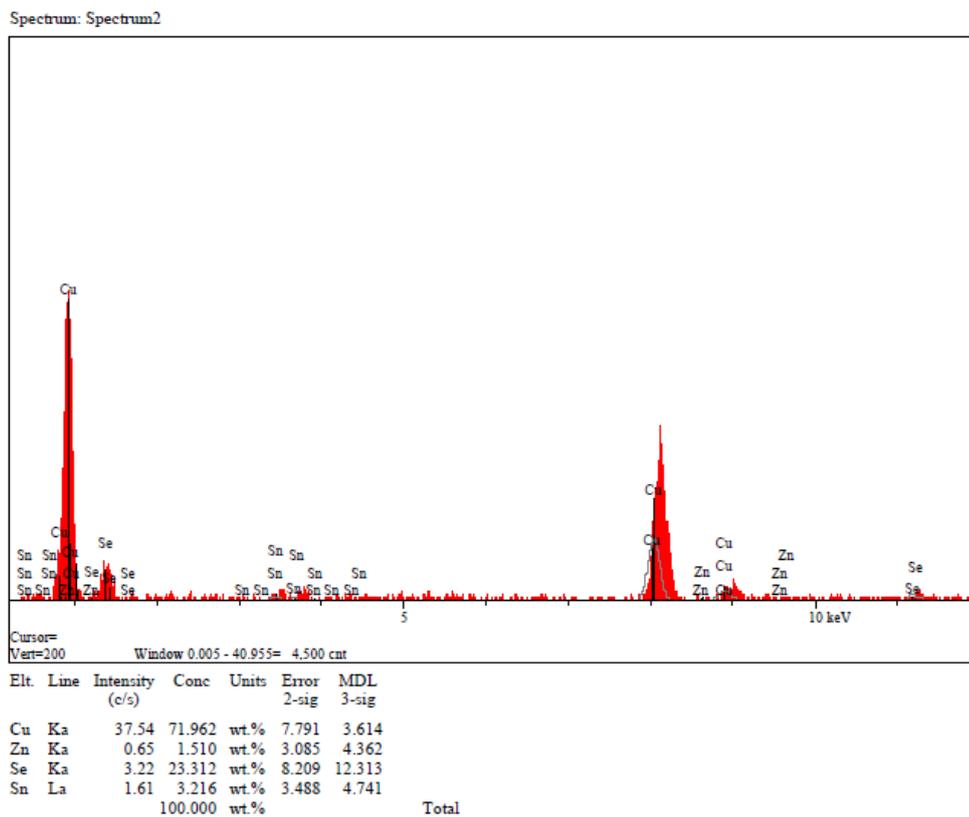


Figure IV-15. Spectre EDS typique d'un dépôt CZTSe t à 450 °C pendant 30 minutes.

## IV.5. Etude structurale des dépôts

### IV.5.1. Conditions d'analyses des échantillons par DRX

L'appareil utilisé dans le cadre de ce travail est un diffractomètre system PERT-PRO. Les mesures ont été réalisées de l'Université de Bejaïa, Institut sciences et technologie-Algérie. Les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation CuK $\alpha$ , ayant une longueur d'onde de 1.54059 Å, avec une tension d'accélération de 45 KV et un courant de 35 mA. Le balayage a été fait pas par pas entre 20 et 80°, lié à un micro-ordinateur pour enregistrer les diffractogrammes. Pour l'identification des phases, les données de références sont tirées des fichiers JCPDS (01-070-8903).

### IV.5.2. Caractérisation structurale

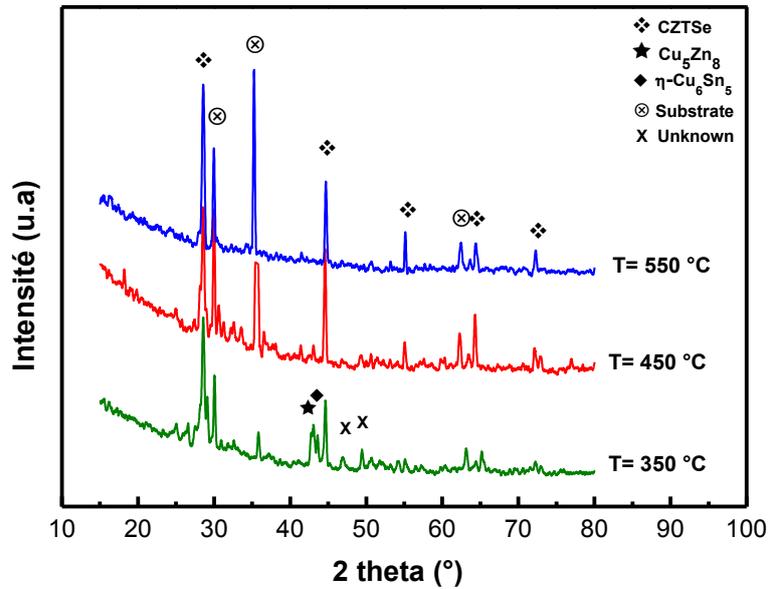
La figure IV-16, montre les spectres de diffraction des rayons X des couches CZTSe déposés sur substrat d'ITO en fonction des différentes températures de substrat. Le temps de dépôt est maintenu constant égal à 30 minutes pour l'ensemble des couches.

Pour un recuit à basse température (350 C°), les principales réflexions sont 28,54 °, 44,56 °, 54,98 °, 65,18 ° et 72,69 ° attribués au composé stannite Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> [20-22], ainsi que des signaux correspondant à des traces de binaires de cuivre avec Sn ( $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, JCPDS # 03-065-2303) et Zn ( $\gamma$ -Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>, JCPDS # 01-071-0397) ont été trouvés dans l'analyse XRD. En outre, il y a des réflexions de substrat ITO [23, 24] à des angles 2 $\theta$  ~ 30,50 °, 35,90 °, 49,38 ° et 63,25 °. Pour le recuit à 450 C° conduit à des changements significatifs dans les diagrammes de XRD. En outre, le recuit jusqu'à 550 C° accentue l'intensité des raies de réflexion de CZTSe et améliore par conséquent la cristallinité des couches électrodéposées. Les granulométries des dépôts ont été déterminées à partir des diagrammes de rayons X en utilisant la formule de Scherrer [25] :

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{IV-8})$$

Où  $\lambda$ ,  $\theta$  et  $\beta$  sont la longueur d'onde de CuK $\alpha$  (1,5406 Å) le rayonnement, l'angle de diffraction de Bragg et la largeur à mi-hauteur (FWHM) de (112) du pic de diffraction.

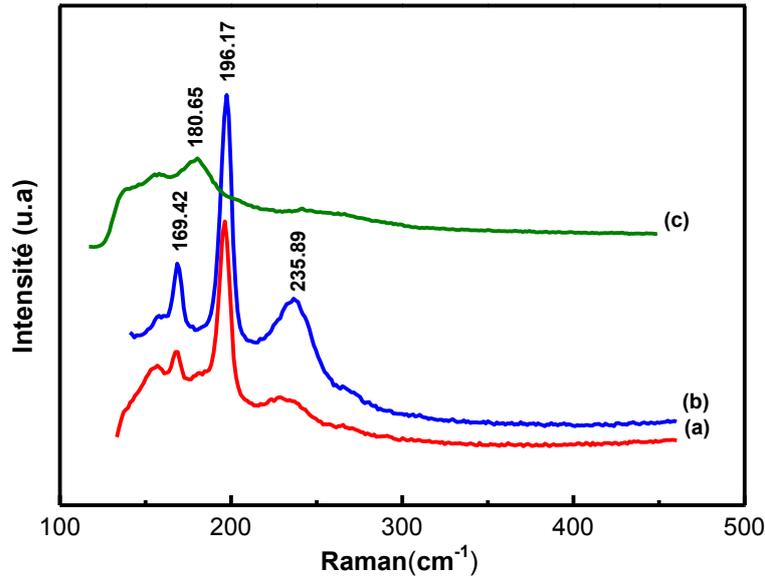
Les résultats ont montré que, pour une température de recuit de 350 C°, 450 C° et 550 C°, les granulométries sont 62,185 nm, 53,565 nm et 74,958 nm, respectivement.



**Figure IV-16.** Spectres de diffraction des rayons X des couches  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  en fonction de la température de substrat et pour des potentiels de dépôt égale à -1.1V.

#### IV.6. Spectroscopie Raman

Pour confirmer la présence du composé CZTSe, les échantillons ont été analysés en outre par des mesures de diffusion Raman. La figure IV-17 montre les spectres Raman acquis à partir de différents points de la surface d'un échantillon CZT + Se après recuit sous vide à 450 C° et 550 C°. Heureusement, les principale signaux de diffusion Raman ZnSe près de  $250\text{ cm}^{-1}$  [26] et  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  à  $260\text{ cm}^{-1}$  [27] ne sont pas détectés ici, et CZTSe est presque la seule phase présentant des pics de résonance les plus intenses observés autour de  $171, 195$  et  $233\text{ cm}^{-1}$  (figure IV-17.a). Le résultat est en bon accord avec le mode Raman observé pour CZTSe [20, 28, 29]. Le pic Raman observé à  $180\text{ cm}^{-1}$  à de très petits îlots observé sur la surface de cristallites (figure IV-17.c) est attribuée à des traces de phase secondaire  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  [30, 31]. La présence de cette phase, en plus de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  pourrait être due à un déficit de Zn comme rapporté par Mangorian-friedlmeier et al. [32]. Il a également été trouvé [33] que, lorsque les éléments métalliques sont présents dans le précurseur dans le rapport Cu: Zn: Sn = 2: 1: 1, la phase  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  peut former en parallèle avec le composé  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ .



**Figure IV-17.** Specters de diffusion Raman des couches mince CZTSe après recuit sous vide : (a) 450 C°, (b) 550 C° et (c) phase Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> détecté sur la surface de dépôt.

#### IV.6. Caractérisation Optique

L'aspect le plus important d'une caractérisation de couche mince est l'étude de ses propriétés optiques (la transmittance, le gap d'énergie, l'énergie d'activation...). La détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour la couche mince de CZTSe est utilisée dans ce cas.

Le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) est défini par la loi de Lambert-Beer et peut être calculée à partir des données d'absorbance au moyen de l'équation suivante [34] :

$$\alpha = 2.3 \cdot \frac{A}{t} \quad (\text{IV-9})$$

Où A représente l'absorbance et t est l'épaisseur du couche mince.

La figure IV-18 (a) présente le coefficient d'absorption des couches minces CZTSe en fonction de la température de recuit. Tous les couches ont montré des coefficients d'absorption plus élevés de de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  à des énergies comprises entre 1,1 et 3,75 eV. Comme il est connu, CZTSe a un écart d'interdiction directe qui permet des transitions électroniques entre la valence et la bande de conduction de procéder sans l'intervention de phonons.

Les tracés de Tauc et Davis-Mott [35, 36] ont été utilisés pour déterminer le gap optique des couches. Pour cela, le coefficient d'absorption dans la limite d'absorption forte obéit à [37] :

$$(\alpha hv) = A_0 (hv - E_g)^{1/2} \quad (IV-10)$$

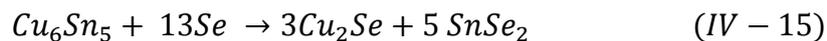
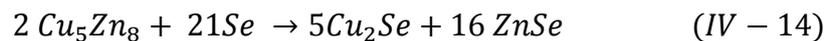
Où  $hv$  est l'énergie des photons,  $E_g$  est la largeur de bande interdite optique du matériau, et  $A$  est un paramètre qui dépend de la probabilité de transition.

Par conséquent, à partir du tracé de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de l'énergie  $hv$  (Tracé de Tauc-davis), la bande interdite peut être déterminée en extrapolant la partie linéaire de la courbe qui indique l'apparition de l'absorption, à l'intersection avec l'axe de l'énergie. Les tracés sont donnés dans la figure IV-18 (b). A partir de ces courbes, on constate que les valeurs des énergies du gap optique des couches déposés à -1.05 V sont évaluées à 0,85, 1,04 et 1,06 eV pour le traitement thermique sous vide à 350 C°, 450 C° et 550 C° respectivement. De même, pour les échantillons déposés à -1.1V, les valeurs obtenues du gap optique sont 0,84, 1,08 et 1,12 eV, respectivement. Cela est en bon accord avec les valeurs connues dans la littérature pour le composé CZTSe [30,38,39]. La légère déviation de la bande interdite pour l'échantillon recuit à 350 C° peut être attribuée à la présence de la phase secondaire Cu<sub>2</sub>SnSe caractérisée par un gap de 0,84 eV [40]. Lorsque la température de recuit est élevée au-dessus de 450 C°, aucun changement significatif n'a été observé dans les valeurs de l'écart de gap, indiquant que les conditions de recuit les plus appropriées en améliorant la structure cristalline des couches correspondent à une température d'environ 550 C°.

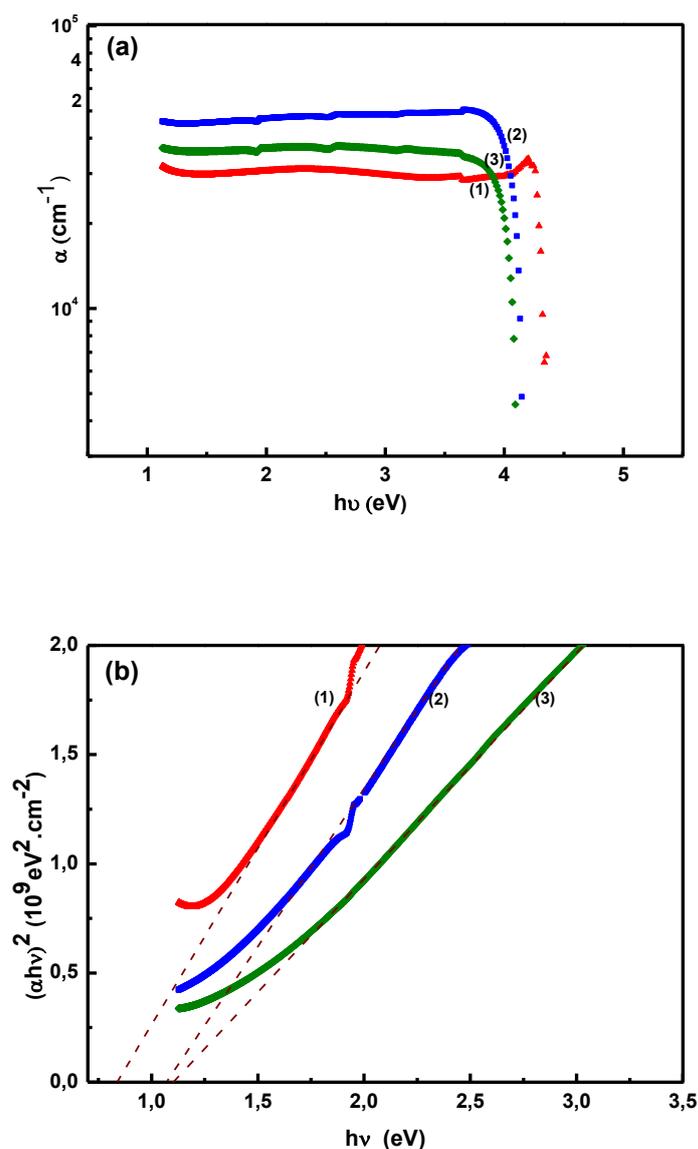
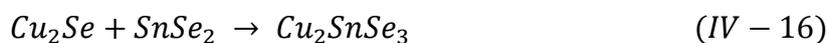
De plus, ces résultats concordent bien avec les régimes déclarés par Ganchev *et al.* [28] et Fella *et al.* [29] sur l'évolution de la formation de la phase pendant le recuit sous vide. Par conséquent, la formation de composés binaires (Cu<sub>2</sub>Se, CuSe, SnSe et ZnSe) a lieu à des températures inférieures à 350 C° :



Lorsque la température de recuit augmente jusqu'à environ 450 C°, les alliages métalliques restants réagissent avec le sélénium :



Les binaires réagissent pour former Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> qui à son tour adsorbe ZnSe et forme le Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> quaternaire :



**Figure IV-18.** (a) Spectre du coefficient d'absorption et (b) parcelles des couches minces CZTSe recuit sous vide à : (1) 350 C°, (2) 450 C° et (3) 550 C°.

### IV.7. Conclusion

Cette partie d'étude avait pour objectif de synthétiser et de caractériser les couches minces quaternaires  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) par voie électrochimique. Pour cela nous avons suivie deux techniques : un processus en seule étape et un autre en deux étapes. La première approche a conduit à la formation d'un alliage contenant les quatre éléments le constituant mais n'était pas stœchiométrique malgré la présence d'un antioxydant organique.

Par contre, en procédant avec la seconde technique, à savoir un dépôt métallique ternaire sur lequel une couche mince de sélénium a été ajoutée, suivi d'un traitement thermique sous vide (350 à 550 C°), nous avons réussi avec succès de synthétiser le composé CZTSe avec une bonne stœchiométrie malgré la présence de traces d'une phase secondaire  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (CTSe).

### Références bibliographiques

- [01] I. Repins, C. Beall, N. Vora, C. DeHart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, W.C. Hsu, A. Goodrich, R. Noufi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 101 (2012) 154.
- [02] B. Shin, O. Gunawan, Y.Zhu, N.A. Bojarczuk, S.J. Chey, S. Guha, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, 21(1) (2013) 72.
- [03] G. Brammertz, M. Buffière, Y. Mevel, Y. Ren, A.E. Zaghi, N. Lenaers, Y. Mols, C. Koeble, J. Vleugels, M.Meuris, J. Poortmans, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 013902.
- [04] L. Sun; J. He, H. Kong; F. Yue, P. Yang, J. Chu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95 (2011) 2907.
- [05] S. Kim, J. Kim, *Thin Solid Films*, 547 (2013) 178.
- [06] M. Ganchev, L. Kaupmees, J. Iliyana, J. Raudoja, O. Volobujeva, H. Dikov, M. Altosaar, E. Mellikov, T. Varema, *Energy Procedia*, 2 (2010) 65.
- [07] R. Modolo, M. Traore, O. Vittori, *Electrochim. Acta*, 31 (1986) 859.
- [08] Y. Lai, F. Liu, J. Li, Z. Zhang, Y. Liu, *J. Electroanal. Chemistry* 639 (2010) 187.
- [09] R. Kowalik, *Arch. Metal. Materials* 59 (2014) 871.
- [10] M.C. Santos, S.A.S. Machado, *J. Electroanal. Chem.* 567 (2004) 203.
- [11] A. J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, New York, (1980).
- [12] D. Pletcher, R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, PP. 283-316, Horwood Publishing, Limited, England, (1985).
- [13] M. Cerisier, K. Attenborough, J.P. Celis, C. Van Haesendonck, *Appl. Surf. Sci.* 166 (2000) 154.
- [14] E. Gomez, R. Pollina, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 397 (1997) 111.
- [15] Southampton Electrochemistry Group, in: T.J. Kemp (Ed.), "Instrumental Methods in Electrochemistry", Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK, 1985
- [16] B.R. Scharifker, G.J. Hills, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 879.
- [17] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, "Electrochemical Phase Formation and Growth: An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition", VCH, Weinheim (1996).
- [18] T. Tanaka, D. Kawasaki, M. Nishio, Q.X. Guo, A. Wakahara, A. Yoshida, H. Ogawa, Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by hybrid sputtering, *J. Phys. Chem. Solids* 66 (2005) 1978.
- [19] H. Katagiri, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cells, *Thin Solid Films* 480–481 (2005)426.
- [20] M. Ganchev, L. Kaupmees, J. Iliyana, J. Raudoja, O. Volobujeva, H. Dikov, M. Altosaar, E. Mellikov, T. Varema, *Energy Procedia*, 2 (2010) 65.

- [21] M. Meng, L. Wan; P. Zou, S. Miao, J. Xu, *Applied Surface Science*, 273 (2013) 613.
- [22] D. Nam, A.S. Opanasyuk, P.V. Koval, A.G. Ponomarev, A. R. Jeong, G. Y. Kim,
- [23] B. R. Sankapal, S. D. Sartale, M. C. Lux-Steiner, A. Ennaoui, *Compt. Rend. Chim.*, 9 (2006) 702.
- [24] S. Kundu, P. K. Biswas, , *Chem. Phys. Lett.*, 414 (2005) 107.
- [25] B.D. Cullity, S.R Stock, *Elements of X-ray diffraction*, 3rd ed., New Jersey: Prentice Hall (2001).
- [26] K. R. Murali, K. Thilakvathy, S. Vasantha, R. Oomen, *Chalcogenide Lett.*, 5(6) (2008) 111.
- [27] E. Filippo, D. Manno, A. Serra, *J. Alloys Compd.*, 538 (2012) 8.
- [28] M. Ganchev, J. Iliyana, L. Kaupmees, T. Raadik, O. Volobujeva, A. Mere, M. Altosaar, J. Raudoja E. Mellikov, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 7394.
- [29] C. M. Fella, A. R. Uhl, C. Hammond, I. Hermans, Y. E. Romanyuk, A. N. Tiwari, *J. Alloys Compd.*, 567 (2013) 102.
- [30] M. Grosberg, J. Krustok, K. Timmo, M. Altoosar, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2489
- [31] T. C. Liu and Y. Hu, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 2985.
- [32] T. M. Friedlmeier, N. Wieser, Th. Walter, H. Dittrich, H.W. Schock, *14th Europ. Photovolt. Sol. En. Conf.*, Barcelona (1997) 1242.
- [33] F. Hegert, R. Hock, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 5953.
- [34] X. Li, H. Zhu, J. Wei, K. Wang, E. Xu, Z. Li, D. Wu, *Appl. Phys. A*, 97 (2009) 341.
- [35] J. Tauc, *Optical Properties of Solids*, Plenum, New York (1969).
- [36] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic Processes in Noncrystalline Materials*, Clarendon, Oxford (1979).
- [37] S. Adachi, *Optical Properties of crystalline and amorphous semiconductors. Materials and Fundamental Principles*, Springer Science & Business Media, New York (1999).
- [38] S. Ahn, S. Jung, J. Gwak, A. Cho, K. Shin, K. Yoon, D. Park, H. Cheong, J.H. Yun, *Appl. Phys. Lett.*, 97 (2010) 021905.
- [39] D. Park, D. Nam, S. Jung, S. An, J. Gwak, K. Yoon, J.H. Yun and H. Cheong, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 7386.
- [40] D. H. Kuo, W. D. Huang, Y. S. Huang, J. D. Wu, Y. J. Lin, *Surf. Coat. Tech.*, 205 (2010) S196.

---

# Conclusion générale

---

### Conclusion générale

L'un des principaux obstacles pour le développement du photovoltaïque dans le court terme est le fait que le prix de l'électricité produite par énergie solaire photovoltaïque n'est pas encore compétitif avec celui produit par les méthodes conventionnelles. La réduction des coûts peut être obtenue par deux voies principales : l'amélioration de l'efficacité des dispositifs de conversion et la réduction des coûts de production de modules photovoltaïques.

Parmi les matériaux absorbant les plus prometteurs pour les cellules solaires, le composé quaternaire  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe), un composé semi-conducteur aux propriétés remarquables, est très bien placé pour répondre à ces exigences. Les couches minces de ce composé sont été élaborées principalement soit par co-évaporation sous vide ou par pulvérisation cathodique. Ces techniques sont de coût de mise en œuvre très élevé pour une production à grande échelle.

Le dépôt par voie électrochimique offre une alternative avantageuse du point de vue économique et surtout de la possibilité d'utiliser des substrats de grande surface.

L'objectif de ce travail était d'élaborer des couches CZTSe en deux étapes qui combine l'électrodéposition et le recuit sous vide sans utilisation des vapeurs dangereuses  $\text{H}_2\text{Se}$  et d'étudier l'influence des paramètres de synthèse sur la cinétique de croissance, les propriétés compositionnelles, morphologiques, structurales et optiques des dépôts.

Dans ce travail, nous avons synthétisé les couches minces CZTSe sur substrat d'ITO avec différentes conditions : à savoir les variations de la température du substrat de 350 à 550 C°, du potentiel de dépôt (-1.05V et -1.1V) et un temps de dépôt égale à 30 minutes.

- La voltampérométrie cyclique nous a permis de déterminer le potentiel de l'électrodéposition de l'alliage ternaire CuZnSn ainsi que celui de sélénium, pour nous faciliter la synthèse du composé quaternaire  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ .
- L'analyse XPS confirme que Cu, Sn, Zn et Se existent sous forme de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ , et  $\text{S}^{2-}$ , respectivement, dans l'échantillon. Ce sont les états d'oxydation attendus de ces éléments dans le composé CZTSe.
- La morphologie des dépôts montre une surface dense, compacte et uniforme, avec la présence de la phase secondaire  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  sur celle-ci. L'épaisseur des couches de

## Conclusion générale

---

CZTSe préparée, a été estimée par microscopie électronique à balayage à 1  $\mu\text{m}$  environ.

- Les résultats obtenus à partir de la caractérisation par diffraction des rayons X après recuit, ont montré la formation du matériau CZTSe recherché avec ses diverses phases cristallines d'orientations suivant les directions (112), (204) et (312) ou la première est la préférentielle. En général, la formation de ce matériau coexiste avec
- La spectroscopie Raman à confirmer la présence du composé CZTSe, qui est presque la phase majoritaire présente dans notre échantillon en plus de traces d'une phase secondaire sous forme de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .
- La caractérisation optique dans le domaine du visible 300 à 800 nm a montré que les couches minces obtenues ont un coefficient d'absorption supérieur à  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui traduit le bon caractère absorbant des couches CZTSe. La largeur de la bande interdite variait entre 0,8 à 1,12 eV, comparable aux valeurs rapportées dans la littérature. La valeur de la bande interdite la plus proche des gaps connus pour ce matériau est celle de l'échantillon recuit à 550 C° ( $E_g \sim 1,12 \text{ eV}$ ).
- La méthode électrochimique que nous avons utilisée s'est avérée très pratique et représente une alternative de valeur aux procédés sous vide nécessitant de gros moyens physique et financiers pour la synthèse des semi-conducteurs en couches minces.
- En perspectives, nous projetons synthétiser par la même méthode le séléniure de zinc ZnSe, un autre matériau semi-conducteur utilisé comme couche tampon dans la cellule photovoltaïque.

## Abstract

The major challenges facing humanity in global energy systems during next few decades are to maintain energy supply security and reduce energy-related greenhouse gas emissions. Today, about 80% of global primary energy production is based on fossil fuels whose depletion is expected in few decades. To address this scenario, several alternatives are available, including in particular photovoltaic. This thesis is a contribution to the development of Earth-abundant and low-cost photoactive materials for thin film solar cells fabrication.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe), a very promising compound for the replacement of CIGS, highly efficient material but faced to the high cost and unavailability of its components (Indium Galium). The originality in this work was about the selenization step which is usually carried out by of vacuum selenium evaporation (or  $\text{H}_2\text{Se}$  expensive and toxic gas). In this study, a thin layer of selenium was deposited electrochemically on a ternary  $\text{CuZnSn}$  substrate previously prepared electrolytically and then heat treated under vacuum. The final compound was a good stoichiometric photoactive CZTSe film with a band gap of 1.1 eV.

**Keywords:**  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , Solar cells, thin films, Selenization, Electrodeposition.

## Résumé

Les deux défis majeurs auxquels devrait l'humanité faire face, sont la garantie de l'approvisionnement énergétique et la réduction des émissions de gaz à effet de serre. Aujourd'hui, environ 80 % de la production mondiale d'énergie est basée sur des combustibles d'origine fossile dont l'épuisement est prévu dans quelques décennies. Pour faire face à ce scénario, plusieurs alternatives sont disponibles, parmi lesquelles notamment le photovoltaïque. Cette thèse est une contribution dans le développement de matériaux photoactifs à faible coût et à composants abondants dans l'écorce terrestre pour la fabrication de cellules solaires en couches minces. Il s'agit de la synthèse par voie électrochimique du quaternaire  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe), un composé très prometteur pour le remplacement du CIGS, matériau très performant mais confronté à la cherté et l'indisponibilité de ses constituants (Indium et Galium). L'originalité dans ce travail a été l'étape de sélénisation qui d'habitude, est réalisée par évaporation du sélénium sous vide (ou du gaz  $\text{H}_2\text{Se}$ , un gaz dont l'utilisation est très coûteuse et à risques). Dans la présente étude, une couche mince de sélénium a été déposée par voie électrochimique sur un substrat composé du ternaire  $\text{CuZnSn}$  préalablement préparé électrolytiquement. Le produit final était du CZTSe stœchiométrique et photoactif à bande interdite de 1.1 eV environ.

**Mots clés :**  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , Cellules solaires, couches minces, Sélénisation, Electrodeposition.

## ملخص

يعتبر الطلب المتزايد على الطاقة بسبب التطور الاقتصادي للدول المتقدمة والاعتماد شبه الكلي على الوقود الأحفوري، أحد المشاكل الأساسية التي تواجه البشرية في المستقبل المنظور. فحاليًا، يعتمد حوالي 80% من الإنتاج العالمي للطاقة الأولية على البترول و مشتقاته والذي من المتوقع نضوبه في غضون بضعة عقود. للتعامل مع هذا السيناريو، يتم اعتماد العديد من البدائل المتاحة، وتشمل من بينها أساسًا الطاقة الشمسية. تدخل هذه الأطروحة في إطار المساهمة في تطوير المواد النشطة منخفضة التكلفة والوفيرة في القشرة الأرضية لتصنيع الخلايا الشمسية، مثل المركب الرباعي  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe). لهذا الغرض تم اعتماد التقنية الكهروكيميائية بنجاح لتحضير المركب على شكل رقائق ودراسة خصائصه التي أثبتت إمكانية صناعة هذه المادة بنوعية جيدة وبأقل التكاليف.

**الكلمات الدالة:** السبائك المعدنية، الترسيب الكهروكيميائي، الخلايا الشمسية، CZTSe