

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE FERHAT ABBAS –SETIF 1

UFAS (ALGERIE)

MEMOIRE

Présenté à la Faculté de Technologie

Département d'Électronique

Pour l'obtention du Diplôme de

MAGISTER

Option: Instrumentation

Par

Mr. HADDAD YASSINE

Thème:

***Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de
Cu(In,Ga)Se₂***

Soutenu le 05/ 11 /2014 devant la commission d'examen :

Mr. T. MOHAMADI	Prof. Université F.A.- Sétif 1	Président
Mr. A. FERHAT HAMIDA	Prof. Université F.A.- Sétif 1	Examineur
Mr. A. ZOUAOUI	Prof. Université F.A.- Sétif 1	Examineur
Mr. A. ZEGADI	Prof. Université F.A.- Sétif 1	Rapporteur

REMERCIEMENTS

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été menés dans le laboratoire de recherche :

• Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semiconducteurs (LCCNS) de l'Université Ferhat Abbas - Sétif 1.

*J'exprime mes remerciements en premier lieu à Monsieur **A. ZEGADI** professeur à l'université de Sétif 1, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semiconducteurs tout au long de la réalisation de ce travail. Je le remercie très sincèrement pour avoir dirigé mes travaux du mémoire et suivi de près et d'une manière continue.*

*Je tiens à remercier Monsieur **B. Khaniche**, doctorant de la faculté de Science, pour l'aide très précieuse apportée en électrochimie.*

*Je remercie Monsieur **T. MOHAMADI** professeur à l'université de Sétif 1, qui me fait l'honneur d'accepter de présider le jury du mémoire.*

*Je tiens à remercier Monsieur **A. FERHAT HAMIDA** professeur à l'université de Sétif 1 et Monsieur **A. ZOUAOUI** professeur à l'université de Sétif 1 d'avoir répondu aimablement afin de juger ce travail en participant au jury.*

Que les staffs des centres MEB et Rayons X de l'université de Sétif 1 trouvent ici ma reconnaissance et mes remerciements.

Ces remerciements vont inévitablement aussi à mes enseignants et mes collègues.

Grand remerciement à mes parents, et à toute ma famille.

Je remercie tous ceux qui ont, de près ou de loin, contribué à l'aboutissement de ce travail.

SOMMAIRE

Introduction générale

CHAPITRE I

Propriétés et synthèse des alliages Cu(In,Ga)Se_2

I.1 Introduction :	1
I.2 Propriétés structurales :	1
I.3 Diagramme de phase pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$:	3
I.4 Propriétés optiques :	5
I.5 Propriétés électriques :	7
I.5.1 Structure des bandes :	7
I.5.2 Type de conductivité :	8
I.5.3 Joints de grain :	9
I.6 rôle du substrat :	9
I.7 Les défauts dans le CIGS :	11
I.7.1 la formation de défauts chimiques :	11
I.7.2 Défauts chimiques dans le composé CuInSe_2 :	12
I.7.3 Formation de défauts selon l'état de charge :	14
I.8 Méthode de croissance du matériau CIGS :	15
I.8.1 Croissance en massif (méthode de Bridgman) :	15
I.8.2 Croissance en couches minces :	16
I.8.2.1 Evaporation à partir des sources élémentaires :	17
I.8.2.2 La pulvérisation cathodique :	18
I.8.2.3 Sélénsation-Sulfuration de précurseurs métalliques :	19
I.8.3 Les méthodes à faible coût de synthèse du CIGS :	19
A. Procédés utilisant des solutions de précurseurs moléculaires :	20
B. Procédés à base de nanoparticules :	20
I.9 Conclusion :	21

CHAPITRE II

Electrodéposition des alliages Cu(In,Ga)Se_2

II.1. Introduction:	22
II.2. Principe de l'électrodéposition:	22
II.2.1. La Double couche électrique:	23

II.2.2. La nucléation :	24
II.2.3. Electrocrystallisation :	26
II.2.3.1. Transfert de masse :	26
II.2.3.2. Le transfert de charge :	27
II.2.3.3. Cristallisation :	27
II.3. Aspects thermodynamiques de l'électrodéposition :	28
II.3.1. Potentiel de Nernst à l'équilibre :	28
II.3.2. Co-dépôt d'alliages :	29
II.3.3. Effet de la complexation :	29
II.3.4. Effet de l'énergie libre de formation de composés :	30
II.4. Electrodeposition de CuInSe_2 et Cu(In,Ga)Se_2 en une étape :	31
II.4.1. Considérations thermodynamiques :	31
II.4.2. Co-électrodéposition de CuInSe_2 :	32
II.4.3. Electrodeposition de Cu(In,Ga)Se_2 :	33
II.4.4. Electrodeposition de CuGaSe_2 :	34
II.4.5. Electrodeposition de binaires de sélénium :	34
II.4.6. Electrodeposition par Potentiels pulsés :	34
II.4.7. Electrodeposition dans d'autres solvants :	35
II.4.8. Electrodeposition des précurseurs métalliques :	35
A. Electrodeposition de couches élémentaires :	36
B. Co-électrodéposition de binaires Cu-In, In-Ga et Cu-Ga :	36
II.5. Le recuit et la sélénisation :	37
II.5.1. Modes d'insertion du chalcogène (Se ou S) :	37
II.5.2. Formation de CuInSe_2 :	37
II.5.3. Formation de CuGaSe_2 :	38
II.5.4. Formation de Cu(In,Ga)Se_2 :	39
II.6. Conclusion :	39

CHAPITRE III

Techniques expérimentales et méthodes

III.1 Introduction :	40
III.2 Techniques d'élaboration :	40
III.2.1 Préparation des électrolytes :	40
III.2.2 Les substrats :	42

III.2.3 Dispositif expérimental.....	43
III.2.4 Four à recuit sous vide :.....	44
III.3 Techniques de caractérisation :	45
III.3.1 Techniques électrochimiques :	45
A. La voltamétrie :.....	45
B. Chronoampérométrie :	45
III.3.2 Calcul de l'épaisseur :	46
III.3.3 Diffraction aux rayons X (DRX) :	46
A. Les bases de données de PDF :.....	49
B. Structures cristallines rencontrées :	49
c. Exploitation des spectres DRX :.....	50
III.3.4 Microscopie électronique à balayage (SEM) :.....	51
III.3.4.1 Mode image :	51
III.3.4.2 Mode Analyse :	53
III.4 Conclusion :.....	54

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

IV.1 Introduction :.....	55
IV.2 Etude électrochimique :.....	55
IV.2 .1 Etude en bains partiels élémentaires :	55
a) Comportement en présence de Cu :	56
b) Comportement en présence d'In :.....	56
c) Comportement en présence de Se :.....	57
IV.2.2 Etude électrochimique d'électrolytes partiels binaires (Cu-Se, Cu-Se) :.....	58
a) Comportement en présence de Cu-Se:.....	58
b) Comportement en présence de "In-Se":.....	59
IV.2.3. Etude électrochimique des électrolytes ternaires (Cu-In-Se) :.....	60
IV.2.4 Influence de la vitesse de balayage :	61
IV.2.5 Potentiel de dépôt :	62
IV.2.6 Etude des courbes chronoampérométriques :.....	62
IV.2.7 Etude de la nucléation:	63
IV.3 Etude du dépôt des alliages Cu-Se et In-Se :	65
IV.4 Etude des films minces de CuInSe_2 :.....	66

IV.4.1 Etude des films (as-grown) de CuInSe_2 :.....	66
a) Composition des films :.....	66
b) Epaisseur des films:.....	66
c) Structure des films:.....	67
d) Morphologie des films :.....	68
IV.4.2 Influence de la durée de dépôt :.....	69
IV.4.4 Influence du potentiel imposé :.....	71
IV.5 Effet du recuit :.....	72
IV.5.1 Structure des films:.....	72
IV.5.2 Influence de la température de recuit :.....	73
IV.5.3 Morphologie des films :.....	76
III.6 Conclusion :.....	78

Conclusion générale

Bibliographie

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Il est aujourd'hui bien démontré que le réchauffement planétaire et les changements climatiques enregistrés ces dernières décennies sont intimement liés aux émissions de gaz. Parmi ceux-ci, le dioxyde de carbone (CO_2) qui semble le plus impliqué. Sa concentration dans l'atmosphère a augmenté à des niveaux inquiétants. Cette augmentation est imputée aux émissions croissantes suite à l'utilisation intensive de carburants fossiles dans les domaines des transports et de l'industrie. Les énergies renouvelables sont donc appelées à jouer un rôle important. Parmi ces sources, la filière photovoltaïque s'avère l'une des plus prometteuses. La principale limitation du développement du photovoltaïque est son prix relativement élevé comparé aux sources conventionnelles.

L'un des moyens proposés pour réduire le coût par Watt, est de diminuer le coût de fabrication de la cellule photovoltaïque; autrement dit, diminuer considérablement la quantité de matériaux semiconducteurs entrants dans la composition de chaque cellule et augmenter sa durée de vie. Dans ce cadre, cinq groupes de cellules solaires en couches minces peuvent entrer en compétition avec les énergies produites à partir des sources conventionnelles : le silicium amorphe (a-Si), le silicium cristallin en couches minces, matériaux organiques, CdTe et enfin le di-séléniure de cuivre et d'indium (CuInSe_2 , dénoté comme CIS) et ses alliages, le Cu(In,Ga)Se_2 . Les cellules solaires à base de ce matériau ont atteint des rendements très élevés 20,4 %, elles sont très stables et leur durée de vie est très élevée [1].

Les méthodes généralement utilisées pour élaborer ce type de couches minces sont les techniques physiques. Ces dernières années, l'électrodéposition est de plus en plus utilisée pour ce type de matériaux car elle présente certains avantages. Elle est plus économique de point de vue matériaux et équipements. Elle est aussi simple à utiliser et permet de réaliser de grandes surfaces, c'est aussi une technique adaptable à l'industrie.

L'objectif fixé dans ce travail, et qui a été réalisé au complet au sein de notre laboratoire de recherche (CCNS), était d'entamer une étude systématique sur la potentialité d'utiliser la méthode de l'électrodéposition pour élaborer des couches minces du ternaire CIS. Il était donc important de comprendre et puis d'identifier les différents phénomènes intervenant dans ce système d'élaboration sachant que celui-ci présente un grand nombre de paramètres expérimentaux. Des études théoriques

et expérimentales très approfondies nous ont amené à identifier les sources de problèmes (électrolyte, potentiel, substrat) pour enfin les optimiser.

- Le premier chapitre de ce mémoire est consacré aux propriétés structurales, optiques et électriques du Cu(In,Ga)Se_2 en tant que matériau très promoteur dans les applications photovoltaïques. Ceci est suivi de descriptions des techniques expérimentales les plus sollicitées dans l'élaboration de ce semiconducteur.
- Le deuxième chapitre présente une étude bibliographique sur l'électrochimie et le principe de l'électrodéposition et les différentes techniques utilisées dans l'élaboration des couches minces de CIS et de CIGS.
- Dans le troisième chapitre, on décrit en détail la techniques expérimentales et les méthodes qui ont été utilisées pour l'accomplissement de ce travail.
- Le dernier chapitre donne les résultats de préparation et de caractérisation obtenus ainsi que des discussions portant sur ces résultats obtenus lors de cette étude.

CHAPITRE I

*Propriétés et synthèse des alliages
CuInGaSe₂*

I.1 Introduction :

Aux cours de ces dernières années, une recherche intensive a été menée sur les composés ternaires I-II-VI₂ de type chalcopyrite et des alliages dérivés de ces ternaires en tant que semiconducteurs actifs dans le domaine de la conversion photovoltaïque. Parmi ces ternaires, le diséléniure de cuivre et d'indium (CuInSe₂) qui a été le plus intensivement étudié. L'intérêt porté sur le CuInS₂ repose sur deux principaux facteurs. Premièrement, la bande interdite de ce semiconducteur de l'ordre de 1.0 eV, permet d'utiliser une grande partie du spectre solaire. Deuxièmement, son coefficient d'absorption élevé, avec une valeur avoisinant 10⁵cm⁻¹, implique que 99 % de la lumière sera absorbée à l'intérieur de 1 μm d'épaisseur du matériau.

I.2 Propriétés structurales :

Le CuInSe₂ cristallise sous différentes structures dérivées de la structure ZnS-blende (ou sphalérite). Celle-ci est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés, l'un constitué de cations Zn²⁺, l'autre d'anions S²⁻, et décalés l'un par rapport à l'autre d'un vecteur (1/4 ; 1/4; 1/4).

Dans le cas du CuInSe₂, les cations Zn²⁺ de la structure ZnS-blende sont remplacés par les deux cations Cu⁺ et In³⁺ et le soufre est remplacé par le sélénium. Différents agencements de ces cations conduisent à différentes structures de CuInSe₂, représentées sur la Figure I.1 :

- ❖ La structure sphalérite δ-CuInSe₂: les ions Cu⁺ et In³⁺ sont répartis de façon aléatoire sur les sites cationiques (Figure I.1-a).
- ❖ La structure chalcopyrite α-CuInSe₂: les ions Cu⁺ et In³⁺ sont répartis de façon ordonnée dans les sites cationiques. Cet agencement conduit à un doublement du paramètre de maille selon la direction [0 0 1], et la symétrie de la structure passe de cubique à une quadratique (deux mailles de zinc-blende), dans laquelle chaque plan (001) est constitué d'un réseau ordonné de Cu⁺ et In³⁺ (Figure I.1-b). La présence de deux cations différents induit une légère déformation de la structure par rapport à la structure ZnS-blende, et le rapport c/a est donc différent de 2.

Le CIGS employé dans les dispositifs photovoltaïques est une couche mince polycristalline. Dans la majorité des cas, les plans cristallins parallèles à la surface sont des plans (112) et (220/204) (et dans une moindre mesure, les plans (116/312)). En effet, dans le CIS pur la distance interréticulaire des plans (220) est inférieure à celle des plans (204). Dans le cas du CGS pur, c'est

l'inverse. La variation de composition du CIGS entraîne une variation des distances interréticulaires entre ces deux extrêmes. Ainsi, pour des compositions proches de $x = 0.3$, $d_{220} \approx d_{204}$ (Figure I.2). La notation des plans (116/312) s'explique de la même manière [2].

L'orientation cristalline du CIGS dépend fortement des conditions dans lesquelles il est élaboré, mais aussi des propriétés du substrat. La plupart des études montrent que l'orientation (220/204) permet d'obtenir de meilleures performances photovoltaïques.

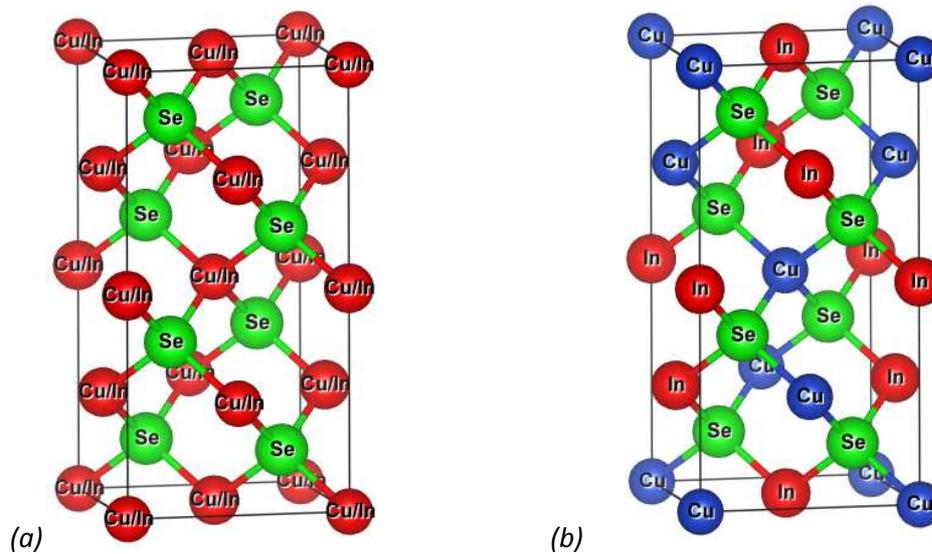


Figure (I.1) : Structures cristallographiques du CuInSe₂. (a) Sphalérite ; (b) Chalcopyrite.

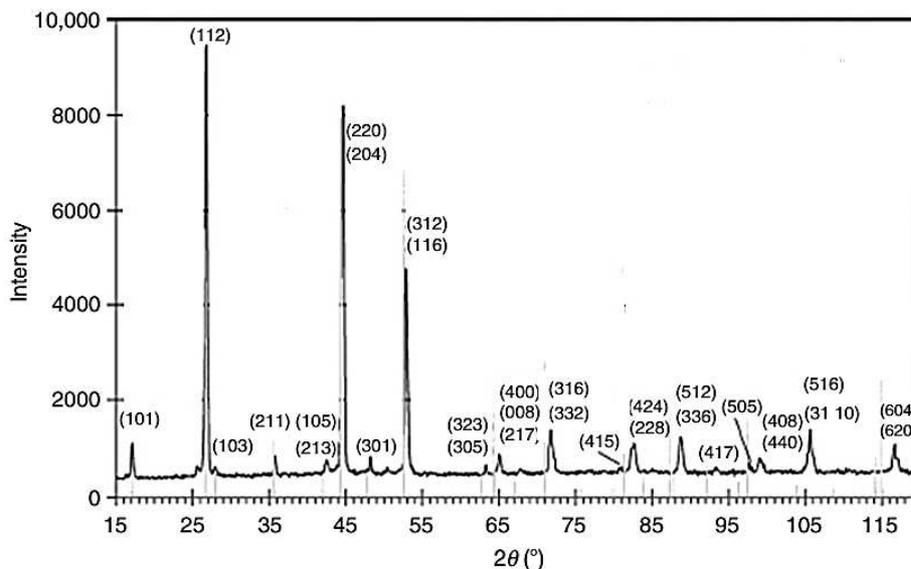


Figure (I.2) : Diffractogramme des rayons X de CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂[2].

Il n'existe actuellement pas d'explication claire à cet effet. Il a été montré qu'une orientation préférentielle en (220/204) permet aux atomes de Cd de mieux diffuser dans le CIGS lors du dépôt

de la couche de CdS. Cela peut avoir pour effet de générer une couche d'inversion dans le CIGS (jonction enterrée), améliorant la qualité de la diode. D'autres études avancent plus généralement que l'orientation (220/204) permet de former une interface CdS/CIGS avec moins de défauts [3].

Les paramètres de maille sont contrôlés par la composition du ternaire (CuInSe₂, CuGaSe₂, CuInS₂, CuGaS₂...). Pour les chalcopyrites intégrant les atomes les plus petits (Ga au lieu de In, S au lieu de Se), la maille cristalline se contracte, donc le paramètre de maille a diminué (Figure I.3) [4], et inversement pour les atomes plus gros. Les variations de composition ont également une influence sur les valeurs de bande interdite. Les énergies des bandes interdites varient entre 1,0 eV pour le CuInSe₂ et 2,40 eV pour le CuGaS₂.

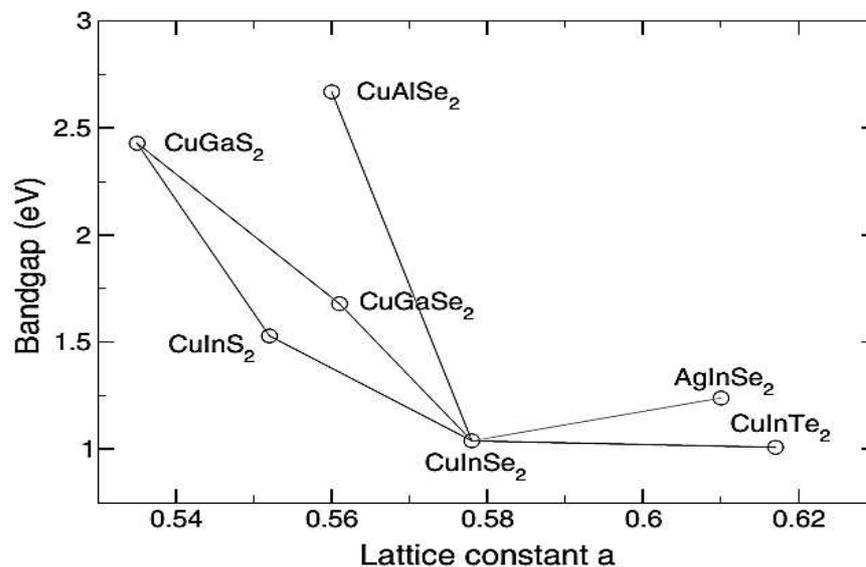


Figure I.3: Largeurs de bande interdite et paramètre de maille "a" de certaines chalcopyrites [4].

I.3 Diagramme de phase pseudo-binaire Cu₂Se-In₂Se₃ :

La structure chalcopyrite correspond à la phase α du système Cu-In-Se. La figure I.4 montre le diagramme pseudo-binaire Cu₂Se - In₂Se₃ [5]. Sachant que le sélénium est généralement apporté en excès lors des procédés d'élaboration du CIS, c'est essentiellement le taux de Cu qui détermine le type de phases formées. A la température ambiante, la phase α -CIS correspond à une concentration en Cu comprise entre 24% et 24.5% atomiques. Ce domaine s'étend lorsque la température augmente jusqu'à environ 600°C.

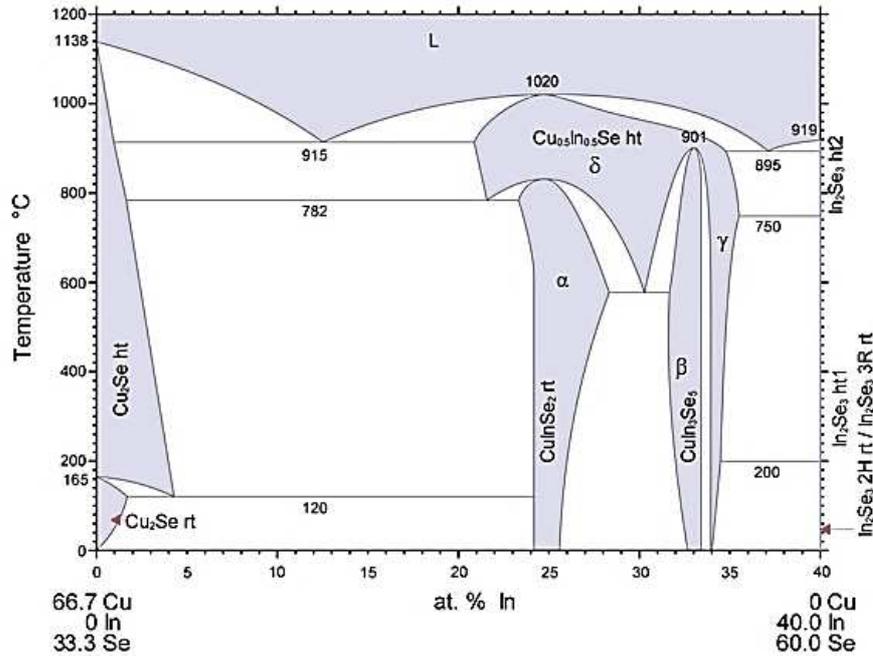


Figure I.4 : Diagramme de phase pseudo-binaire de Cu_2Se - In_2Se_3 [5].

Au-delà de 700°C, une phase désordonnée de type sphalérite (δ -CIS) apparaît. Cette dernière diffère de la phase chalcopryrite du fait que les sites des cations sont aléatoirement occupés par le Cu ou l'In. Cela signifie que dans les proportions exactes correspondant à la stœchiométrie du CuInSe_2 (25% de Cu), un mélange de α -CIS et de Cu_2Se est obtenu, et de même pour les taux de cuivre supérieurs. Cette configuration n'est pas souhaitable pour réaliser des dispositifs photovoltaïques car la présence de phases du type Cu_{2-x}Se conductrices aux joints de grain du CIS peut être la source de court-circuits.

Le domaine de phases β est dû à la présence de défauts ordonnés dans la structure chalcopryrite α -CIS. C'est pourquoi ces phases sont appelées "phases OVC" (Ordered Vacancy Compound). Il a été démontré théoriquement que ces défauts ordonnés sont majoritairement des ensembles neutres du type $(2V_{\text{Cu}} + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+})$, car leur formation est énergétiquement favorable. Les phases OVC peuvent être considérées comme des répétitions périodiques d'un défaut $(2V_{\text{Cu}} + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+})$ toutes les n mailles élémentaires de α -CIS. La table I.1 présente les phases OVC observées en fonction de n .

TABLE I.1: Composés OVC en fonction du nombre n de mailles élémentaires de α -CIS [6].

n	Composé
4	CuIn ₅ Se ₈
5	CuIn ₃ Se ₅
6	CuIn ₇ Se ₁₂
7	Cu ₂ In ₄ Se ₇
8	Cu ₄ In ₉ Se ₁₆
9	Cu ₃ In ₅ Se ₉
10	Cu ₇ In ₁₁ Se ₂₀
11	Cu ₄ In ₆ Se ₁₁

La plupart des phases OVC possèdent une structure cristalline chalcopyrite similaire au CIS. Ces défauts, et plus particulièrement les V_{Cu} , participent au dopage p du CIGS [6]. Pour ces raisons, le CIGS est considéré comme étant un matériau ayant une grande capacité à rester stable sur de larges gammes de composition, essentiellement dans le domaine pauvre en Cu (taux de cuivre inférieur à 25%).

I.4 Propriétés optiques :

Le rendement des cellules solaires dépend principalement de la lumière absorbée par la couche absorbante. Du point de vue technologique la couche absorbante doit avoir un gap optimal pour absorber la plus large gamme des longueurs d'ondes du spectre solaire avec un coefficient d'absorption élevé.

Le CuInSe₂ se distingue des autres matériaux photovoltaïques (CdTe, GaAs, CdS, etc.) par un coefficient d'absorption très élevé, plus de 10^5 cm^{-1} dans le domaine du visible et le proche infrarouge (figure I.5) [2]. De plus, le CuInSe₂ a une bande interdite à transition directe de l'ordre de 1.04 eV. Dans beaucoup d'études, il a été constaté que la relation entre le gap optique E_g et le coefficient d'absorption α est comme suit [7] :

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

où E_g l'énergie de la bande interdite et A est une constante.

La variation de E_g avec la température suit la relation suivante [7] :

$$E_g = E_g(T_0) - \frac{aT^2}{b + T}$$

où T_0 est la température ambiante, a et b des constantes, en général $dE_g/dT = -2.10^{-4}$ [7].

Des mesures d'ellipsométrie sur des échantillons monocristallins ont été réalisées et les fonctions diélectriques ont été obtenues avec l'indice de réfraction complexe pour des polarisations différentes. A partir de ces mesures une valeur de largeur de bande interdite de 1,04 eV de CuInSe₂ a été déterminée.

Une étude similaire a été faite sur des lingots polycristallins de Cu(In,Ga)Se₂ ayant des compositions différentes de $x = \text{Ga}/(\text{Ga} + \text{In})$ à 1 [11]. Des courbes décrivant l'indice de réfraction complexe, n_c , pour des échantillons avec $x = 0$ et 0.2 sont reproduites dans la figure I.6. L'indice de réfraction complexe peut être utilisé pour calculer d'autres paramètres optiques tels que le coefficient d'absorption.

- $n_c = n_r + ik$
- $\alpha = 4\pi k/\lambda$

n_r l'indice de réfraction, k l'indice d'excitation et λ est la longueur d'onde.

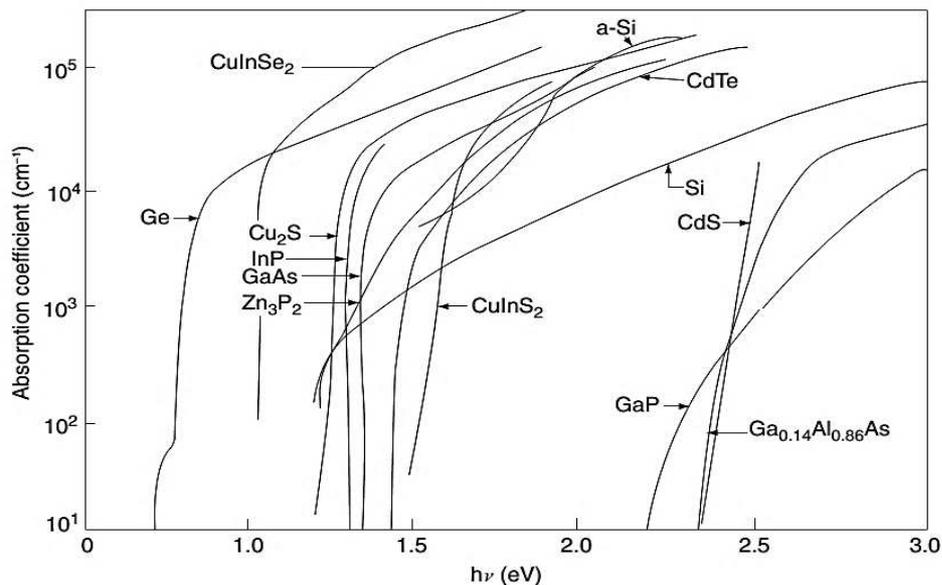


Figure I.5 : Coefficient d'absorption de quelques matériaux utilisés pour la fabrication des cellules solaires en couches minces [2].

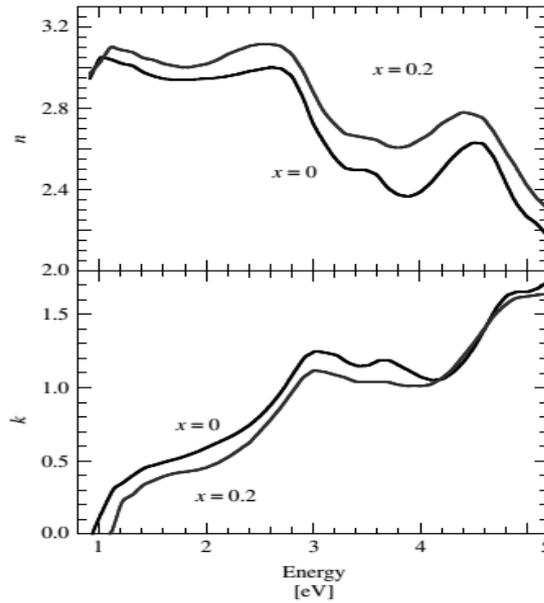


Figure I.6: L'indice de réfraction complexe pour CuInSe₂ et CuIn_{0,8}Ga_{0,2}Se₂ [7].

I.5 Propriétés électriques :

I.5.1 Structure des bandes :

Le CuInSe₂ et le CuGaSe₂ sont des semiconducteurs possédant, respectivement, des gaps directs de 1.0 eV et 1.68 eV. Cette différence est majoritairement liée à une différence du minimum de la bande conduction (E_C). Le CIGS est une alternative solide à ces deux matériaux. Le rapport $x = [\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$ détermine le taux d'atomes de gallium qui remplacent les atomes d'indium dans la structure. La largeur de la bande interdite du CIGS varie en fonction de x entre les valeurs du pur CIS et du pur CGS, suivant la loi suivante [8]:

$$E_g = 1.035 + 0.65x - 0.264x(1-x)$$

La valeur optimale d' E_g dépend de plusieurs facteurs. Du point de vue de l'absorption des photons, il est préférable d'avoir une valeur de E_g réduite, permettant d'absorber un spectre plus large (plus grandes longueurs d'onde). Il en résulte un courant plus important délivré par la cellule solaire. Cependant, c'est la valeur de E_g qui détermine la tension maximale délivrée par la cellule. Afin de maximiser le rendement de conversion, il est donc nécessaire d'obtenir un compromis idéal entre courant et tension [8].

La plupart des résultats expérimentaux publiés dans le domaine des cellules CIGS montrent que les meilleurs rendements sont obtenus avec un gap d'environ 1.2 eV, ce qui correspond à un taux de

Ga proche de 30%. La présence d'un gradient de concentration en Ga dans l'absorbeur permet donc d'obtenir une variation de la bande interdite dans l'épaisseur du matériau (figure I.7).

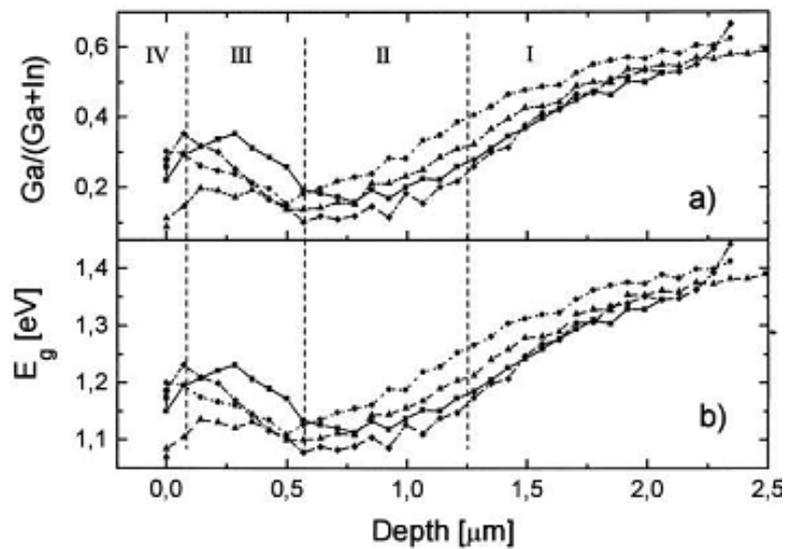


Figure I.7 Profils Auger en profondeur (a), et valeurs de la bande interdite (b) [9]

Ce gradient de gap fait l'objet de nombreuses études dans le domaine du CIGS. En effet, il peut être contrôlé dans les procédés de dépôt de CIGS tels que la coévaporation en 3 étapes. Cependant, il a aussi été démontré qu'en présence de trop forts gradients de Ga, la position au gap minimum peut agir comme barrière aux électrons et comme source de recombinaisons. L'optimisation des gradients de concentration en Ga fait donc partie des points clés pour atteindre de hauts rendements de conversion avec des cellules à base de CIGS [9].

I.5.2 Type de conductivité :

Le dopage du CIGS est dû à des défauts intrinsèques: la lacune de cuivre est en général l'accepteur dominant pour le matériau de type p, alors que la lacune de sélénium est considérée comme le donneur dominant du matériau de type n. Une assez forte tolérance du matériau aux écarts de stœchiométrie, ainsi que la nature électriquement neutre des défauts intrinsèques, en font un matériau performant.

Par exemple, le défaut $2V_{Cu}+In_{Cu}$, c'est-à-dire deux lacunes de cuivre et une substitution d'un atome de cuivre par un atome d'indium, de basse énergie de formation, ne présente pas de transition dans la bande interdite et permet un excès d'indium, sans modifier les performances de la cellule. En particulier, c'est un assemblage périodique de ces lacunes qui crée le composé OVC de composition de $CuIn_3Se_5$. Néanmoins, tous les défauts ne sont pas favorables : des défauts de

substitution, tels que Cu_{In} et In_{Cu}, peuvent être présents, et agir comme centres de recombinaison [10].

Les cellules à base de CIGS sont stables dans le temps grâce à leur qualité de résistance aux rayonnements, due essentiellement à la mobilité du cuivre et à la grande densité de défauts, qui se réarrangent et permettent d'assurer une stabilité électrique.

I.5.3 Joints de grain :

Le CIGS utilisé dans les cellules solaires est polycristallin et possède donc des joints de grains. A ces interfaces, le CIGS présente divers défauts structuraux chargés positivement, principalement des lacunes de sélénium V_{Se} [15]. Ces défauts chargés entraînent localement une courbure des bandes (zone de déplétion) et peuvent devenir une source de recombinaisons.

L'un des intérêts du CIGS est que sa structure électronique aux joints de grains n'est pas fatale pour les performances de la cellule. La première explication vient du fait que les défauts chargés sont passivés par l'apport d'oxygène (exposition à l'air) ou de sodium présent dans le substrat [10].

I.6 rôle du substrat:

Le contact arrière des cellules à base de CIGSe est une couche mince de Mo dont l'épaisseur est de l'ordre de 300 nm à 1µm. Le Mo est le matériau le plus utilisé car il possède une bonne tenue en température nécessaire lors du dépôt de la couche de CIGSe et il ne diffuse pas dans le CIGSe. De plus, il a la capacité de former un contact ohmique avec ce dernier.

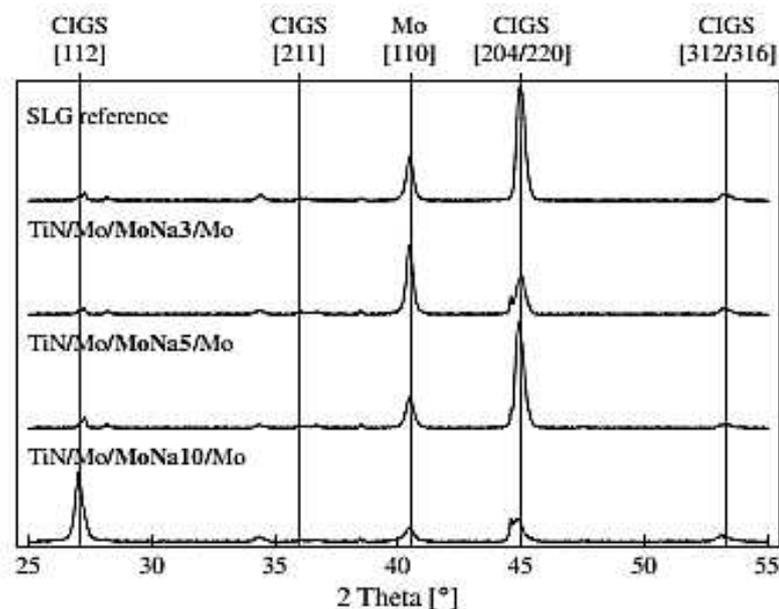
En effet, le Mo peut réagir avec le Se lors du dépôt de CIGS pour former du MoSe₂. Dans le cas où l'interface est exempte de MoSe₂, une diode Schottky se forme entre le Mo et le CIGS. Cette dernière agit comme une barrière au passage des porteurs et entraîne des pertes résistives au sein de la cellule solaire. Puisque le Mo réagit avec le Se, la structure CIGS/Mo devient alors CIGS/MoSe₂/Mo. Le MoSe₂ est un semiconducteur possédant un gap de 1.41 eV et il a pour effet de donner un comportement ohmique à l'hétérocontact CIGS/Mo. Pour ces raisons, le Mo est le matériau de référence pour le contact arrière des cellules CIGS [11].

Les effets du sodium sur les propriétés du CIGS est actuellement considérée comme indispensable à l'obtention de hauts rendements. Initialement, c'est l'observation de meilleurs rendements sur substrats en verre sodocalcique par rapport à d'autres substrats qui a permis d'identifier l'intérêt du sodium.

En effet, le verre sodocalcique contient du sodium sous la forme d'oxyde Na₂O à hauteur d'environ 13% molaires. Lors de la formation du CIGS à haute température, ce sodium diffuse du substrat vers le CIGS, via le contact arrière en Mo. Plusieurs études montrent que la totalité du sodium qui diffuse dans le CIGS est localisé aux joints de grain et à la surface de la couche. Il a été proposé que cela est lié à une faible solubilité du Na dans le CIGS.

De plus, la présence de sodium pendant la croissance du CIGS peut modifier sa morphologie. En effet, la taille des grains de CIGS est fortement influencée par le Na. Dans certains cas, il a été montré que le sodium permettait l'obtention de plus gros grains.

Néanmoins, la présence de sodium lors de la formation du CIGS peut aussi influencer sur son orientation cristalline. Une étude comparative avec trois cibles de pulvérisation différentes de MoNa sur Mo a été réalisée pour étudier le rôle du sodium (figures I-16) [12]. Il a été montré qu'au-delà d'une certaine concentration en sodium, l'orientation cristalline (112) du CIGS est privilégiée. Cela peut avoir un effet sur les performances de la cellule.



figures I-16: Diffractogrammes de RX des films CIGS/MoNa/Mo/verre sodocalcique [12].

I.7 Les défauts dans le CIGS:

I.7.1 la formation de défauts chimiques:

Un monocristal idéal peut être construit par une répétition régulière dans tout l'espace d'unités structurales identiques. Les atomes sont rangés aux nœuds d'un réseau périodique, le résultat donc est un ensemble ordonné de noyaux et d'électrons liés entre eux par des forces coulombiennes. Loin du cas idéal tout écart à la périodicité d'un réseau ou à la structure d'un cristal est un défaut. Beaucoup des propriétés électrique, optique, thermique et mécanique des matériaux sont en général contrôlées par les défauts [13].

Parmi les défauts d'un réseau cristallin on peut citer les défauts ponctuels se divisant en trois parties : les lacunes, les interstitiels, et les antisites (substitutions)

- ❖ Les lacunes : le défaut le plus simple est la lacune qui est caractérisée par l'absence d'un atome en un site normalement occupé. Ce type de défaut est présenté dans le composé ternaire ABC₂ par V_A, V_B, V_C.
- ❖ Les interstitiels : les atomes se logent dans les sites normalement interdits. Ce type de défaut est présenté par A_i, B_i, C_i. Il existe deux types d'interstitiels : les auto-interstitiels sont les atomes de même nature que ceux du cristal, et les hétéro-interstitiels sont les atomes de nature différente que ceux de cristal.
- ❖ Les antisites (substitutions) : sont les atomes qui occupent les places des autres atomes. Ces défauts sont présentés par A_BA_C, B_AB_C, C_AC_B.

Ces défauts simples peuvent être compliqués par la création des paires de défauts, tels que les paires de Frenkel (une lacune et une impureté dans les sites voisins) et deux impuretés dans des sites voisins. Ces défauts existant dans des états localisés dans la bande interdite et deviennent des donneurs ou des accepteurs [13].

Le rôle des impuretés dans le semiconducteur dépend fortement sur le type des niveaux d'énergie des défauts qu'ils introduisent dans la bande interdite, sur les concentrations avec lesquelles on les introduit dans les échantillons et la nature des impuretés elles-mêmes. Le rôle le plus important des niveaux accepteurs et donneurs superficiels est le contrôle du type de conductivité de l'échantillon, en plus ils contribuent à la résistivité comme étant des pièges au centre, qui est un rôle secondaire. Ces défauts superficiels pouvant se générer dans le semiconducteur avec des concentrations arbitraires, ces concentrations non uniformes vont créer une nonhomogénéité dans l'échantillon par exemple la jonction p-n.

Alors que les niveaux profonds leur rôle intéressant est de contrôler la durée de vie des porteurs. Il est clair que si le dispositif exige une durée de vie des porteurs trop longue, les niveaux profonds doivent être évités. Ceux-ci sont bénéfiques dans le cas d'une cellule solaire. Par contre la jonction laser est autre exemple où le niveau peut limiter son efficacité. Cependant, ce n'est pas le cas où certains composants exigent une durée de vie de porteurs tout à fait courte, telle la photodiode [14].

L'étude des défauts et leur rôle dans les semiconducteurs ternaires ABC₂ fait appel à une approche théorique proposée par Groenik et Janse. Cette approche est basée sur la tabulation de tous les défauts intrinsèques électriquement actifs dans les monocristaux, elle permet d'analyser les défauts en terme de la différence d'énergie que doit le cristal fournir pour les générer et l'énergie qu'il gagne lors de leurs interactions. Ces défauts dépendent pratiquement de la température, la pression et l'énergie de formation. Ces conditions sur leur formation sont données en fonction de l'écart moléculaire et à la stœchiométrie de valence [14].

I.7.2 Défauts chimiques dans le composé CuInSe₂ :

La caractérisation plus précise des défauts impliqués peut être effectuée par des méthodes spectroscopiques (luminescence, admittance, électrique) ou par l'analyse des caractéristiques des dispositifs (I-V en fonction de la température, réponses spectrales).

Le calcul des concentrations des défauts dus aux désordres atomique et électronique à l'équilibre thermodynamique basé sur l'approche de Groenik et Janse pour des mélanges stœchiométriques concernant deux cations et un anion est décrit par les deux paramètres : la déviation à la moléculaire Δx et la déviation de valence Δy , qui sont donnés par les relations suivantes :

$$\Delta x = \frac{[Cu]}{[In]} - 1$$

$$\Delta y = \frac{2[Se]}{[Cu] + 3[In]} - 1$$

avec [Cu], [In] et [Se] sont les concentrations totales de Cu, In et Se dans l'échantillon, respectivement.

A partir de ces deux équations, on peut conclure que :

- Les échantillons riches en Cu comportent en même les lacunes de Se, ils seront dominés par les défauts accepteurs Cu_{In} menant à une conductivité de type p avec une faible résistivité.
- Le matériau riche en In se distingue au contraire, par une forte résistivité, ils seront dominés par les défauts donneurs In_{Cu} et des lacunes de Cu. La formation simultanée de ces défauts de charges différentes provoque une compensation et le matériau sera de type n ou p.
- Les couches riches en Se renferment des lacunes accepteurs de Cu et d'In sont de type p.

Les défauts les plus probables correspondant aux énergies de formation les plus faibles, en se basant sur l'énergie de formation calculée par Neumann pour le CuInSe₂ sont donnés dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Energie de formation et nature des défauts intrinsèques.

Défauts intrinsèques	Energie de formation (eV)	Type de défaut
In _{Cu}	1.4	donneur
Cu _{In}	1.5	accepteur
V _{Se}	2.4	donneur- accepteur
V _{Cu}	2.6	accepteur
V _{In}	2.8	accepteur
Cu _i	4.4	donneur
In _{Se}	5	donneur
Se _{In}	5.5	accepteur
Cu _{Se}	7.5	accepteur
Se _{Cu}	7.5	donneur
Ini	9.1	donneur
Sei	22.4	accepteur

L'identification de la nature d'activité électrique d'un défaut est basée soit sur le modèle ionique ou sur le modèle covalent. Plusieurs travaux publiés dans la littérature sur ces deux modèles s'accordent dans leur interprétation pour le cas des défauts de lacune et que :

- Un métal interstitiel est un donneur.
- Un non-métal interstitiel est un accepteur.
- Une lacune d'un métal est un accepteur.

La seule différence entre les deux modèles réside dans les lacunes d'un nonmétal, qui est un niveau accepteur dans le modèle covalent, et un niveau donneur dans le modèle ionique.

I.7.3 Formation de défauts selon l'état de charge :

Des études récentes montrent que l'énergie de formation d'un défaut isolé de type α et de charge électrique q dans le composé CIS est donnée en terme du potentiel chimique μ des constituants et de l'énergie de Fermi E_F . Si on néglige les défauts associés au Se à cause de leur énergie de formation élevée, cette énergie est donnée par l'équation :

- $\Delta H_f(\alpha, q) = \Delta E(\alpha, q) + n_{Cu}\mu_{Cu} + n_{In}\mu_{In} + qE_f$
- $\Delta E(\alpha, q) = E(\alpha, q) - E(CuInSe_2) + n_{Cu}\mu_{Cu}^{solide} + n_{In}\mu_{In}^{solide} + qE_f$

où $E(\alpha, q)$ est l'énergie totale de la maille élémentaire contenant le défaut, $E(CuInSe_2)$ est l'énergie totale de la maille élémentaire en l'absence de défauts, et n_{Cu} , n_{In} sont les nombres d'atomes de Cu et d'In, respectivement. μ_{Cu}^{solide} et μ_{In}^{solide} sont les énergies totales des états solides de Cu (fcc) et In (tétragonale).

Alors pour calculer l'énergie de formation d'un défaut neutre il suffit de mettre la charge $q = 0$, et pour les défauts chargés, tel que V_{Cu} ou In_{Cu}^{+2} il faut prendre $q = -q$, $q = 2q$, respectivement.

Dans le tableau I.4 on résume les différents défauts possibles avec leur énergie de formation $\Delta H_f(\alpha, q)$ donnée en fonction de $\Delta E(\alpha, q)$, n_{Cu} , n_{In} et q .

A partir du tableau (I.4) on remarque :

- Une dépendance très significative de l'énergie de formation avec l'énergie de Fermi, par exemple l'état accepteur V_{Cu}^- est facilement formé dans le matériau de type n, par contre l'état donneur In_{Cu}^{+2} est facilement formé dans le matériau de type p.
- La stabilité d'un défaut dépend largement du potentiel chimique, par exemple $\Delta H_f(V_{Cu})$ peut varier d'un maximum absolu de 2 eV vers $\Delta H_f(In_{Cu})$ de 4 eV.
- Le changement dans l'énergie de formation donne ce qu'on appelle l'énergie de transition d'un niveau de défaut α d'état de charge q vers un autre état de charge q' .

$$E_\alpha(q/q') = \frac{\Delta E(\alpha/q) - \Delta E(\alpha/q')}{q - q'}$$

- On remarque que ces énergies de formation sont différentes à celles rapportées par Neumann. L'analyse de cette différence révèle que Neumann dans son calcul s'est limité à des valeurs fixes du potentiel chimique et de l'énergie de Fermi [14].

Tableau (1.4) : Energies de formation et de transition des défauts en tenant compte de la charge d'atome.

Défaut α	$\Delta E(\alpha, q)$ (eV)	n_{Cu}	n_{In}	q
V_{Cu}^0	0.60	+1	0	0
V_{Cu}^-	0.63			-1
Niveau de transition de défaut : (-/0) = EV + 0.03 eV				
V_{In}^0	3.04	0	+1	0
V_{In}^{-1}	3.21			-1
V_{In}^{-2}	3.62			-2
V_{In}^{-3}	4.29			-3
Niv. de transition de défaut : (-/0) = EV + 0.17 eV, (-2/-) = EV + 0.41 eV, (-3/-2) = EV + 0.67 eV				
Cu_{In}^0	1.54	-1	+1	0
Cu_{In}^{-1}	1.83			-1
Cu_{In}^{-2}	2.41			-2
Niv. de transition de défaut : (-/0) = EV + 0.29 eV, (-2/-) = EV + 0.58 eV				
In_{Cu}^{+2}	1.58	+1	-1	+2
In_{Cu}^{+1}	2.55			+1
In_{Cu}^0	3.34			0
Niv. de transition de défaut : (0/+) = EC+ 0.25 eV, (+/+2) = EC+ 0.34 eV				
Cu_i^+	2.04	-1	0	+1
Cu_i^0	2.88			0
Niv. de transition de défaut : (0/+) = EC -0.20 eV				

I.8 Méthode de croissance du matériau CIGS :

I.8.1 Croissance en massif (méthode de Bridgman) :

Le creuset doit être placé dans un gradient thermique où le matériau est contenu dans le creuset à la fusion. Ensuite, l'abaissement progressif de la température du four permet la cristallisation de ce matériau. Si la vitesse de cristallisation dépend du gradient de température S_1 et S_2 (S_1 et S_2 points à l'interface solide-liquide, respectivement). On a donc la vitesse de croissance qui est donnée par :

$$\text{Vitesse de croissance} = \frac{\text{Vitesse de refroidissement}}{\text{Gradient de température}}$$

Dans le cas des matériaux volatils, on opère dans une enceinte fermée telles que les ampoules scellées. La température du point le plus froid de l'ampoule détermine la tension de vapeur de l'élément volatil.

Pour obtenir des résultats convenables avec cette méthode, il est nécessaire d'avoir dans le four des surfaces isotherme les plus planes possibles ou encore légèrement connexes afin que la surface du solide soit connexe par rapport au liquide. Il est aussi important que la vitesse de cristallisation soit la plus lente possible pour éviter les surfusions constitutionnelles. Les vitesses utilisées en général sont inférieures à 0.5 cm par heure.

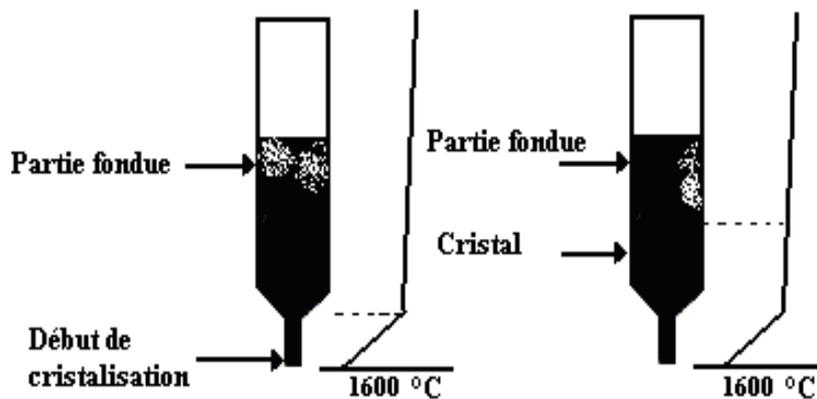


Figure I.7 : Croissance en massif du cristal (méthode de Bridgman).

La croissance des matériaux (CIGS) se fait à partir d'éléments de grande pureté Cu (99.999%), In (99.99%), Ga (99.9999%) et Se (99.999%) généralement à 1100 °C pendant 24 heures, suivie d'une diminution à 950 °C pour 24 heures. Un taux de refroidissement de 25 °C par heure doit être appliqué de 950 °C jusqu'à la température ambiante. La structure cristalline et la constante du réseau du cristal (CIGS) obtenues peuvent être déterminées par la méthode de diffractométrie des poudres aux rayons X [15].

I.8.2 Croissance en couches minces :

Ces techniques de dépôt peuvent se diviser en deux catégories :

- un dépôt simultané possible des éléments Cu-In-Ga-Se à chaud : alors la croissance cristalline du matériau CIGS peut être contrôlée pendant le procédé. Les techniques correspondantes sont la co-évaporation et la co-pulvérisation.
- un dépôt à froid, suivi d'un recuit. C'est le cas de l'électrodéposition, des techniques par impression, qui nécessitent un recuit pour obtenir un absorbeur avec une cristallinité suffisante et de bonnes propriétés optoélectroniques.

Les techniques de dépôt sous vide sont les techniques qui permettent actuellement d'obtenir les meilleurs rendements de cellules. Ce sont les techniques déjà présentes industriellement.

I.8.2.1 Evaporation à partir des sources élémentaires :

La co-évaporation est une méthode de dépôt physique par phase vapeur (ou PVD : Physical Vapor Deposition). Les matériaux purs à déposer sont placés sous forme solide dans des creusets portés à haute température. La température des creusets conditionne les flux de vapeur de chaque élément et donc la composition du dépôt. Un vide est nécessaire pour permettre aux flux de vapeur d'atteindre le substrat et pour éviter les impuretés. Le substrat est porté à une température permettant la diffusion des éléments et le contrôle de la croissance cristalline du matériau au fur et à mesure de l'arrivée des vapeurs réactives. Un schéma du montage est présenté dans la figure I.8.

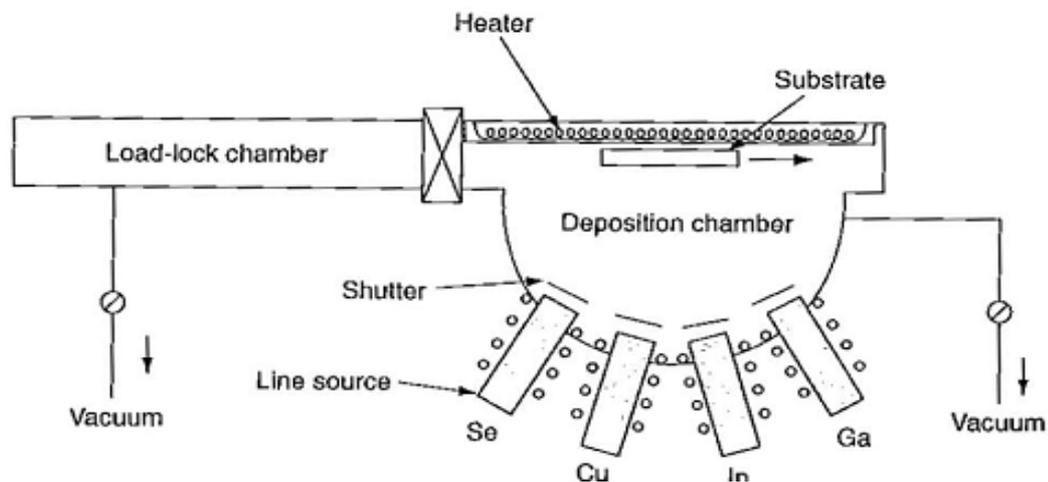


Figure I.8 Schéma du procédé de co-évaporation en ligne pour la synthèse de couches minces de CIGS à partir de sources élémentaires Cu, In, Ga et Se [2].

La co-évaporation sous vide de Cu(In,Ga)Se_2 avec un gradient du rapport $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ en profondeur a permis récemment d'obtenir des cellules avec un rendement de 19,9% au NREL (National Renewable Energy Laboratory) et un rendement de 20,3% pour ZSW (Zentrum für

Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung "Centre for Solar Energy and Hydrogen Research"). Il reste encore un écart par rapport au rendement théorique maximal qui est de 30% [1].

Le procédé de co-évaporation à partir de sources élémentaires, optimisé pour obtenir des cellules de haut rendement, se compose typiquement de trois étapes, présentées en figure I.9.

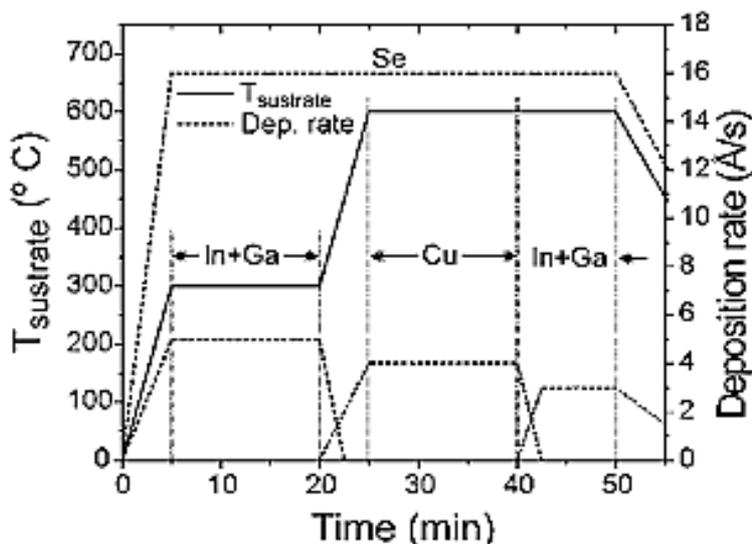


Figure I.9. Flux de métaux et profil de température de substrat utilisés dans un procédé en trois étapes de synthèse du CIGS par co-évaporation [2].

Une première étape implique le dépôt de $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ sur un substrat à 300-350°C. Une deuxième étape de dépôt de Cu et Se permet d'obtenir une couche riche en cuivre et d'initier la croissance de gros grains, alors que le procédé se termine par un dépôt riche en indium et gallium pour assurer les bonnes propriétés électroniques de la couche. Les dernières étapes sont effectuées avec une température de substrat de 550 à 600°C. Le refroidissement se fait sous vapeur de Se.

L'avantage de cette technique est de pouvoir ajuster facilement la composition, et d'obtenir des films de haute cristallinité avec peu d'impuretés. Mais le changement d'échelle pour obtenir de grands panneaux reste difficile, et la technique est coûteuse en énergie à cause du vide poussé (de l'ordre de 10^{-8} mbar). De plus, elle ne permet qu'une utilisation partielle des matériaux utilisés dans les creusets d'évaporation puisque le matériau se dépose aussi sur les parois de l'évaporateur.

I.8.2.2 La pulvérisation cathodique :

Ce procédé consiste à générer un plasma dans une chambre sous vide à partir d'un gaz (Argon) en appliquant une tension continue entre deux électrodes. Cette tension va permettre d'accélérer les

électrons et les ions Ar⁺ dans le gaz (initialement très faiblement ionisé à température ambiante). Ces derniers ionisent ensuite d'autres atomes dans le gaz par collision. Il en résulte une réaction en chaîne et la formation d'un plasma (contenant des ions Ar⁺ et des électrons). Les ions Ar⁺ sont ainsi accélérés vers la cathode et les électrons vers l'anode. Le matériau à déposer est sous forme d'une cible de pulvérisation qui constitue la cathode. Les cations accélérés vers la cible arrachent ainsi des atomes du matériau à déposer (pulvérisation). Ces atomes pulvérisés viennent ensuite se déposer en surface du substrat situé en face de la cible, permettant la croissance du matériau [15].

1.8.2.3 Sélénisation-Sulfuration de précurseurs métalliques :

Le procédé est divisé en deux étapes, dépôt des précurseurs métalliques, à basse température (en général inférieur à 200°C), puis recuit avec sélénisation et/ou sulfuration pour former l'absorbeur CIGS. Ce procédé peut offrir une maîtrise à grande échelle.

Les méthodes sont très variées pour obtenir la couche métallique, les méthodes industrielles sont la pulvérisation cathodique ou l'évaporation sous vide, mais le dépôt de nanoparticules ou l'électrodéposition peuvent être utilisés. Cette première étape, impliquant dans la majorité des cas des couches élémentaires des précurseurs, peut permettre une meilleure homogénéité en composition et en épaisseur.

Enfin un recuit sous atmosphère à base de Se (H₂Se ou Se élémentaire, avec Ar) est effectué, utilisant typiquement des températures au-dessus de 400°C. H₂Se est le composé sélénisant le plus efficace mais est hautement toxique. Puis une sulfuration de surface à plus haute température est en général réalisée. L'entreprise Solar Frontier a développé des modules de surface 30x30 cm² avec 17,2% de rendement photovoltaïque.

1.8.3 Les méthodes à faible coût de synthèse du CIGS :

Les avantages de ces techniques sont les suivants :

- Les procédés utilisent moins d'énergie, avec en général des précurseurs déposés à température ambiante et pression atmosphérique, puis un recuit rapide.
- Un dépôt peut être rapide sur substrats flexibles.

Ces méthodes se basent essentiellement sur un dépôt de précurseur suivi d'un recuit sélénisant et/ou sulfurisant. Elles peuvent se diviser en trois types :

- les procédés qui utilisent des solutions de précurseurs moléculaires puis l'étalent par pulvérisation « spray » ou « spin coating » ;
- les procédés à base de particules solides dispersées dans un solvant, pour former une encre qui peut être étalée sur le substrat ;
- les procédés électrochimiques.

A. Procédés utilisant des solutions de précurseurs moléculaires :

Les méthodes ayant donné le plus de résultats sont celles des équipes de Kaelin et de Mitzi.

Kaelin et al. [16] utilisent des nitrates de cuivre et gallium et des chlorures d'indium dissous dans du méthanol, puis intégrés dans une pâte (ethylcellulose, pentanol) déposée sur le substrat Mo/verre par la technique « doctor-blade » (ou coulage en bande, c'est-à-dire un dépôt d'épaisseur contrôlée avec une racle). L'échantillon est chauffé à 250°C quelques minutes puis recuit sous vapeur de sélénium à 560°C pendant 10 min. Le CIGS a alors une épaisseur de 600 nm environ. Un gradient de Ga vers le contact arrière est constaté. Un rendement photovoltaïque de 6,7% est obtenu.

Mitzi et al. [17] réalisent le dépôt depuis une solution d'hydrazine et de chalcogénures de métaux (Cu₂S, In₂Se₃, Ga, Se) déposée par « spin-coating ». Le solvant est évaporé à 290°C, pour 5 min, puis un deuxième recuit est effectué (490-525°C, 10-45 min). Plusieurs couches peuvent être réalisées avant le dernier recuit, ce qui permet de contrôler le gradient de concentration en Ga. Des rendements de cellule de 10,3% et 12,2% ont été rapportés pour des matériaux Cu(In,Ga)Se₂ et CuIn(S,Se)₂, respectivement. Lors du recuit, l'hydrazine (NH₂-NH₂) ne laisse pas d'impuretés. Cependant l'hydrazine très réactive est difficile à envisager industriellement pour raisons de sécurité. L'utilisation d'éthanolamine ou d'éthylène est envisagée en remplacement.

B. Procédés à base de nanoparticules :

La couche de nanoparticules peut être déposée sous forme d'encre, de colle par des techniques telles que l'impression, le moulage, la pulvérisation, le "spin coating", le revêtement par immersion. Un frittage est ensuite effectué à une température supérieure à 400°C. Un des principaux avantages est une uniformité de composition quelle que soit l'épaisseur.

L'utilisation de nanoparticules de CIGS ou de CIS/CGS directement est difficile, car le point de fusion des chalcopyrites ternaires ou quaternaires est élevé, et le frittage des particules reste très limité aux températures que peuvent supporter les substrats à bas coût utilisés. Les

porosités résultantes permettent la pénétration trop importante du sélénium jusqu'au substrat avec formation excessive de MoSe_x. Les meilleures cellules n'atteignent que 2,7%. Basol et al. [18] ont utilisé des nanoparticules d'alliages Cu-In, et obtenu un absorbeur CuInSe₂ après recuit sous H₂Se. Des cellules solaires avec des rendements de 10-13% sont réalisées. Ces rendements sont proches du rendement record sans Ga, qui est de 14,5%, obtenu avec du CuInSe₂ co-évaporé.

I.9 Conclusion :

On a présenté dans ce chapitre les propriétés du matériau Cu(In,Ga)Se₂ comme on a revu ses méthodes de synthèse. La méthode de synthèse la plus efficace est la co-évaporation, qui permet d'obtenir un double gradient de gallium et donc de gap dans l'épaisseur du dépôt, indispensable pour l'obtention de rendements optimums.

De nombreuses méthodes atmosphériques de dépôt du précurseur de cuivre, d'indium et de gallium (sous forme métallique, d'oxydes ou de séléniures) sont développées dans le but de diminuer le coût de production, notamment en évitant les étapes sous vide et en utilisant un appareillage plus simple et moins coûteux. La recherche sur l'électrodéposition se poursuit également dans l'optique de déposer les trois éléments en une seule étape, ce qui devrait contribuer à la réduction des coûts. Ce procédé en une étape reste néanmoins difficile à mettre en œuvre par suite du potentiel de dépôt très négatif du gallium.

CHAPITRE II

Electrodéposition des alliages CuInGaSe₂

II.1. Introduction:

L'électrodéposition est une méthode industrielle largement répandue pour le dépôt de métaux ou d'alliages métalliques, avec des applications variées allant des traitements anticorrosion sur grande surface comme par exemple l'électrodéposition de zinc sur acier aux industries électroniques de pointe (dépôt de cuivre sur puces, têtes magnétiques, etc..).

Dans certains secteurs industriels, l'électrodéposition peut remplacer des procédés de dépôts par voie physique, plus coûteux. Ainsi l'industrie de la microélectronique est passée de dépôts d'aluminium par évaporation à l'électrodéposition de cuivre pour les interconnexions des circuits intégrés. L'électrodéposition pour la synthèse de CIGS s'inscrit dans cette optique : remplacer des procédés sous vide coûteux et moins faciles à mettre en place à grande échelle, par un procédé moins cher et industriellement applicable.

II.2. Principe de l'électrodéposition:

Le principe de l'électrodéposition exige un substrat conducteur ou semiconducteur sur lequel doit s'effectuer le dépôt constituant la cathode d'un montage électrolytique, il baigne dans un électrolyte, ce dernier est une solution contenant des ions métalliques M^{n+} de charges positives, (figure II-1). La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire vers le substrat. L'ion métallique M^{n+} est neutralisé par les électrons fournis par la cathode qui se dépose sur celle-ci sous forme de métal M [19].

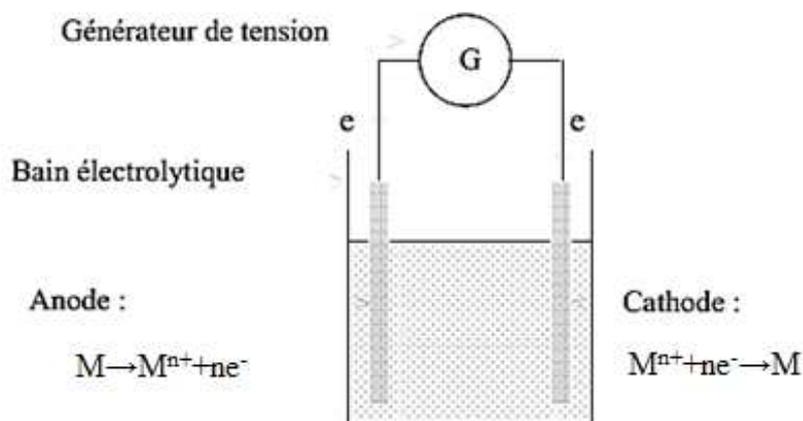


Figure II-1 : réaction d'oxydoréduction et transport du courant dans une chaîne électrochimique.

II.2.1. La Double couche électrique:

A l'interface entre une surface chargée et une solution électrolytique, il existe une couche de solution, notée "double couche électrique", possédant des propriétés différentes de celles de la solution. Dû à la différence de potentiel entre la surface chargée (électrode dans le cas d'une cellule électrochimique) et le sein de la solution, un transport de charge a lieu au cours d'un phénomène transitoire qui provoque un excès de charges en surface de l'électrode et dans la solution.

La charge existant dans le conducteur métallique est due à un excès ou un déficit d'électrons, dans une zone d'épaisseur très faible (< 0.01 nm) localisée à la surface du métal. Du côté de la solution, la couche compacte (dite couche de Helmholtz) de quelques dixièmes de nanomètres d'épaisseur, contient des molécules de solvant orientées au contact du métal et parfois certaines espèces (ions ou molécules) dont on dit qu'elles sont adsorbées sur l'interface. Le lieu des centres électriques des ions adsorbés est appelé plan interne de Helmholtz (PIH), figure II.2.

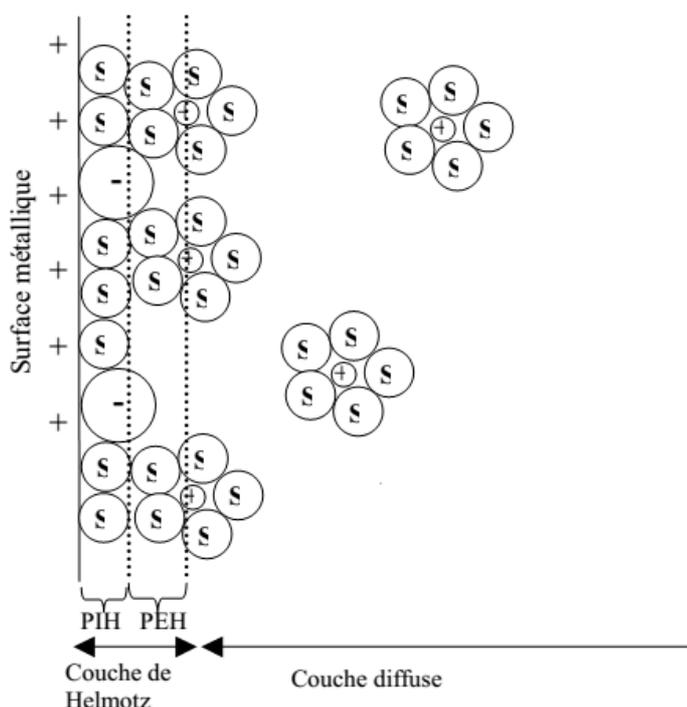


Figure II.2. Structure de la double couche électrique à l'interface électrode solution. Les molécules du solvant sont marquées d'un « S », les anions " - " et les cations " + "[19].

Les ions non adsorbés sont solvates et ne peuvent s'approcher de la surface à une distance inférieure au rayon de leur sphère de solvation. Le plan passant par le centre de ces ions non adsorbés les plus proches de la surface est appelé plan externe de Helmholtz (PEH). Du fait de leur mouvement aléatoire, les ions non adsorbés ne sont pas fixes dans le plan de Helmholtz, et leur

distribution près de l'électrode résulte de la compétition entre les interactions électrostatiques qui les attirent vers l'interface et l'agitation thermique qui tend à les disperser en solution. Ces interactions font que les concentrations en ions près de l'interface soient différentes de leurs valeurs loin de l'électrode. Cet excès d'ions est localisé dans une couche stationnaire près de l'électrode, appelée couche diffuse dont l'épaisseur est de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres.

L'ensemble couche de Helmholtz (couche compacte) + couche de Gouy-Chapman (couche diffuse) constitue la double couche électrochimique (selon le modèle théorique de Stern). La charge de cette interface est donc tout à fait semblable à celle d'un condensateur plan. Les capacités de tels systèmes (électrodes de quelques cm²) sont de l'ordre du nano ou picofarad et les différences de potentiels de quelques volts au plus de sorte que le transfert effectif de charge, nécessaire pour créer la différence de potentiel, est extrêmement faible de l'ordre du nano ou pico coulomb [19].

II.2.2. La nucléation :

Dans un processus d'électrodéposition, les ions sont transférés jusqu'au substrat. Ils croisent l'interface électrique lorsque la réaction de transfert de charge a lieu et sont finalement incorporés dans la structure cristalline, l'étape finale étant la cristallisation. Cette cristallisation s'opère soit par la croissance de grains existants soit par la nucléation de nouveaux grains.

Ces deux processus sont en compétition, dépendant des paramètres chimiques et électrochimiques, et influant essentiellement sur la taille des grains, la morphologie et la rugosité des dépôts. Afin de pouvoir contrôler l'aspect morphologique des films électrodéposés, il est donc nécessaire d'identifier les mécanismes de nucléation intervenant dans une synthèse électrochimique ainsi que l'influence des différents paramètres, chimiques ou électrochimiques, sur cette nucléation.

Dans le cas de la croissance d'une multicouche polynucléaire, cas concernant l'électrodéposition de couches minces, il existe deux modèles de nucléation: la nucléation bidimensionnelle (2D) (figure II.2 a) et la nucléation tridimensionnelle (3D) (figure II.2 b). Pour chaque modèle de nucléation, deux types peuvent être distingués :

- ❖ La nucléation instantanée : dans ce type , tous les sites de réaction à la surface du substrat sont activés simultanément et le nombre de nucléi est saturé dans les premiers instants de déposition.
- ❖ La nucléation progressive : pour ce type , le nombre de nucléi formés à la surface n'est pas à saturation et de nouveaux nucléi apparaissent progressivement tout au long de la déposition.

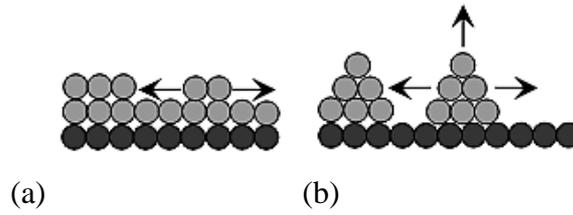


Figure II. 3 : Modes de croissance, (a) 2D, (b) 3D.

Il est possible de déterminer le type de nucléation intervenant dans une électrodéposition grâce aux courbes chronoampérométriques. La relation théorique entre le courant et le temps pour la nucléation 2D est donnée par les équations suivantes [20]:

- Dans le cas d'une nucléation instantanée:

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

- Dans le cas d'une nucléation progressive :

$$\circ \frac{i}{i_{max}} = \left(\frac{t}{t_{max}} \right)^2 \exp \left[-\frac{2}{3} \left(\left(\frac{t}{t_{max}} \right)^3 - 1 \right) \right]$$

où i_{max} est le courant maximum relevé sur la courbe $i = f(t)$.

t_{max} est le temps auquel est relevé i_{max} sur la courbe $i = f(t)$.

La représentation graphique des courbes théoriques est illustrée dans la Figure II.4.

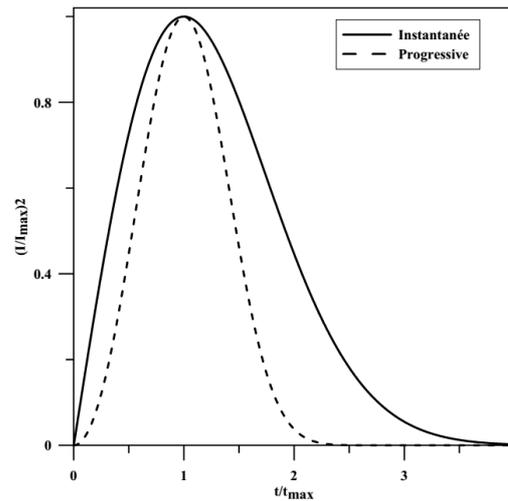


Figure II.4: Courbes théoriques de nucléation 2D.

et pour la nucléation 3D [20] :

- la nucléation instantanée :

$$\circ \left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_{max}} \left(1 - \exp\left[-1.5942 - \left(\frac{t}{t_{max}}\right)\right]\right)^2$$

- la nucléation progressive :

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

L'allure des courbes théoriques de nucléation 3D est présentée dans la Figure II.5.

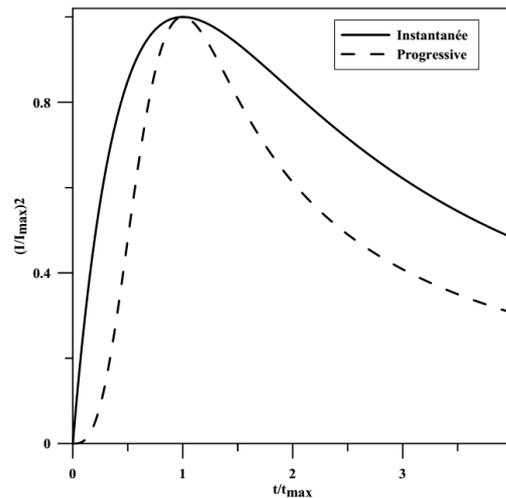


Figure II.5: Courbes théoriques de nucléation 3D.

II.2.3. Electrocrystallisation :

Dès lors que l'on modifie l'équilibre établi par la relation (II.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 "électrocrystallisation", se déroule en trois étapes : transfert de masse, transfert de charge et la cristallisation.

II.2.3.1. 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 :

- *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 diffusent 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...

II.2.3.2. Le transfert de charge :

Depuis plusieurs décennies une polémique relative au transfert de charge aux électrodes demeure et deux courants qui se confrontent, le plus ancien datant des années 50. La théorie classique ne stipule que les ions contenus dans la double couche se dirigent directement sur la surface de l'électrode où ils se désolvatent, s'adsorbent et se déchargent. Cette neutralisation peut aussi s'effectuer par l'intermédiaire de plusieurs étapes élémentaires. L'adatome ainsi obtenu diffuse superficiellement à la surface et se fixe sur un site d'incorporation.

L'autre théorie, plus majoritairement retenue, fut développée durant les années 60 par Bockris. Elle précise que l'ion solvaté vient s'absorber sur la surface, et diffuse alors superficiellement sous la forme d'adion vers un site d'incorporation où il se décharge. La plus grande mobilité de l'adion devant celle de l'adatome, renforce le point de vue des partisans de cette théorie plus récente.

Par ailleurs, les transferts de charges s'effectuent le plus fréquemment en plusieurs réactions élémentaires faisant intervenir des espèces intermédiaires. La vitesse globale de décharge est alors déterminée par l'interdépendance de toutes ces réactions élémentaires [21].

II.2.3.3. Cristallisation :

Les adatoms vont, au cours de cette étape de cristallisation, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction, favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt sera constitué de petits cristaux.

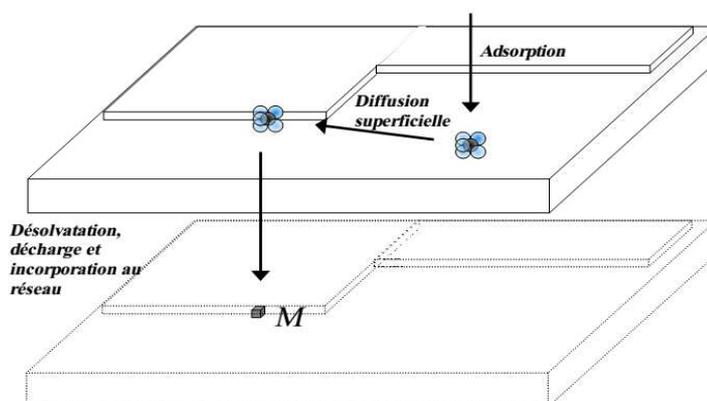


Figure II-6. Illustration des différentes étapes du transfert de charge.

II.3. Aspects thermodynamiques de l'électrodéposition :

L'électrodéposition est une technique de dépôt de couches minces en phase liquide qui se fonde sur des réactions électrochimiques provoquées par une source de courant externe. Elle consiste en l'électrodéposition d'ions métalliques en solution. Deux électrodes sont nécessaires : une électrode de travail, substrat sur lequel est réalisé le dépôt, et une contre-électrode pour le passage du courant. Un montage à trois électrodes, avec une électrode de référence, est typiquement utilisé, de façon à contrôler le potentiel appliqué au substrat. Un dépôt est réalisé à potentiel constant (dépôt potentiostatique) ou à courant constant (dépôt galvanostatique). Des dépôts par impulsions de courant ou de tension peuvent être réalisés.

L'électrodéposition dépend de nombreux paramètres :

- ❖ la nature du substrat et son état de surface.
- ❖ le bain d'électrodéposition (solvant, espèces et concentrations, pH, complexants, électrolyte support).
- ❖ le potentiel ou la densité de courant imposé ou l'impulsion imposée.
- ❖ l'hydrodynamique.

Dans ce paragraphe, les aspects thermodynamiques de l'électrodéposition d'un métal, puis d'un alliage sont d'abord présentés. Ensuite, les modifications de potentiel induites en présence d'un complexant.

II.3.1. Potentiel de Nernst à l'équilibre :

Dans le cas d'un système électrochimique simple, une seule réaction électrochimique se déroule pour une gamme de potentiels donnée. Ici on considère le couple formé par un ion métallique M^{n+} en solution avec un métal M, n étant le nombre d'électrons impliqués dans la réaction Re(II-2).



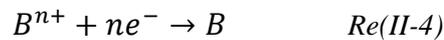
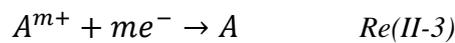
A courant nul (circuit ouvert), il résulte de ces échanges un potentiel d'électrode mesuré par rapport à une électrode de référence. Ce potentiel est donné par la relation de Nernst, qui tient compte des activités des ions métalliques en solution :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right) \quad \text{Eq(II-1)}$$

- R est la constante des gaz parfaits,
- T est la température absolue (K),
- F est la constante de Faraday, (96500 C mol⁻¹),
- a_x l'activité de l'espèce x.
- E° le potentiel standard de l'électrode Mⁿ⁺/M.

II.3.2. Co-dépôt d'alliages :

Soient deux ions métalliques A^{m+} et Bⁿ⁺ en solution. Alors le co-dépôt d'alliages A-B correspond aux réactions :



On considère ici que E_A[°] < E_B[°], c'est-à-dire que le métal B est plus noble que le métal A. On peut choisir soit de déposer séparément B, soit de co-déposer les deux métaux.

Le critère thermodynamique de co-dépôt est : E_A = E_B. Considérons les relations de Nernst suivantes :

$$E_A = E_A^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{A^{m+}}}{a_A} \right) \quad \text{Eq(II-2)}$$

$$E_B = E_B^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{B^{n+}}}{a_B} \right) \quad \text{Eq(II-3)}$$

Si E_A est proche de E_B, l'égalité peut se faire par un simple ajustement des rapports de concentrations (donc des activités).

Pour pouvoir mieux contrôler le dépôt des deux éléments, il est préférable d'avoir des potentiels d'équilibre proches. S'il y a une grande différence entre ces potentiels, alors peuvent être utilisés pour rapprocher ces potentiels : un agent complexant et l'énergie libre de formation d'un composé A_rB_s favorable.

II.3.3. Effet de la complexation :

L'addition d'un agent complexant modifie le potentiel d'équilibre, donc le potentiel de dépôt du métal. Considérons un ion Mⁿ⁺ en solution complexé par un ligand L. La concentration

de toutes les espèces complexes M(L) ($M^{n+} + ML^{n+} + ML_2^{n+} \dots$) en solution peut être exprimée comme:

$$[M(L)] = \alpha_M(L)[M^{n+}] \quad Eq(II-4)$$

où le coefficient α_M est fonction des constantes de complexation et des concentrations des différents ligands L :

$$\alpha_M(L) = 1 + \sum(\beta_i[L]^i) \quad Eq(II-5)$$

où les β_i sont les constantes de stabilité des complexes ML_i .

Il faut alors considérer le potentiel du couple M(L)/M en remplacement du couple M^{n+}/M :

$$E_{M(L)/M} = E^0_{M^{n+}/M} - \frac{RT}{nF} \ln(\alpha_M(L)) \quad Eq(II-6)$$

On a donc

$$E_{M(L)/M} \leq E^0_{M^{n+}/M} \quad Eq(II-7)$$

Dans le cas d'un co-dépôt d'alliages, une complexation sélective peut ainsi permettre de diminuer le potentiel de dépôt du métal le plus noble et rapprocher les deux potentiels rédox.

Un exemple est la complexation du cuivre avec les ions cyanure qui a été utilisée dans le co-dépôt de laiton Cu-Zn. Dans le cas du composé CuInSe₂, la triéthanolamine a été utilisée pour rapprocher les potentiels de dépôt du Cu et de l'In.

Le complexant citrate permet de déplacer le potentiel d'oxydoréduction du Cu et du Se, sans modifier celui de l'In, à un pH 2,6. Le rôle du citrate semble cependant plus complexe et controversé.

II.3.4. Effet de l'énergie libre de formation de composés :

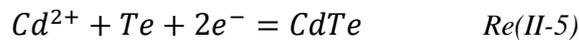
La formation d'un composé dans le dépôt peut également modifier le potentiel d'équilibre. Supposons la formation du composé : $rA + sB \rightarrow A_rB_s$ avec une énergie libre de formation $\Delta G_f^\circ < 0$, B plus noble que A.

Pour un co-dépôt de A_rB_s ou de A_rB_s et B, le potentiel d'équilibre de A (sous la forme A_rB_s) est modifié par rapport au cas du dépôt métallique de A seul, suivant l'équation :

$$E_{A^{m+}/A_rB_s} - E^0_{A^{m+}/A} = \frac{\Delta G_f^0}{nF} \quad Eq(II-8)$$

La démonstration de cette expression est explicitée par Kröger [22]. Le potentiel d'équilibre de réduction de A^{m+} est donc plus élevé (car ΔG_f^o<0), grâce à l'énergie de formation du composé A_rB_s.

Un exemple classique est l'électrodéposition de CdTe. Le dépôt du composé se réalise pour des potentiels supérieurs au potentiel de dépôt de l'élément le moins noble (ΔG_f^o = -98,8 kJ/mol d'où -ΔG_f^o/nF = 0,5 V). L'électrodéposition débute avec le dépôt préférentiel de l'élément le plus noble (ici Te), puis son interaction avec l'élément le moins noble (Cd) induit son dépôt (co-dépôt induit ou dépôt en sous-potentiel) selon la réaction :



Dans le cas du composé CuInSe₂, cette théorie explique l'incorporation de l'indium dans l'électrodéposition à des potentiels moins cathodiques que le potentiel de réduction de In³⁺ en In, via la formation de composés avec le Se (In_xSe, CuInSe₂).

II.4. Electrodéposition de CuInSe₂ et Cu(In,Ga)Se₂ en une étape :

II.4.1. Considérations thermodynamiques :

Le tableau II.1 présente les différents potentiels standards des couples considérés, par rapport à l'électrode normale à hydrogène (NHE). L'électrodéposition des composés Cu(In,Ga)Se₂ est très difficile, car les ions métalliques à utiliser ont des potentiels standard de réduction très écartés. De plus, les potentiels redox standards de l'In et du Ga sont au-delà du potentiel de décomposition de l'eau, et l'In et le Ga ont une forte affinité pour l'oxygène, en particulier le Ga.

Tableau II.1 : Potentiels redox standards de différents éléments en solution aqueuse [23].

Couple redox	E° / V vs. NHE
Cu ⁺ + e ⇌ Cu	0 .521
Cu ²⁺ + e ⇌ Cu ⁺	0 .153
Cu ²⁺ + 2 e ⇌ Cu	0 .341
Cu ³⁺ + e ⇌ Cu ²⁺	2 .400
In ⁺⁺ + e ⇌ In	-0 .14
In ²⁺ + e ⇌ In ⁺	-0 .40
In ³⁺ + e ⇌ In ²⁺	-0 .49
In ³⁺ + 2 e ⇌ In ⁺	-0 .443

$\text{In}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{In}$	-0.338
$\text{Ga}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Ga}$	-0.549
$\text{Ga}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Ga}$	-0.20
$\text{Se} + 2 e \rightleftharpoons \text{Se}^{2-}$	-0.924
$\text{Se} + 2 \text{H}^+ + 2 e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se}$	-0.399
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4 \text{H}^+ + 4 e \rightleftharpoons \text{Se} + 3 \text{H}_2\text{O}$	0.740
$\text{Se} + 2 \text{H}^+ + 2 e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se}$	-0.082

En théorie, les différents éléments métalliques bénéficient de l'importante énergie de formation de composés multinaires avec le sélénium, donc leur dépôt est facilité de $\Delta G^\circ_f/nF$ d'après l'Eq. Eq(II-8). Les valeurs des énergies libre de formation sont indiquées dans le tableau II.2

Tableau II.2 : valeurs des énergies libre de formation des composés [23].

Composé	ΔG°_f (kJ/mol)
Cu₂Se	105.6
CuSe	65.135
Cu₃Se₂	171.946
InSe	142.31
In₂Se₃	386.35
In₂Se	168.59
Cu₁₁In₉	7031.037
GaSe	179.864
Ga₂Se₃	463.508
CuInSe₂	240.399

II.4.2. Co-électrodéposition de CuInSe₂ :

De nombreuses études ont été menées pour analyser le mécanisme de dépôt de CuInSe₂, notamment par spectroscopie micro-Raman, voltammétrie, microscope à balayage (SEM), spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et microbalance à quartz (EQCM).

Les phases déposées sont déterminées par le potentiel d'électrodéposition et le rapport des flux de Cu(II) et Se(IV). La figure II.8 [24] montre la relation entre les phases présentes et les paramètres d'électrodéposition. Dans un premier temps, des composés Cu-Se sont déposés. Puis l'In s'incorpore par dépôt en sous-potentiel, bénéficiant de l'énergie de formation du composé CuInSe₂.

Selon les conditions de dépôt, des phases secondaires apparaissent, comme Cu_xSe, ou des phases pauvres en Cu telles CuIn₃Se₅. L'électrodéposition s'effectue à des potentiels de -0.3 à -0.8 V/NHE. Le dépôt résultant est amorphe ou peu cristallin, en général riche en cuivre, avec des impuretés. Ce dépôt nécessite un recuit en milieu inerte pour cristalliser le matériau, un ajustement

éventuel de la composition en sélénium par recuit sous atmosphère de sélénium et un décapage en milieu cyanure pour éliminer les phases Cu_xSe en excès dues à la composition riche en cuivre.

Parfois un recuit sous atmosphère de soufre est effectué pour obtenir CuIn(S_e,S)₂.

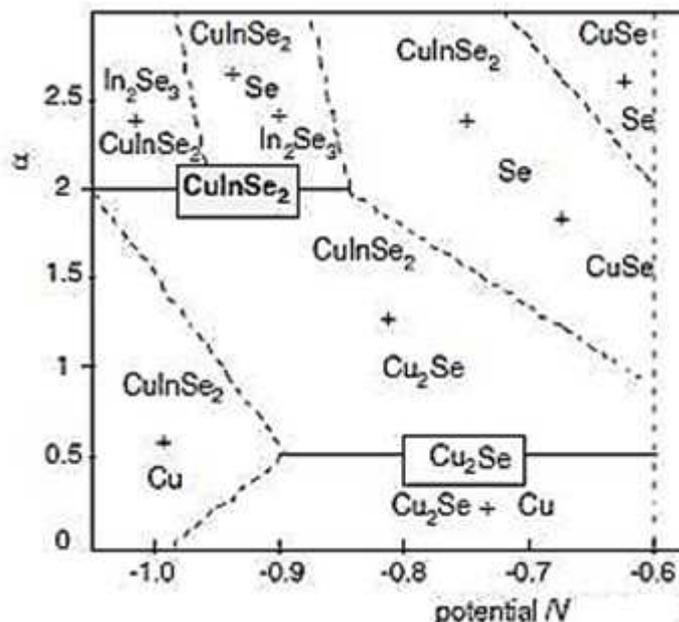


Figure II.8 Diagramme de composition de phases pour le système CuInSe₂, [24] et références à l'intérieur. La valeur α sur l'axe des ordonnées représente le rapport entre les flux des ions en solution Se(IV) et Cu(II). Valable pour une concentration en ions In(III) en excès.

Citons que dans le laboratoire, cette technique a permis de réaliser des cellules à base de CuInSe_xS_{2-x} ($x \ll 2$) de rendement de 11,3%, proches des rendements records de CuInS₂ (11,4%) obtenus par dépôt sous vide séquentiel de Cu et d'In puis recuit.

II.4.3. Electrodéposition de Cu(In,Ga)Se₂ :

L'électrodéposition de la phase quaternaire est encore plus difficile du fait du potentiel très négatif de réduction du Ga³⁺ (-0.53 V/NHE) et de la faible solubilité du Ga(III) dans l'eau, ainsi que sa très forte affinité pour l'oxygène. Des complexant (citrate, autres ligands) sont souvent utilisés, pour améliorer la composition ou la morphologie.

Les électrolytes utilisent typiquement les espèces CuSO₄, In₂(SO₄)₃, Ga₂(SO₄)₃ et Na₂SeO₃ à un potentiel de -1 V, le pHydrion, mélange tampon de biphtalate de potassium et d'acide sulfamique, qui a permis de stabiliser les bains acides. Fernandez [25] a réussi à inclure du Ga, et à réaliser des cellules de 6-7%. Dans presque tous ces cas, le Ga s'insère avec de l'Oxygène, et un recuit sous

H₂Se est préférable. D'autres travaux semblent montrer une insertion du Ga, mais les caractérisations sont parfois insuffisantes, et aucune cellule solaire n'est réalisée avec ces films.

D'autres groupes, ont étudié l'électrodéposition de Cu(In,Ga)Se₂ en milieu citrate, en milieu chlorure, chlorure-sulfamate, thiocyanate-chlorure. Cependant, dans tous ces cas, aucune cellule solaire n'a été réalisée et peu de caractérisations ont été effectuées.

II.4.4. Électrodéposition de CuGaSe₂ :

Le potentiel d'électrodéposition est de -0,97 à -1 V, l'électrolyte à pH 2,6 contient environ 0,15 M Li₂SO₄, ce qui permet de réduire la teneur en oxygène, et 1 mg/mL de gélatine, qui s'adsorbe à la surface et modifie la croissance des grains. Le recuit du précurseur obtenu est effectué sous Ar à 550°C pendant 10 min. Avec la gélatine, la phase CuGaSe₂ est largement prédominante, ce qui n'est pas le cas sans gélatine où les phases Cu₂Se et CuGa₂ sont dominantes. Un CuGaSe₂ de bande interdite 1,68 eV est mis en évidence par transmittance. Des couches de CuGaSe₂/CuInSe₂ ont ensuite été réalisées pour synthétiser des cellules solaires. Malgré un recuit à 600°C pendant une heure, les couches n'interdiffusent pas bien. Néanmoins les rendements de conversion des cellules solaires obtenues ont augmenté de 2.2%.

II.4.5. Electrodeposition de binaires de sélénium :

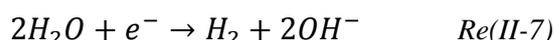
D'autres méthodes d'électrodéposition impliquent la formation de multicouches de binaires de sélénium. Les méthodes de dépôt de Cu-Se et In-Se ont déjà été étudiées. L'électrodéposition d'In-Se dans un électrolyte aqueux basique (pH 10-13) concentré, avec complexant le tartrate a donné des rendements faradiques de l'ordre de 20 à 70%. Les auteurs mentionnent que pour déposer du Ga-Se, le complexant utilisé est le citrate, des pH de 7 à 9 sont utilisés, avec des rendements faradiques de l'ordre de 40%.

II.4.6. Electrodeposition par Potentiels pulsés :

Pour améliorer la morphologie et l'insertion de Ga, l'électrodéposition dans un électrolyte chlorure-citrate avec des impulsions à -1.12 V puis -0.24 V pendant 1s et 2s, respectivement, avec 200 cycles. Les dépôts apparaissent denses et après recuit d'une heure à 400°C, le film a les caractéristiques d'un semiconducteur de type p. Liu et al. [26] ont étudié un électrolyte chlorure-sulfamate et réalisé un dépôt avec des impulsions aux potentiels de -1.02 V et -0.42 V avec un cycle de 3 s et une heure de dépôt.

II.4.7. Electrodéposition dans d'autres solvants :

L'électrodéposition dans d'autres solvants a été envisagée, de façon à éviter la réaction de réduction des protons (milieu acide, *Re(II-6)*) ou du solvant (milieu basique, *Re(II-7)*) en dihydrogène. Ces réactions sont inévitables en milieu aqueux aux potentiels de réduction très négatifs nécessaires pour déposer le Ga.



L'électrodéposition en solvant alcool. Cela a permis d'utiliser des potentiels de -2.4 à -2.9 V et d'obtenir après recuit à 450°C pendant une heure un composé Cu(In,Ga)Se₂ (avec Ga/(In+Ga)=0,3) sans présence d'oxygène, et non CuInSe₂ (obtenu en solvant aqueux à -1 et -1.4 V vs MSE) avec la présence d'oxygène.

L'électrodépôt de CIGS a également été étudié en milieu liquide ionique. Ainsi Shivagan et al.[27] ont électrodéposé Cu(In,Ga)Se₂ en milieu Reline (chlorure de choline et urée), permettant une fenêtre électrochimique de 2.5V et une forte conductivité. Avec un potentiel de -1.35 V, 1.4 µm de précurseur est déposé, résultant en 1.8 µm de CIGS après recuit à 500°C en présence de Se pendant 30 min. Des mesures photoélectrochimiques montrent le caractère p du semiconducteur formé, et des bandes interdites de 1.00 et 1.09 eV pour CIS et CIGS, respectivement.

II.4.8. Electrodéposition des précurseurs métalliques :

L'électrodéposition en présence de l'élément sélénium s'est révélée complexe pour diverses raisons:

- Au cours du dépôt de CuInSe₂ ou de Cu(In,Ga)Se₂, le Se(IV) introduit en solution peut réagir avec le Se(-II) déposé et former du Se(0) inactif, qui reste en solution ou se dépose sur les parois et au niveau du dépôt. L'appauvrissement non contrôlé du bain en Se(IV) provoque des décollements des dépôts : une régénération constante des bains est nécessaire.
- Du Se(VI) peut éventuellement se former à l'anode.
- Aux pH proches de 2-2.5, le sélénite d'indium In₂(SeO₃)₃ peut également se précipiter.

Ainsi, obtenir un bain stable avec de bonnes conditions de dépôt est difficile.

Pour s'affranchir de ces difficultés, l'électrodéposition d'alliages Cu-In-Ga (sans élément Se) peut être considéré. Un traitement thermique est dans tous les cas nécessaire pour mieux cristalliser le dépôt ; celui-ci peut servir à introduire le Se, sous la forme de vapeurs ou de gaz. Les potentiels redox du Cu, de l'In et du Ga sont néanmoins très différents. On peut envisager le dépôt de multicouches métalliques ou le co-dépôt des trois métaux.

A. Electrodéposition de couches élémentaires :

Les conditions de dépôts de couches élémentaires sont développées au niveau industriel, l'électrodéposition des empilements de couches élémentaires Cu/In/Ga/Se, suivie d'un recuit à 500-550°C, cette méthode a permis d'obtenir des cellules solaires de rendement égal à 13.8 %.

B. Co-électrodéposition de binaires Cu-In, In-Ga et Cu-Ga :

Les co-électrodépositions de Cu et d'In ont été étudiées à diverses reprises dans la littérature. L'électrodéposition d'alliages Cu-In à partir d'un électrolyte contenant du citrate à pH=2, un alliage Cu₇In₄ est formé. L'électrodéposition de Cu et d'In à partir d'un électrolyte chlorure avec de l'acide borique à pH=3.35 ; là aussi la formation d'un alliage Cu-In est mise en évidence.

Pour l'électrodéposition d'In et Ga, sur un substrat de Cu-Ga de 0.2 μm d'épaisseur sur une couche de Mo. L'absorbeur est obtenu par sélénisation sous atmosphère de Se à 550°C, l'électrodéposition est effectuée dans un bain KCN 2.1 M en milieu basique à potentiel entre -2.2 et -2.4 V ce qui permet de faire varier le rapport Ga/(In+Ga). A plus de 35 at% de Ga, le dépôt est liquide, et des gouttes se forment (le gallium diffuse dans le substrat et l'indium reste à la surface). Le composé CuGa₂ est formé en profondeur, et l'ensemble est légèrement oxydé en surface. La meilleure cellule formée (avec Ga/(In+Ga) = 0.11 ; Cu/(In+Ga) = 0.91) atteint 6.6% de rendement.

L'électrodéposition de CIGS par une méthode séquentielle, déposant tout d'abord les éléments Cu-Ga (CuGa₂), puis le CuInSe₂, suivi d'un recuit sous flux d'argon pendant une heure à 600°C. Le premier dépôt est effectué en milieu très basique, à potentiel très cathodique -2.3 V. L'étude DRX et de composition indique la formation de Cu(In,Ga)Se₂ après recuit, avec ségrégation du Ga vers le substrat et une couche composée de Ga-O est formée en surface après recuit.

II.5. Le recuit et la sélénisation :

Le composé Cu(In,Ga)Se₂ pouvait être formé suite à un électrodépôt à température ambiante. Cependant, ce dépôt est amorphe ou nanocristallin, et un recuit est nécessaire pour obtenir l'absorbeur CIGS avec les propriétés voulues.

II.5.1. Modes d'insertion du chalcogène (Se ou S) :

Le Se (ou le S) peut s'insérer directement via l'atmosphère du recuit (recuit réactif), selon différentes méthodes. Les plus utilisées sont :

- le système PVD (Physical Vapor Deposition) où le composé Se (ou S) est évaporé sous vide à partir d'une source, et vient se déposer sur le substrat porté à une certaine température.
- Le système CVD (Chemical Vapor Deposition) où le composé (ici H₂Se ou H₂S) est apporté par un flux de mélange de gaz et vient réagir avec le substrat. H₂Se est le composé sélénisant le plus efficace mais est hautement toxique (et de même le H₂S est assez toxique).
- La poudre de Se (ou S) dans une enceinte de volume réduit clos, ce qui crée une certaine pression partielle de Se qui vient réagir avec le substrat (en général, avec présence d'une atmosphère inerte d'argon).

Il existe d'autres modes d'insertion du chalcogène : le Se ou le S peut être déposé avant le recuit sur le précurseur métallique Cu-In-Ga par différentes méthodes de dépôt :

- par évaporation.
- par électrodéposition.
- par dépôt en bain chimique.

L'étude des diagrammes de phases et l'étude expérimentale des phases obtenues en fonction du temps et de la température, essentiellement par diffraction aux rayons X, sont très importantes pour définir les conditions de recuit optimales pour la réalisation d'un absorbeur avec de bonnes propriétés morphologiques, optiques, et électroniques.

II.5.2. Formation de CuInSe₂ :

Les réactions de formation de la phase chalcopyrite CuInSe₂ ont été étudiées dans le détail pour des empilements de couches élémentaires Cu/In/Se. Le Se est évaporé thermiquement au-dessus du précurseur Cu/In, en excès de 25% pour compenser les pertes durant le recuit.

Tableau II.3 : Chemins réactionnel des structures cristallographiques [28].

Température (°C)	Phases et Réactions
RT	Cu, CuIn ₂ , Cu ₁₁ In ₉ , Se amorphe
150-220	Cu ₁₁ In ₉ , Se cristallin puis liquide
225-275	Cu ₁₁ In ₉ + Se → In ₄ Se ₃ + CuSe ₂ + CuSe (+ Cu _{2-x} Se à T>275°C)
350	In ₄ Se ₃ + CuSe ₂ + CuSe → InSe + Cu _{2-x} Se
375	2InSe + Cu _{2-x} Se → 2CuInSe

Brummer et al. [28] étudié les spectres in situ de diffraction sur poudre et ont lié ces résultats aux évolutions des structures cristallographiques. Le Tableau II.3 résume les chemins réactionnels mis en évidence.

Les réactions sont essentiellement liées à des relations épitaxiales entre les structures intermédiaires. Ainsi ce sont des réactions à l'état solide en dessous de 570°C qui conduisent à la formation de couches minces polycristallines, alors que la croissance monocristalline ne survient qu'au-dessus de 812°C. Globalement, pour un recuit de couches élémentaires, les premiers composés formés seront In₂Se₃ et CuSe₂ qui se transforment en γCuSe et Se(liq) au-dessus de 332°C, puis en β-Cu_{2-x}Se au-dessus de 377°C. Puis CuInSe₂ peut se former selon la réaction suivante.



II.5.3. Formation de CuGaSe₂ :

Une comparaison entre les systèmes Cu-In-Se et Cu-Ga-Se lors de la sélénisation d'empilements de couches élémentaires a montré que le système Cu-Ga est peu sélénié, contrairement au système CuIn. A 500°C, les deux présentent les phases chalcopyrite CuInSe₂ et CuGaSe₂, respectivement, avec de plus gros grains et une plus grande homogénéité pour le système Cu-In-Se. La réaction de Ga₂Se₃ et Cu_{2-x}Se supposée former CuGaSe₂ n'intervient qu'au-dessus de 425°C.

La formation de CuGaSe₂ débiterait avec une cinétique très lente dès 300°C, et serait complète à 400°C. Elle s'effectuerait par un intermédiaire CuSe entre 260 et 370°C. Les réactions sont assez similaires à celles observées dans le cas de CuInSe₂, de même que les diagrammes de phase sont assez comparables. On pourrait ainsi supposer que la réaction de formation de CuGaSe₂ s'effectue à une cinétique lente.

II.5.4 Formation de Cu(In,Ga)Se₂ :

Le Ga migre vers le contact arrière durant la formation rapide des séléniures de Cu et d'In. Il en résulte une structure en avec CuInSe₂ à la surface et des grains fins de Cu(In,Ga)Se₂ vers le contact arrière ,ou une couche de Cu(In,Ga)Se₂ à la surface et une ségrégation de CuGaSe₂ vers le contact arrière de Mo. Dans ce cas, le Ga ne réagit pas dans les premières étapes. En fait, CuInSe₂ ou CuGaSe₂ se forment séparément, puis interdiffusent. Ainsi former le quaternaire CIGS requiert des temps plus longs que la formation du composé ternaire CuInSe₂ seul.

II.6. Conclusion :

La synthèse du composé CuInSe₂ par électrodéposition et recuit est un procédé à faible coût, parce que les étapes sous vide sont évitées et le matériel est peu coûteux. Ce procédé vient concurrencer les procédés de co-évaporation et de pulvérisation cathodique et recuit qui sont déjà sur le marché, ainsi que les procédés par impression qui se développent. Cette méthode de synthèse par électrodéposition et recuit est déjà utilisée industriellement, mais avec un procédé par multicouches, qui permet d'obtenir des cellules solaires avec des rendements de conversion de 14%.

CHAPITRE III

Techniques expérimentales et méthodes

III.1 Introduction :

L'élaboration des semiconducteurs requiert la connaissance de nombreuses caractéristiques physico-chimiques du solide, en particulier, la composition chimique, la structure cristalline, la morphologie et la taille des grains. Ce chapitre présente en premier temps le procédé d'électrodéposition. Ensuite, on présente les techniques expérimentales qui ont été utilisées dans la caractérisation des films : le microscope électronique à balayage (MEB) et la diffraction aux rayons X (DRX).

III.2 Techniques d'élaboration :

III.2.1 Préparation des électrolytes :

L'électrodéposition résulte de l'interaction entre un électrolyte contenant les ions métalliques et un substrat porté à un potentiel électrique. L'électrolyte doit être stable, et doit limiter la formation de phases parasites pendant le dépôt. Pour définir ces propriétés, les espèces présentes en solution et les domaines de redox doivent être définis.

Les diagrammes de potentiel-pH des différentes espèces Cu, In et Se sont calculés en utilisant les deux logiciels Medusa/Hydra [29-30]. La base de données Hydra permet de choisir les espèces et les réactions d'équilibre à prendre en compte. Le logiciel Medusa exploite ces données et fournit les diagrammes potentiel-pH correspondants à certaines concentrations d'espèces et à une certaine gamme de pH et/ou de potentiel.

Conditions imposées par la chimie du cuivre :

On peut voir d'après le diagramme montré dans la figure III.1, que Cu^{2+} libre (solvaté) est stable dans la gamme de pH de 1 à 5 lorsque dilué à des concentrations de l'ordre de mM. Au-delà de cette gamme, il s'oxyde et il serait nécessaire de le complexer. En milieu acide, la réduction en cuivre s'opère à des potentiels inférieurs à 0.3 V vs NHE. En milieu très basique, la réduction s'effectue à environ -0.35 V vs NHE.

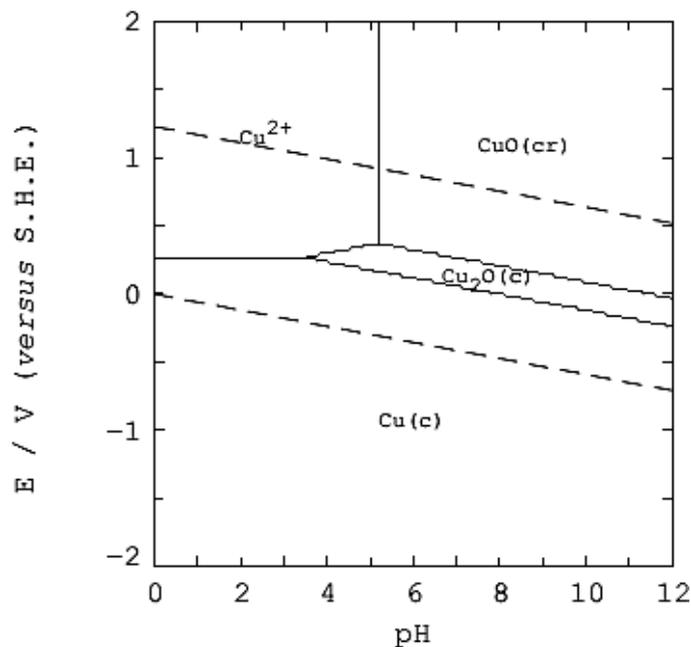


Figure III.1. Diagramme potentiel-pH du cuivre.

Conditions imposées par la chimie de l'indium :

Selon le diagramme montré dans la figure III.2, l'In³⁺ est stable dans une gamme de pH de 0 à 3.5, dans une concentration de l'ordre du mM, en accord avec les calculs précédents. La réduction en In s'effectue à des potentiels variant de -0.4 V en milieu acide à -1 V vs NHE en milieu très basique. La réduction de l'In s'effectue légèrement au-dessous du domaine de stabilité de l'eau (réduction des protons entre 0 et -1 V vs NHE suivant le pH).

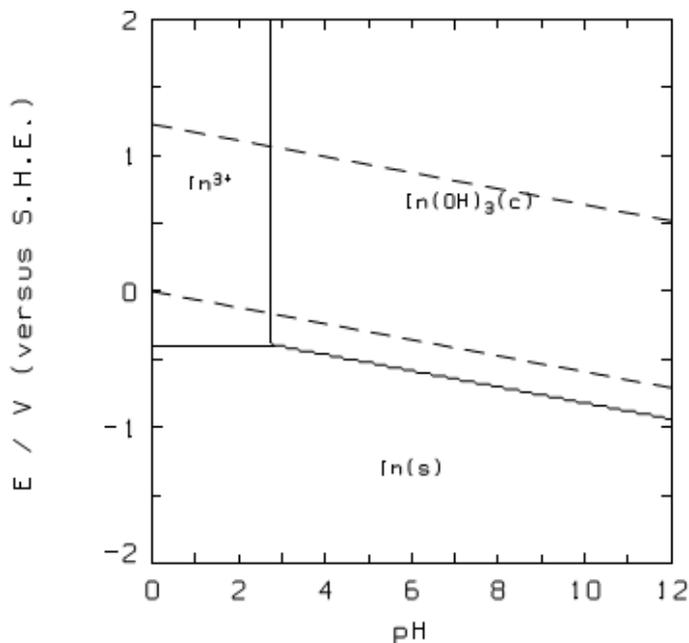


Figure III.2. Diagramme du potentiel-pH de l'indium.

Conditions imposées par la chimie du sélénium :

Le sélénium est stable dans l'eau plus de la totalité de l'intervalle de pH, en l'absence de tout agent oxydant ou réducteur, voir la figure III.3. Le sélénium peut être réduit électrochimiquement pour le séléniure d'hydrogène (H_2Se) ou de séléniures (H_2Se) qui sont instables dans l'eau et les solutions aqueuses. Il peut être oxydé en acide sélénieux (H_2SeO_3) ou sélérites (HSeO_3^-).

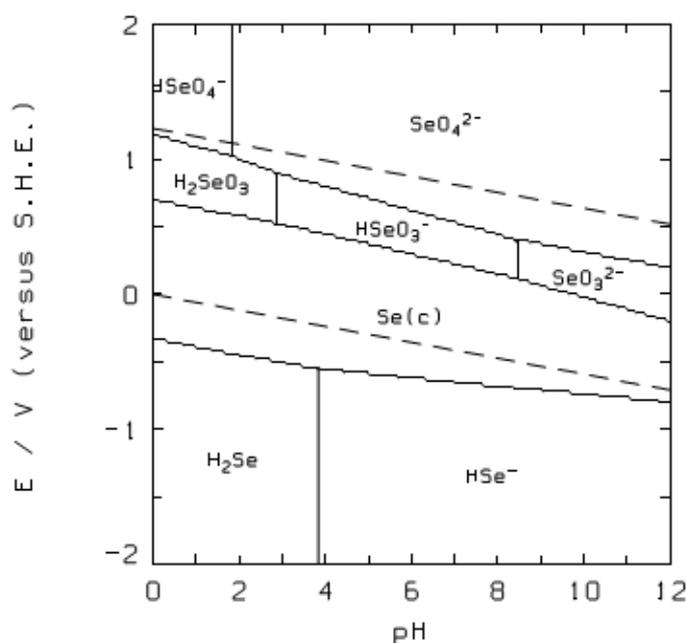


Figure III.3. Diagramme potentiel-pH du sélénium.

Les solutions sont préparées à partir de produits chimiques de haut degré de pureté fourni par *Sigma-Aldrich* (analytique 99,999%) dissous dans de l'eau distillée (de résistivité 18.2 M Ω .cm). Elles contiennent :

- chlorure de cuivre (CuCl_2)
- le chlorure d'indium (InCl_3)
- le chlorure de sélénium (SeCl_4)
- et le LiClO_4 comme électrolyte support.

Le pH de la solution est ajusté à 2 par l'ajout de quelques gouttes d'HCl concentré. Les dépôts sont effectués à température ambiante, sans aucune agitation mécanique. A la fin du dépôt, le film obtenu est rincé dans l'eau, et ensuite dans de l'eau déionisée avant d'être séché.

III.2.2 Les substrats :

Les substrats ont nécessité un prétraitement afin d'obtenir une meilleure adhérence. En premier lieu, un nettoyage chimique est réalisé par immersion des plaques pendant 20 minutes dans une

solution aqueuse d'ammoniaque (25% ou 14 M). Les plaques sont ensuite rincées avec de l'eau distillée puis séchées. Les plaques sont alors plongées pendant 10 minutes dans l'action.

III.2.3 Dispositif expérimental

Les couches minces ont été réalisées à l'aide d'un même dispositif à trois électrodes (figure III.4) reliées et contrôlées par un Potentiostat/Galvanostat PG301.

- ✓ Une première électrode dite « électrode de travail » est le substrat lui-même sur lequel le CuInSe_2 va être déposé. Elle doit remplir certaines conditions pour que le dépôt obtenu soit de bonne qualité. Concernant le matériau de l'électrode de travail, deux choix s'offrent à nous l'ITO et le molybdène.
- ✓ Une deuxième électrode appelée « contre électrode » sert à mesurer la densité de courant lors de la réaction de l'électrodéposition. Généralement on emploie des contre électrodes en zinc ou en carbone selon le processus choisi. Pour le dépôt du CIS, nous avons choisi de travailler avec le platine, pour son excellente conductivité et pour sa grande stabilité dans l'électrolyte. Il est utile de prendre une contre électrode de surface équivalente ou supérieure à celle du substrat afin de maintenir une meilleure homogénéité du champ électrique sur la totalité de la surface de ce dernier pendant la réaction électrochimique.
- ✓ Une troisième électrode est « l'électrode de référence ». En effet, lorsqu'on immerge un métal dans l'électrolyte, une différence de potentiels apparait. Cette dernière n'est mesurable que par rapport à une électrode de référence dont le potentiel est fixe et ne varie pas pendant la mesure. L'électrode de référence en électrochimie est l'électrode normale à hydrogène (ENH), la convention fixe son potentiel comme l'origine des potentiels thermodynamique $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.00 \text{ V}$. Mais son utilisation est délicate d'où l'utilisation d'autres électrodes de référence dite secondaires comme l'électrode au calomel saturée en KCl (ECS, + 0.245 V/ENH).

Ces trois électrodes sont plongées dans un bain électrolytique aqueux contenant les espèces ioniques à des concentrations adéquates. L'électrode de référence doit être située à proximité de l'électrode de travail pour minimiser la résistance de l'électrolyte.

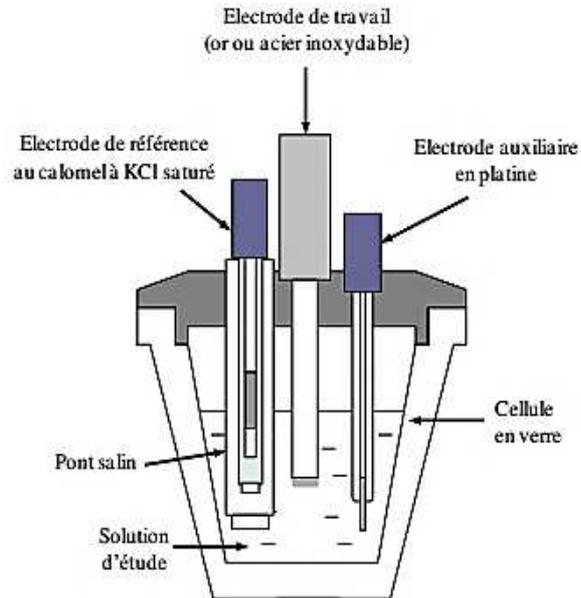


Figure III.4: Cellule électrochimique.

III.2.4 Four à recuit sous vide :

Un four tubulaire est utilisé pour les recuits sous vide de plus de 30 min (Figure III.5). L'échantillon est positionné dans un tube en quartz, disposant de valves pour contrôler la pression. Le contrôle de la température s'effectue via un thermocouple placé au niveau des résistances du four. Ce dernier est équipé d'un système de pompage qui permet de faire le vide au sein de tube jusqu'à une pression inférieure à 10^{-6} mbar.



Figure II.5 : Photographie du Four à recuit sous vide.

III.3 Techniques de caractérisation :

III.3.1 Techniques électrochimiques :

A. La voltamétrie :

La voltampérométrie consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel variant linéairement dans le temps et à enregistrer la réponse en courant. La caractéristique Intensité-Potentiel ($I=f(E)$) ainsi obtenue renseigne sur les processus électrochimiques mis en jeu.

La Figure III.6 montre un exemple de voltampérogramme et en illustre les différentes étapes. La mesure du courant est effectuée à partir du potentiel de circuit ouvert (E_{CO}) vers un potentiel plus négatif $E_1 < E_{CO}$, pour le balayage aller (courbe noire, notée 1), puis vers un potentiel plus positif $E_2 > E_{CO}$, pour le balayage retour (courbe rouge, notée 2), avant de retourner à E_{CO} (courbe verte, notée 3).

Lors des études présentées par la suite, la vitesse de balayage a été fixée à $20 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$, le potentiel E_1 à 0 V/ECS et le potentiel E_2 entre -0.5 V/ECS (pour la majorité des expériences) et -1 V/ECS . Les mesures et dépôts ont été effectués à température ambiante ($23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

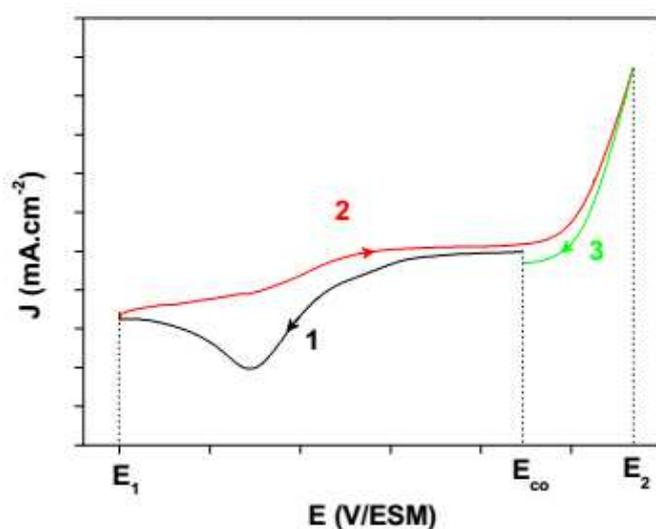


Figure III.6 : Exemple d'un voltampérogramme.

B. Chronoampérométrie :

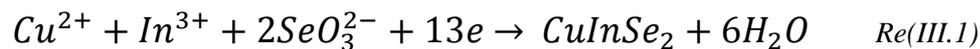
Des électrodépôts sont effectués à potentiel constant, pour des potentiels fixés entre -0.3 et -0.7 V/ECS , pour des durées comprises entre 30 secondes et 30 minutes. Les dépôts sont ensuite étudiés par d'autres techniques de caractérisation

III.3.2 Calcul de l'épaisseur :

L'épaisseur des couches est calculée à partir de la formule suivante [31] :

$$d = \frac{1}{n_e F S} \left(\frac{itM}{\rho_{CIS}} \right) \quad Eq(III.1)$$

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



- $F=96500$ C est la constante de Faraday,
- S est la surface de l'électrode,
- i est le courant appliqué.
- t est le temps de dépôt.
- $M = 28.336$ g mol⁻¹ est la masse molaire et la densité du CuInSe₂.
- $\rho = 5.77$ g.cm⁻³ est la densité du CuInSe₂.

III.3.3 Diffraction aux rayons X (DRX) :

En général, la structure cristalline est étudiée par la diffraction des ondes : rayons X ou électrons. La diffraction dépend de la structure étudiée ainsi que de la longueur d'onde des radiations utilisées. En effet, aux longueurs d'onde optique la superposition des ondes diffusées élastiquement par les atomes du cristal étudié produit la réfraction optique classique. Lorsque celle-ci est comparable aux paramètres du réseau cristallin, on observe plusieurs faisceaux diffusés dans des directions différentes de celle du faisceau incidents.

Lorsqu'un faisceau de rayons X frappe un cristal (solide ordonné), sous une angle θ (figure III.7), l'interaction des rayons X avec la matière entraîne une diffusion cohérente laquelle est caractérisée par le fait que le champ électromagnétique des rayons X incidents fait vibrer les électrons des atomes du cristal. Chaque atome devient alors une source de rayons de même longueur d'onde que les rayons X incidents [32].

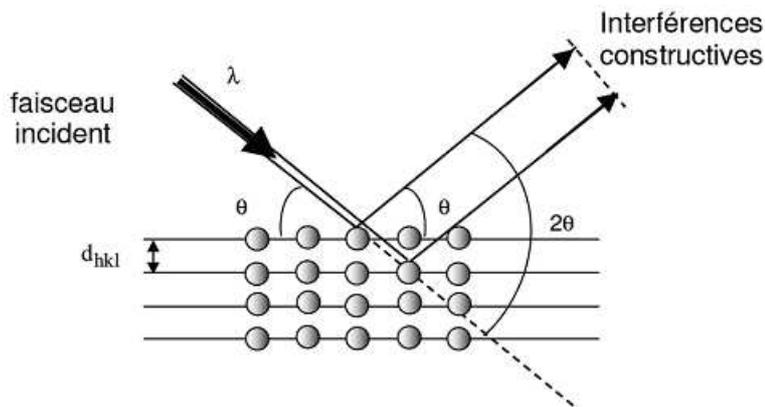


Figure III.7 : Géométrie pour la diffraction des rayons X.

Les ondes diffractées à partir de différents plans d'atomes s'interfèrent entre elles et donnent un diagramme de diffraction. Les atomes qui sont arrangés d'une manière périodique donnent des figures de diffraction avec des maximas d'interférence fins dits pics de diffraction.

Les pics de diffraction sont reliés aux dimensions de la maille élémentaire. Un pic de diffraction apparaît si la loi de Bragg est vérifiée. Cette loi relie la distance d_{hkl} entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde des rayons X et l'angle θ par :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad n = 1, 2, \dots \dots \quad Eq(III-2)$$

La résolution structurale consiste à déterminer les positions atomiques dans la maille et cela à partir de la mesure des intensités diffractées ; ainsi, on peut décrire la façon dont les atomes sont arrangés et le lien qui existe entre eux à l'aide de différentes considérations que l'on peut faire à partir des distances inter-atomiques et des angles de valence.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales de l'échantillon.

Les positions angulaires des pics de diffraction sont les caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des pics de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des pics permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et d'accéder ainsi aux paramètres de la maille.



Figure III-8: Photographie du diffractomètre aux rayons X de l'université de Sétif 1.

Les positions et les intensités des pics de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. L'analyse des spectres de diffraction des rayons X permet d'obtenir les informations suivantes [32]:

- Les phases cristallines (positions des pics) ;
- La finesse du pic renseigne sur la qualité cristalline ;
- Le nombre de pics donne des indications sur le caractère mono ou polycristallin ;
- La largeur à mi-hauteur des pics permet de mesurer la taille des cristallites.

Il existe deux types de montage avec différentes configurations géométriques. La méthode de θ - 2θ et θ - θ , et c'est sous cette configuration que nos échantillons ont été étudiés. L'image prise du dispositif expérimental est montrée dans la figure III-8.

Ce montage comprend un tube à rayons X monochromatiques, un porte-échantillon, un détecteur de rayons X et deux goniomètres sur lesquels se déplace le détecteur et le tube. Les rayons X incidents émis sont diffractés par l'échantillon. Le détecteur de photons X mesure l'intensité du rayonnement X en fonction de l'angle 2θ .

Dans ce travail, nous avons utilisé le diffractomètre de marque Bruker, automatisé. Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde de 1.541874 Å. Le balayage a été fait entre 10 et 90°, lié à un micro-ordinateur pour enregistrer les diffractogrammes.

A. Les bases de données de PDF :

Le fichier de diffraction de poudre PDF (Powder Diffraction File) contient plus de 77000 jeux de données uniques. Chaque jeu contient des données de diffraction cristallographiques et bibliographiques ainsi que les conditions expérimentales, instrumentales et d'échantillonnage et une sélection de propriétés physiques dans un format normalisé commun.

Le PDF compile les travaux collectifs de plus de 2000 journaux et de centaines de milliers d'auteurs. ICDD (The International Centre for Diffraction Data) rassemble les données sur de nouveaux matériaux en émergence et commerciaux grâce à un programme annuel de subventions. Tous les ans, environ 50 principaux laboratoires en sciences des matériaux se voient attribuer un financement pour analyser et caractériser de nouveaux matériaux pour le PDF [33].

B. Structures cristallines rencontrées :

L'analyse des diffractogrammes est effectuée avec le logiciel Match! (de la société Crystal Impact), et la raie $\text{K}\alpha_2$ du cuivre est systématiquement soustraite des diffractogrammes. Les différents composés rencontrés dans ce manuscrit sont répertoriés dans le Tableau (III-1). Leur structure cristalline, leurs paramètres de maille et le nombre de motifs par maille y sont précisés, ainsi que leur référence dans la base de données PDF (Powder Data File)

Tableau III-1 : Liste des composés rencontrés dans ce manuscrit.

Composé	Symétrie	Paramètres de maille (Å)	Z	Référence PDF
Mo	cubique	$a = b = c = 3.14700$ $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$	2	01-089-5156
ITO	rhomboédrique	$a = b = 9.5604 / c = 8.8584$ $\alpha = \beta = 90,00^\circ / \gamma = 120,00^\circ$	3	01-088-0773
CuInSe ₂	quadratique	$a = b = 5,7820, c = 11,6190$ $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$	4	00-040-1487

c. Exploitation des spectres DRX :

La distance interréticulaire d_{hkl} :

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

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad n = 1, 2 \dots \dots$$

avec d_{hkl} la distance interréticulaire, θ est l'angle de diffraction, n est l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde d'irradiation ; elle est égale à 1.451874 Å dans notre cas.

Les paramètres de maille :

Pour la structure de CuInSe₂ qui est tétragonale, i.e. $\alpha = \beta = \gamma = \pi / 2$ et $\mathbf{b} = \mathbf{a} \neq \mathbf{c}$, la distance interréticulaire d_{hkl} est donnée par la formule suivante :

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

La résolution de ces deux équations pour deux plans (hkl) nous permet la détermination des paramètres \mathbf{a} et \mathbf{c} . Sous sa structure chalcopyrite, la phase CuInSe₂ présente ses deux raies les plus intenses situées à 2θ égale à 26.58 et 44.23 et qui correspondent aux plans (112) et (220), respectivement. Dans ce cas, les paramètres de maille sont donnés par les équations suivantes :

$$a = b = \sqrt{8}d_{220}$$

$$c = \sqrt{\frac{4}{\frac{1}{d_{112}^2} - \frac{2}{a^2}}}$$

Le taux de texturation $R_I(hkl)$:

Pour mesurer le taux de texturation des couches élaborées, nous définissons la variable $R_I(hkl)$ comme le rapport d'intensité de la raie (hkl) la plus intense et la somme des intensités de toutes les raies du spectre DRX :

$$R_{i(hkl)} = \frac{I_{hkl}}{\sum I_{hkl}}$$

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

La taille des cristallites:

La taille des cristallites des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X. La taille D des cristallites est calculée en utilisant la formule de Debye Scherrer [34]:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Eq(III-3)}$$

- D est la taille des cristallites.
- λ est la longueur d'onde du faisceau des rayons incidents.
- $\Delta(2\theta) = \beta$ est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction.
- θ est la position du pic de diffraction considéré.

Les distances sont exprimées en [\AA] et les angles en radian.

III.3.4 Microscopie électronique à balayage (SEM) :

III.3.4.1 Mode image :

La microscopie électronique à balayage (SEM Scanning Electron Microscopy) permet d'obtenir des images d'une surface avec des contrastes topographiques ou chimiques en la balayant avec un faisceau d'électrons primaires. L'interaction du faisceau d'électrons primaires avec la surface provoque l'émission des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et de photons X qui sont analysés à l'aide de détecteurs spécifiques et conduisent à la formation d'images de la surface. Ces émissions provenant d'un volume d'interaction (poire de diffusion, la figure III.9) ont la forme qui dépend de l'énergie et de l'angle d'incidence du faisceau des électrons primaires ainsi que du nombre atomique Z du matériau analysé.

Les électrons secondaires, arrachés des atomes de l'échantillon, donnent une image de la topographie de la surface. Vu de leur faible énergie, ils viennent d'une zone proche de la surface. L'émission de ces électrons dépend fortement de l'angle d'incidence du faisceau primaire (et donc du relief de la surface). Elle est maximale pour une incidence rasante.

Les électrons rétrodiffusés donnent une image avec un contraste à la fois topographique et chimique. Ce sont des électrons primaires qui ont perdu une partie de leur énergie suite à des collisions, qui retournent vers la surface et sortent du matériau analysé. Ils ont plus d'énergie que

les électrons secondaires. En sortant de l'échantillon, ils suivent des trajectoires rectilignes étant donné leur énergie élevée.

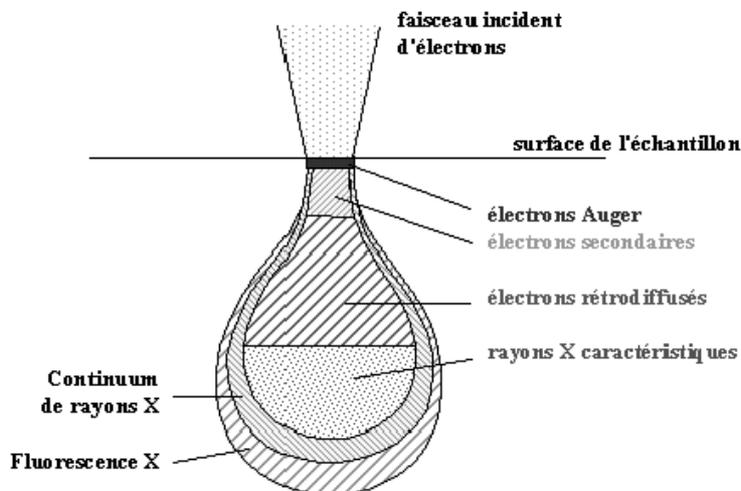


Figure III.9 : Poire de diffusion.

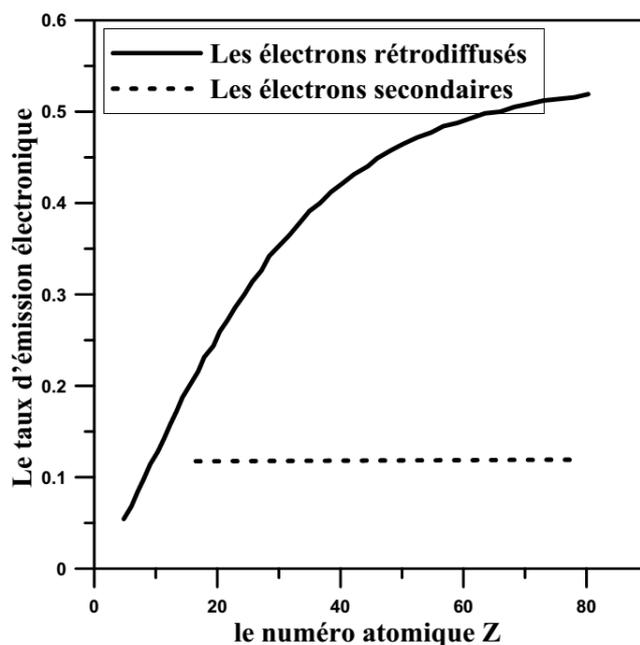


Figure III.10 : Le taux d'émission électronique (rapport du nombre d'électrons émis et du nombre d'électrons incidents) des électrons rétrodiffusés dépend fortement de la composition de la surface contrairement à celui des électrons secondaires [34].

La détection de ces électrons dépend donc de la topographie de la surface. De plus, le coefficient d'émission des électrons rétrodiffusés augmente avec le numéro atomique Z du matériau (Figure III-10). Dès lors, pour des échantillons plans, les images des électrons rétrodiffusés présentent un contraste chimique avec des zones plus claires pour les éléments lourds.

III.3.4.2 Mode Analyse :

Les photons X permettent d'obtenir une cartographie de répartition d'un élément sur la surface (zone plus claire où l'élément est plus abondant). Ils peuvent être analysés par deux techniques : la spectrométrie à dispersion de longueurs d'ondes (WDS : Wavelength Dispersion Spectrometry) et la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS : Energy Dispersive Spectrometry). La deuxième technique est la plus courante et est celle qui a été utilisée dans ce travail.

La spectroscopie EDX étudie la distribution en énergie des photons primaires et secondaires émis par un échantillon sous l'effet d'un faisceau électronique incident. En effet, les atomes de l'échantillon sont ionisés sous l'incidence du faisceau d'électrons. L'état excité a une durée de vie courte, et l'atome revient dans un état moins énergétique par des transitions électroniques d'un niveau externe vers un niveau interne, ceci se passe sous libération de la différence d'énergie, soit par émission d'un électron Auger, soit par émission d'un rayon X caractéristique.

L'analyse de l'émission X peut être réalisée entre autres avec un détecteur à dispersion d'énergie (photodiode Si-Li). Le rapport des intensités des pics caractéristiques permet d'effectuer une analyse quantitative.

Le microscope que nous avons utilisé durant notre travail est à haute résolution FEG (Field Emission Gun, c'est-à-dire canon à émission de champ) de marque JEOL JSM-7001F. Toutes les images des éléments (analyses EDX) ont été obtenues avec une tension appliquée de 25 kV, l'image est montrée dans la figure III.11.



Figure III.11 : Photographie du Microscopie électronique à balayage.

III.4 Conclusion :

Dans ce chapitre, on a donné une courte description des différentes techniques de mesure électrochimique qui nous a permis d'étudier la cinétique d'électrodéposition de notre matériau et d'avoir le maximum d'informations à différentes conditions. Ensuite ; on a donné un aperçu sur les techniques de caractérisation que l'on a utilisé durant la réalisation de ce travail.

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

IV.1 Introduction :

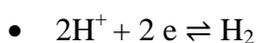
L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats obtenus dans ce travail concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces de CuInSe_2 . Nous discutons l'effet des paramètres de dépôt qui ont été entrepris afin de les optimiser et cela en vue pour des applications photovoltaïques.

IV.2 Etude électrochimique :

IV.2.1 Etude en bains partiels élémentaires :

Au cours de cette étude préliminaire, des voltammogrammes sont effectués sur des substrats recouverts de Mo dans l'électrolyte support (Figure IV-1) puis en présence d'une des espèces électro-actives (Cu, In et Se) avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. Cela permet d'étudier la réaction de production d'hydrogène, et de s'informer sur le comportement spécifique de chaque élément.

La figure (IV-1) montre un voltammogramme dans un électrolyte support sans espèces électro-actives. Dans ce cas, un plateau de densité de courant nulle est observé dans la gamme de potentiels de 200 à -1000 mV (zone B). Il est suivi d'une augmentation rapide de la densité de courant (zone C). En balayage retour à partir de 200 mV environ, le substrat de Mo s'oxyde (zone A). La vague de réduction est attribuée à la réduction des protons en dihydrogène:



Re (IV-1).

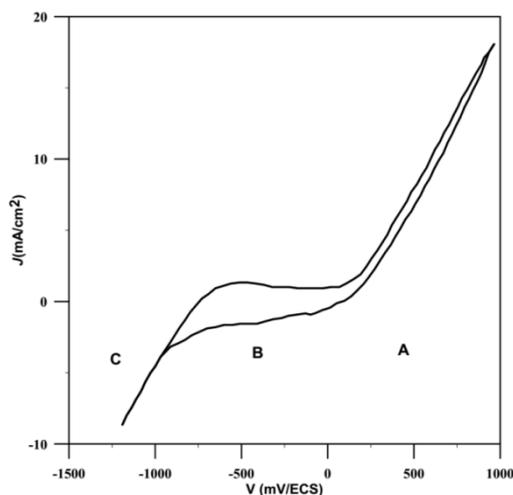


Figure IV-1: Voltammogramme dans un électrolyte contenant 0.1 M de LiClO_4 .

En effet, la forte densité de courant constatée est liée à la valeur plus importante du coefficient de diffusion des protons ($9.3.10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$).

a) Comportement en présence de Cu :

La figure (IV-2) montre un voltammogramme en présence de 2 mM de CuCl_2 , tel que rapporté dans la littérature [35], le premier pic (A) à -150 mV est attribué à la réduction de Cu^{2+} en Cu^+ par *Re(IV-2)*, et le second pic (B) à environ -300 mV peut être attribué à la réduction de Cu^+ en Cu comme *Re(IV-3)*. Sur le balayage retour, grâce à la réversibilité du couple Cu(II)/Cu , La présence du pic (C) à -70 mV est associée à l'oxydation du cuivre déposé durant la polarisation cathodique.

- $\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ *Re (IV-2).*
- $\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$ *Re (IV-3).*

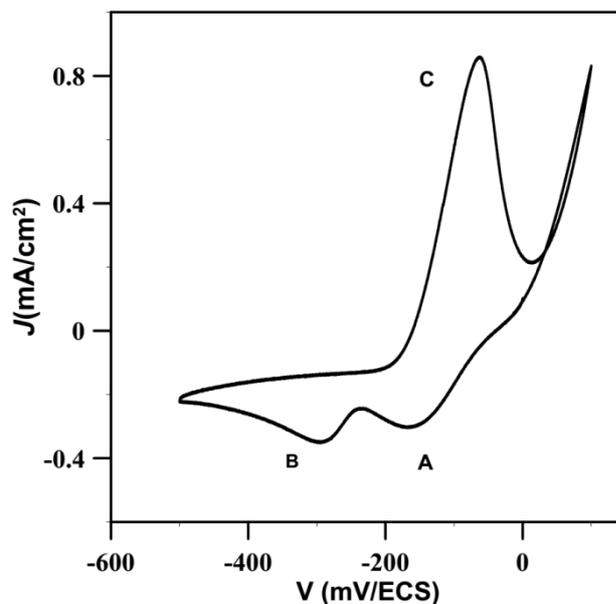


Figure IV-2: Voltammogramme dans un électrolyte contenant 0.1M de LiClO_4 et 2 mM CuCl_2 .

b) Comportement en présence d'In :

La figure (IV-3) montre un voltammogramme en présence de 4 mM de InCl_3 . Le pic de réduction (A), observé à -960 mV, correspondant probablement à la réduction d' In^{3+} en In, *Re(IV-4)*. Le second pic (B) à -720 mV au balayage retour correspondant à l'oxydation d'In [36].

- $\text{In}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{In}$ *Re (IV-4).*

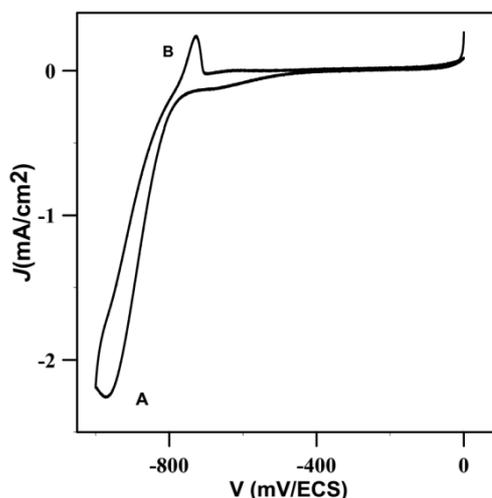


Figure IV-3: Voltammogramme dans un électrolyte contenant 0.1 M de LiClO_4 et 4 mM InCl_3 .

c) Comportement en présence de Se :

Sur la figure (IV-4) on présente un voltammogramme dans un bain de 2 mM de SeCl_4 . Pour la solution de Se, la courbe présente un pic remarquable cathodique à environ -510 mV. Ce pic correspond à la déposition de sélénium à travers la réduction de quatre électrons de Se(IV) à Se(0) selon Re(IV-5) et à la réduction du Se(IV) à six électrons en Se(-II) selon Re(IV-6) . Le Se(-II) est ensuite soumis à une réaction avec Se(IV) en solution Re(IV-7) , conduisant à la formation chimique de Se(0) . Ce procédé de dépôt en sélénium selon les réactions Re(IV-6) et Re(IV-7) ressemble à la réduction du sélénium à quatre électrons Re(IV-4) , ce qui a également été observé par d'autres auteurs [35].

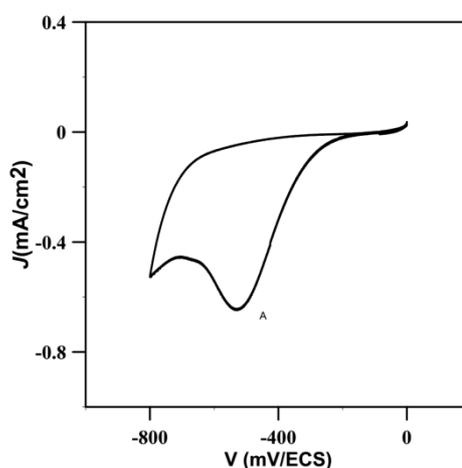


Figure IV-4: Voltammogramme dans un électrolyte contenant 0.1 M de LiClO_4 et 4 mM SeCl_4 .

- $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4 \text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Se} + 3 \text{H}_2\text{O}$ Re(IV-5) .
- $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 6 \text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se} + 3 \text{H}_2\text{O}$ Re(IV-6) .
- $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 2 \text{H}_2\text{Se} \rightleftharpoons 2\text{Se} + 3 \text{H}_2\text{O}$ Re(IV-7) .

IV.2.2 Etude électrochimique d'électrolytes partiels binaires (Cu-Se, Cu-Se) :

a) Comportement en présence de Cu-Se:

La figure (IV-5) donne un voltammogramme en présence de 2 mM de CuCl_2 et 4 mM de SeCl_4 ensemble avec les voltammogrammes des solutions de Cu et Se. Le pic (A) à -200 mV est attribué à la réduction de Cu^{2+} en Cu^+ *Re(IV-2)*. On remarque que le courant initial dans la solution de Cu-Se est plus grand que celui dans la solution de Cu. Cela peut être expliqué comme suit: la réaction impliquant Cu^+ et H_2SeO_3 se produit précédée par la réaction *Re(IV-8)*, et la consommation de Cu^+ favorisant la réduction de Cu^{2+} en Cu^+ . Par conséquent, le courant devient plus grand.

La réduction suivante (B) à -400 mV se réfère à un dépôt simultané de cuivre et de sélénium avec une proportion variée. le Cu_xSe est utilisé pour présenter le produit déposé selon *Re(IV-8)*, quelle que soit la stoechiométrie. En comparant avec le voltamogramme de Se, le pic (C) à environ -700 mV devrait être lié à la réduction de Se(IV) en Se(-II), *Re(IV-5)*, cette opération mène à un décalage positif significatif, cette évolution positive s'explique par la génération de la phase CuSe par *Re(IV-9)* due à la forte énergie de formation de CuSe (-65.17 kJ /mol), qui favorise la réduction de Se(IV) en Se(-II) et rend la réduction H_2SeO_3 au potentiel plus positif.

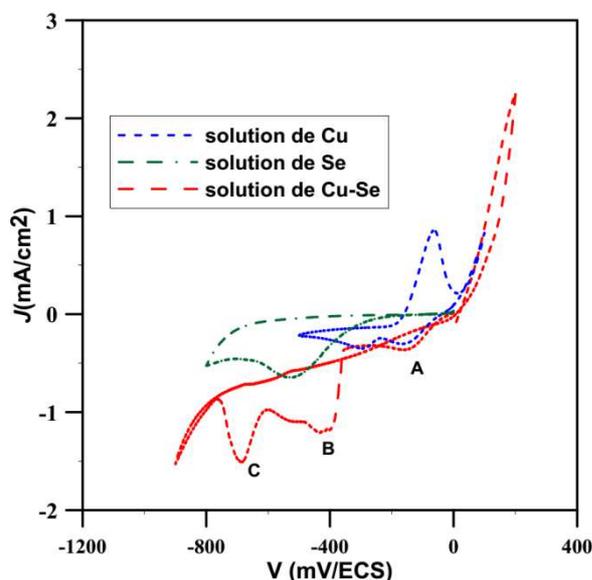


Figure IV-5 Voltammogrammes dans un électrolyte contenant 2 mM CuCl_2 et 4mM de SeCl_4 .

- $x\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + (2x+4)\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}_x\text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$ *Re (IV-8)*.
- $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{CuSe} + \text{H}^+$ *Re (IV-9)*.

b) Comportement en présence de "In-Se":

La figure IV-6 montre un voltammogramme enregistré en un électrolyte contenant 2 mM de InCl_3 , 4 mM de SeCl_4 , et 0.1 M de LiClO_4 .

Pour la solution In- Se, le dépôt de sélénium a été observé de nouveau au pic (A) (-550 mV). Cependant, le courant de cette fonction de réduction est légèrement plus grand que celui dans la solution de Se. Cette augmentation du courant est causée par la contribution d'une réaction de réduction supplémentaire, ce qui implique la formation du séléniure d'indium selon *Re(IV-10)*. Le dépôt de "In " commence donc plus tôt sur une surface de Se que sur la surface de Mo. Il est caractérisé par le mécanisme de Kröger [22], qui est due à la forte énergie de formation de In_2Se_3 .

Evidemment, la réduction de Se(IV) à six électrons montre une évolution positive importante, révélant que les ions d'In contribuent à encourager la réduction en six électrons de H_2SeO_3 , et encore, c'est parce que le H_2Se généré réagit immédiatement avec In (le pic (b)) dans la solution selon *Re(IV-11)* en raison de la grande énergie de formation de In_2Se_3 (386.35kJ/mol) . En combinant les relations (*ReIV-6*) et (*ReIV-11*) pour former *Re(IV-12)* , il est une fois de plus indicatif que l'In favorise la réduction à six électrons du H_2SeO_3 .

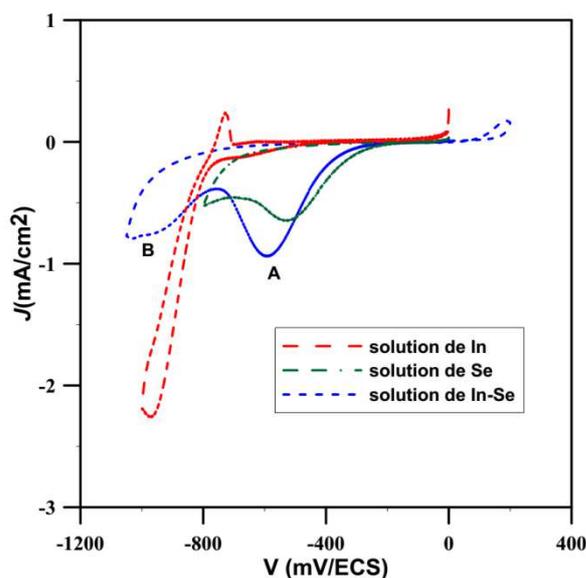


Figure IV-6 Voltammogramme dans un électrolyte contenant 0.1 M de LiClO_4 , 2 mM InCl_3 et 4 mM de SeCl_4 .

- $3\text{Se} + 2\text{In}^{3+} + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{In}_2\text{Se}_3$ *Re (IV-10)*
- $3\text{H}_2\text{Se} + 2\text{In}^{3+} + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{In}_2\text{Se}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ *Re (IV-11)*
- $3\text{H}_2\text{SeO}_3 + 2\text{In}^{3+} + 12\text{H}^+ + 18\text{e} \rightleftharpoons \text{In}_2\text{Se}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ *Re (IV-12)*

IV.2.3. Etude électrochimique des électrolytes ternaires (Cu-In-Se) :

La figure IV-7 montre le voltammogramme d'un substrat de Mo dans une solution de Cu-In-Se ensemble avec les voltammogrammes des solutions Cu-Se et In-Se. L'électrolyte ternaire Cu-In-Se indique qu'il présente un comportement similaire à celui de l'électrolyte Cu-Se pour les potentiels plus positifs, aux potentiels plus négatifs un pic intense de réduction d'indium apparaît.

L'apparition du courant cathodique a un petit décalage négatif par rapport à celui observé dans la solution de Cu-Se, ce qui indique que la réduction de Cu^{2+} en Cu^+ est un peu gêné en raison de la compétition d'adsorption entre Cu^{2+} et les autres espèces à la surface de l'électrode. Ensuite, le courant est plus grand que celui des deux solutions (Cu-Se et In-Se) à environ -100 mV et un courant (A) apparaît à environ -200 mV.

En se basant sur les données des voltammogrammes cycliques (CV) précédents, autour de (B) le dépôt simultané de Cu, In et Se a déjà eu lieu, selon probablement les réactions $Re(IV-13)-(16)$. En comparant avec le système binaire Cu-Se, le pic (C) (-700 mV) correspondant à la formation de Cu_xSe avec un décalage négatif en raison de la modification de la surface d'électrode. Il est important de noter que la réduction de Se(IV) en Se(-II) présente un décalage négatif par rapport aux solutions de Cu-Se et d'In-Se.

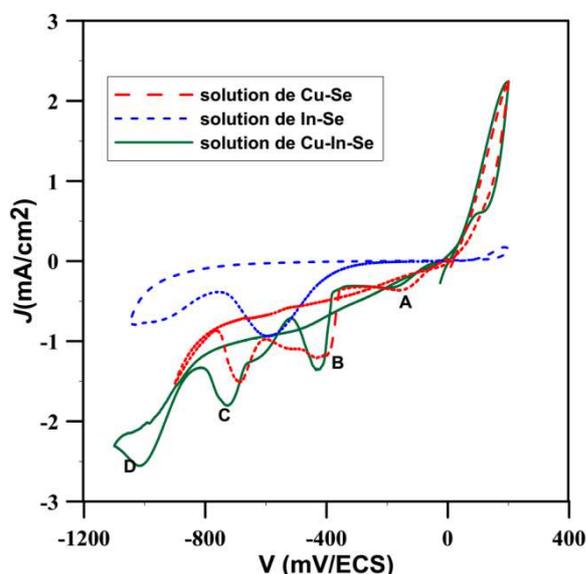


Figure IV-7 Voltammogrammes dans un électrolyte contenant , 2 mM CuCl_2 et 2 mM InCl_3 et 4mM de SeCl_4 .

Ce changement peut être attribué à la contribution des ions de cuivre et d'indium, facilitant la réduction de Se(IV) en Se(-II), par l'intermédiaire d'une réaction avec le H_2Se pour former du cuivre et des séléniures d'indium selon $Re(IV-9-11)$, en raison de leurs importantes énergies de formation.

Ensuite, les séléniures de cuivre et d'indium générés peuvent se transformer en composés Cu-In-Se. Le pic de réduction (*D*), observé à -1000 mV, correspond probablement à la réduction d' In^{3+} en In selon *Re(IV-4)*.

- $\text{Cu}^+ + \text{In(III)} + 2\text{Se(0)} + 4e \rightleftharpoons \text{CuInSe}_2$ *Re (IV-13)*
- $\text{Cu}^+ + \text{In(III)} + 2\text{Se(-II)} + 2e \rightleftharpoons \text{CuInSe}_2$ *Re (IV-14)*
- $\text{Cu}^{2+} + \text{In(III)} + 2\text{Se(0)} + 5e \rightleftharpoons \text{CuInSe}_2$ *Re (IV-15)*
- $\text{Cu}^{2+} + \text{In(III)} + 2\text{Se(-II)} + 3e \rightleftharpoons \text{CuInSe}_2$ *Re (IV-16)*

IV.2.4 Influence de la vitesse de balayage :

Dans cette étude, on a été amené à effectuer des balayages à différentes vitesses. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure (IV-8a). On note dans ce cas, l'augmentation de la hauteur du pic de réduction et le déplacement du potentiel correspondant vers des valeurs plus négatives.

La dépendance de la densité de courant maximale aux points (*B*), (*C*) et (*D*) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage est présentée dans la figure (IV-8b). Ces emplacements présentent une relation presque linéaire, ce qui implique que les trois procédés de réduction des pics sont irréversibles et partiellement contrôlés par des processus de diffusion.

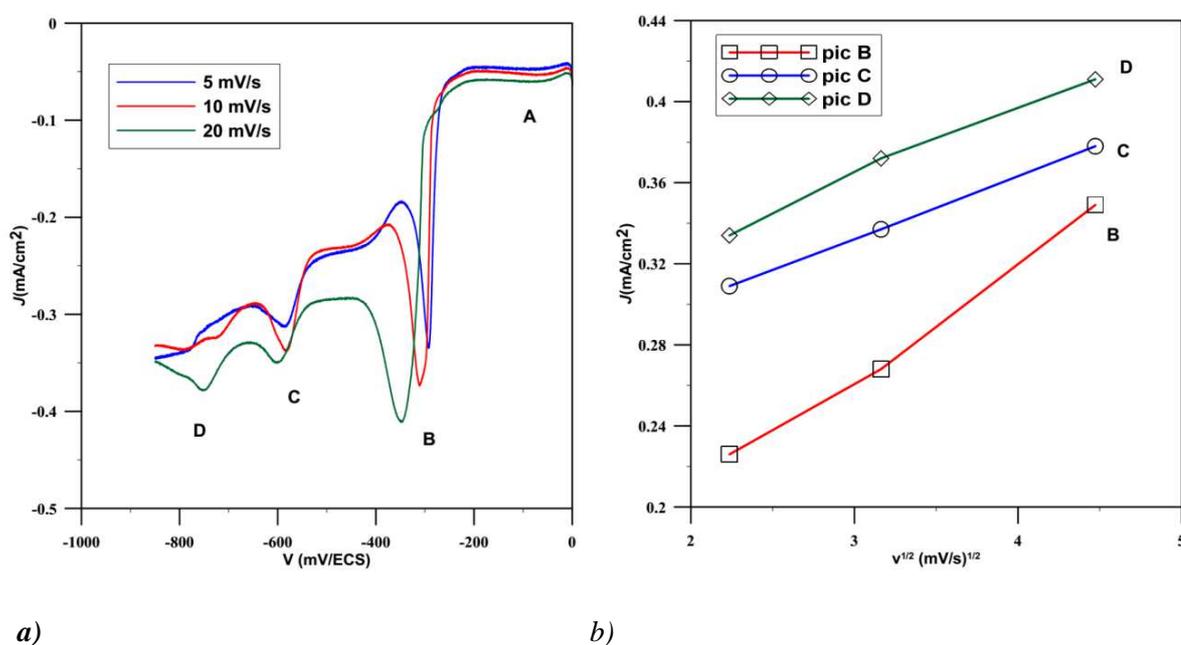


Figure IV-8 a) Evolution des voltammogrammes du system Cu-In-Se en fonction de la vitesse, b) Variation des courants des pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

IV.2.5 Potentiel de dépôt :

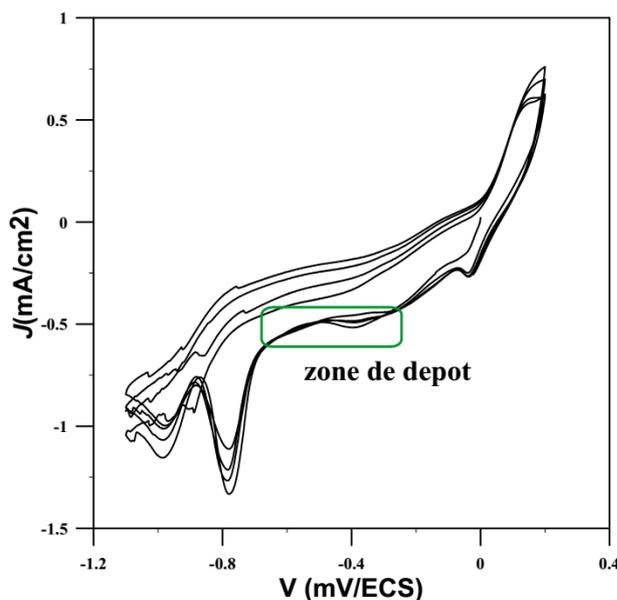


Figure IV-9: Voltamogramme cyclique du système Cu-In-Se.

Un des problèmes majeurs rencontré lors de la croissance d'alliages par voie électrochimique est le choix du potentiel de dépôt permettant l'obtention de la stœchiométrie recherchée. Afin de déterminer ce potentiel pour lequel le co-dépôt des éléments Cu, In et Se puisse avoir lieu, nous avons réalisé une caractérisation électrochimique par voltamétrie cyclique.

La figure IV-9 présente un voltamogramme obtenu à partir du deuxième cycle. On note qu'entre -700 à -300 mV apparaît un palier de courant indiquant que le co-dépôt des trois éléments se passe en cet intervalle, et qu'à partir du potentiel de -700 mV la réduction du sélénium est limitée par le régime de diffusion due à la réduction d'indium.

IV.2.6 Etude des courbes chronoampérométriques :

Les courbes $i = f(t)$ ont été tracées à plusieurs valeurs du potentiels (-300, -400, -500 et -600 mV/ECS), Figure IV-10, dans le but d'observer le comportement de l'électrolyte et d'étudier la nucléation.

Les différentes courbes obtenues montrent que, quelles que soient les conditions expérimentales choisies, l'allure des tracés est sensiblement la même. Le tracé caractéristique peut être divisé en trois intervalles de temps (*la partie encadrée dans la figure*):

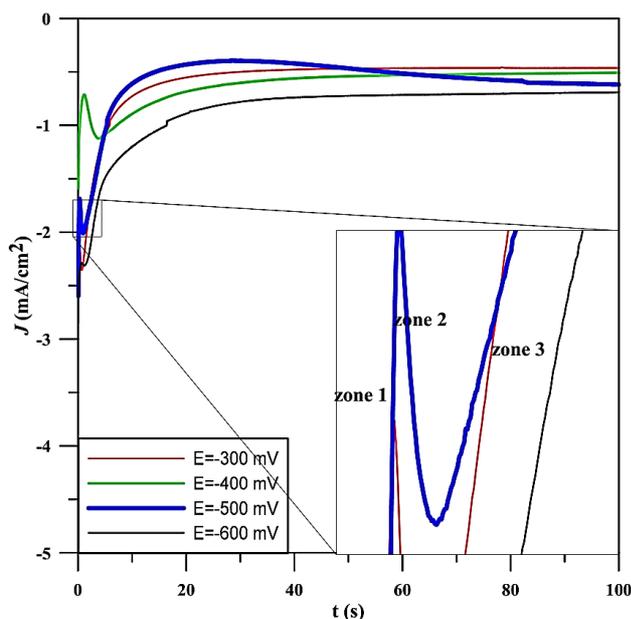


Figure IV-10 Courbes chronoampérométriques caractéristiques obtenues dans un électrolyte contenant 0.1 M de LiClO_4 , 2 mM CuCl_2 , 2 mM InCl_3 et 4mM de SeCl_4

- ❖ Au début, dans le premier intervalle (zone 1), le courant augmente brusquement avant de chuter. Ce courant correspond à celui de la charge de la double couche.
- ❖ Dans le second intervalle (zone 2), une augmentation du courant est observée. Cet accroissement est dû à la croissance des nucléis indépendants auquel vient s'ajouter le développement de nouveaux nucléis.
- ❖ Le troisième intervalle (zone 3) se traduit par une baisse du courant qui est observée lorsque les zones de diffusion autour des nucléis se chevauchent et lorsque les centres de croissance empiètent les uns sur les autres. Cette diminution du courant est due à une baisse de la surface effective de l'électrode de travail mais également à une baisse de la concentration en espèces électroactives à la surface de l'électrode.

Si l'allure des courbes est identique, certaines différences apparaissent au niveau de la durée des différents intervalles de temps et des intensités obtenues. Une comparaison plus approfondie a donc été mise en œuvre afin d'identifier ces variations pouvant apparaître suivant les différents paramètres envisagés.

IV.2.7 Etude de la nucléation:

Les courbes chronoampérométriques obtenues sur Mo ont tout d'abord été comparées aux modèles théoriques de la nucléation 2D (Figure IV-11).

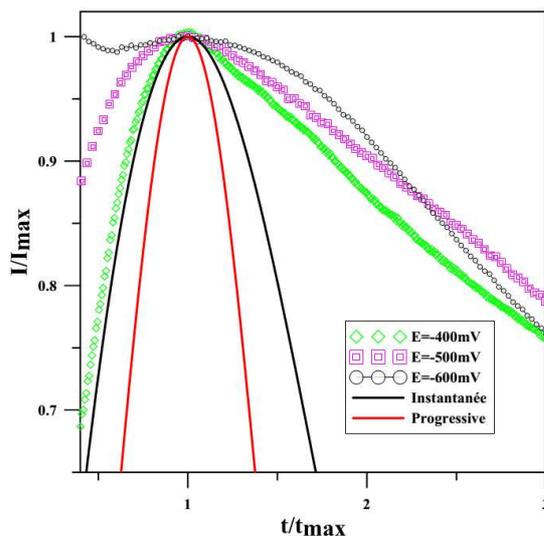


Figure IV-11: Courbes de nucléation 2D.

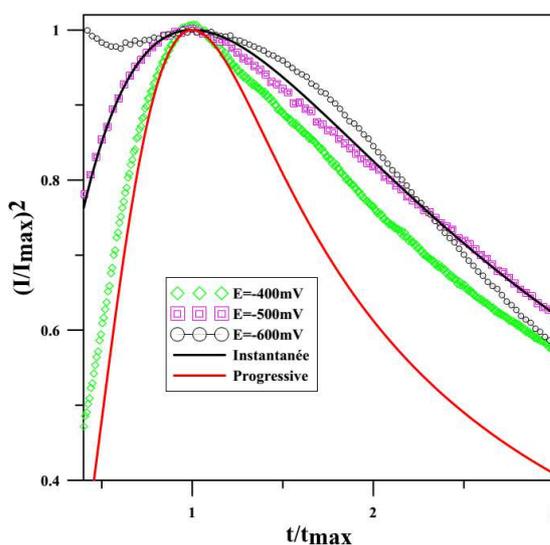


Figure IV-12: Courbes de nucléation 3D.

Les tracés expérimentaux s'éloignent fortement des modèles théoriques, révélant que le dépôt de CIS ne fait pas intervenir une nucléation de type 2D. Une autre comparaison avec les modèles de nucléation 3D a donc été réalisée (Figure IV-12).

Ces courbes montrent que l'électrodéposition du CIS fait intervenir une nucléation de type instantanée 3D, en particulier, celle correspondant au potentiel de -500 mV/ECS. En revanche, aux autres valeurs de potentiel les tracés obtenus présentent des écarts, ces résultats sont en bon accord avec d'autres travaux [26,37].

Dans le cas d'un potentiel égal à -400 mV/ECS, la courbe expérimentale suit le modèle progressif au début mais quand le rapport t/t_{max} augmente, elle se rapproche du modèle instantané,

suggérant que des temps trop longs ne peuvent conduire à des dépôts denses et uniformes. Pour la courbe correspondant à un potentiel de -600 mV/ECS, une légère dérive entre la courbe expérimentale et le modèle instantané est observée.

IV.3 Etude du dépôt des alliages Cu-Se et In-Se :

Les caractérisations MEB/EDX ont été effectuées sur les films de Cu-Se et In-Se. Ces films ont été électrodéposés à -700 mV/ECS durant 30 min. On note que le dépôt de Cu-Se (Figure IV-13,a) est moins dense et illustre un genre d'aiguilles allongées de longueur de $1\ \mu\text{m}$.

La morphologie du film d'In-Se (Figure IV- 13b) montre une couche partiellement compacte avec une présence de grains de forme arrondie ayant une taille plus grande mais de façon dispersée. L'analyse chimique réalisée par EDX indique des rapports atomiques en Cu/Se proche de 0.5 et In/Se proches de 1. Ainsi, le précurseur In-Se peut être élaboré sous ces conditions d'électrodéposition pour réaliser des couches tampon d' In_2Se_3 .

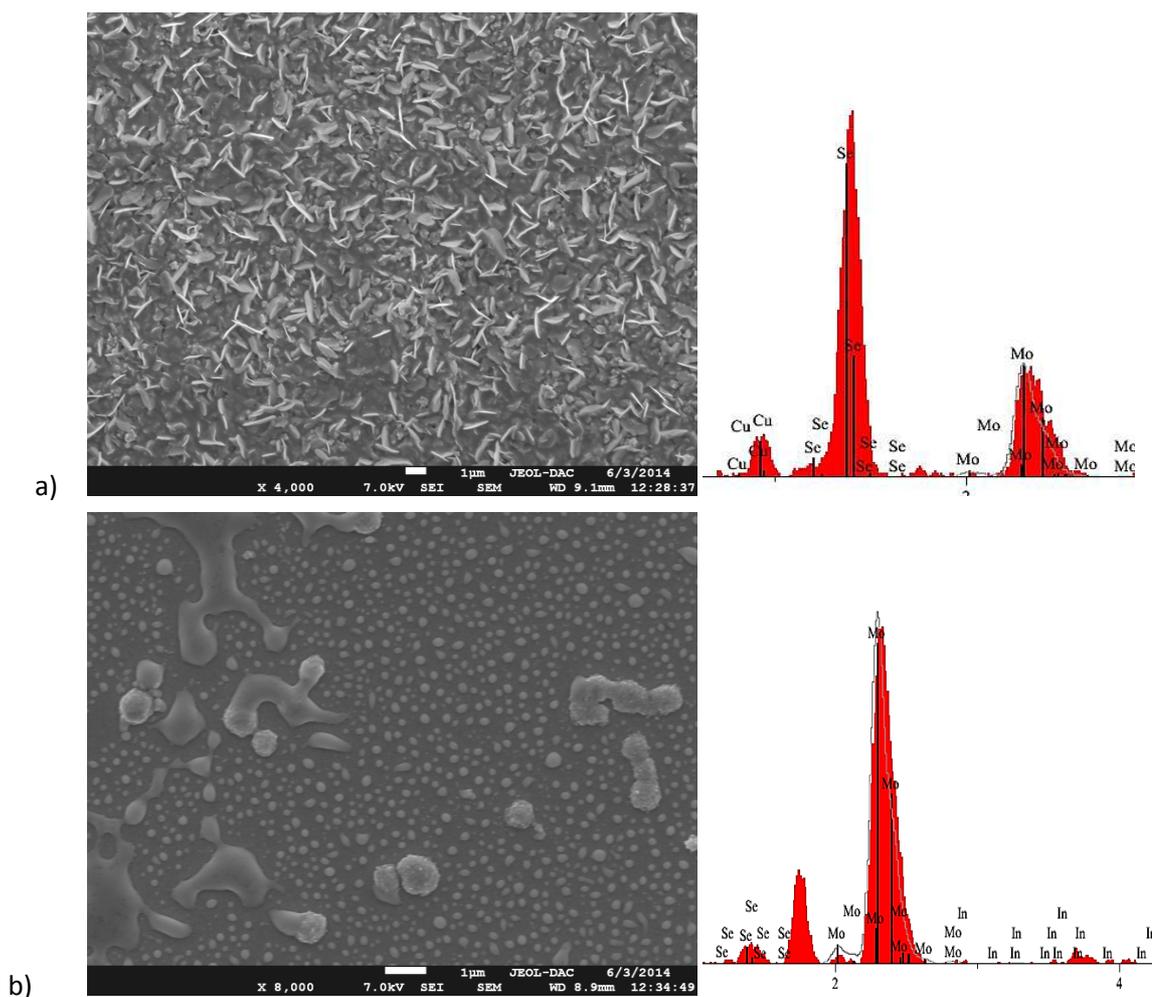


Figure IV-13 Images MEB et spectre EDS des films a) Cu-Se et b) In-Se.

IV.4 Etude des films minces de CuInSe_2 :

IV.4.1 Etude des films (as-grown) de CuInSe_2 :

a) Composition des films :

Afin de vérifier la composition de nos films, ceux-ci ont été analysés en utilisant EDX. Dans la figure IV-14, on montre deux spectres typiques obtenus de films CIS dont le premier a été déposé sur un substrat de verre revêtu de Mo et le deuxième sur un substrat d'ITO. Comme on peut le voir, les films contiennent le Cu, l'In et le Se. La présence d'autres éléments dans les spectres provient des substrats. L'analyse EDX permet aussi de déterminer le taux d'oxygène présent dans le film, qui a été trouvé d'autour 2 %. D'habitude, ce faible contenu vient dans la forme d'oxyde ou d'hydroxyde d'indium.

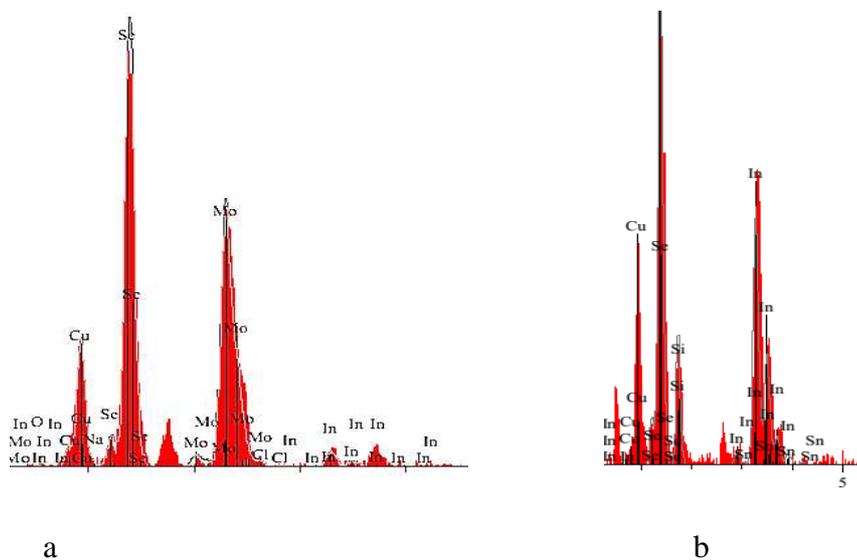


Figure IV.14: Spectre EDX a) d'un film CIS/Mo b) d'un film CIS/ITO.

b) Epaisseur des films:

Il a été remarqué que la vitesse de croissance d'un film CuInSe_2 est plus grande lorsque le dépôt se fait sur un substrat en verre recouvert d'ITO que celle de verre recouvert de molybdène. Ceci est dû au fait que le déclenchement du dépôt sur ITO semble, à l'œil nu, plus précoce. Par contre, de point de vue physique, c'est plutôt l'inverse qui doit avoir lieu, puisque le Mo est un conducteur tandis que l'ITO est un semiconducteur. Il semble alors que c'est un phénomène purement optique trompant l'œil à cause de la forte transparence du substrat ITO/verre. En effet, dès la 3^{ème} minute, on peut observer l'apparition d'une couche de couleur noirâtre indiquant le début du processus de

croissance alors que ce n'est qu'à partir de la 5^{ème} minute que les premiers embryons du film apparaissent sur le substrat de molybdène. Toutefois, Ces observations restent qualitatives.

Les épaisseurs des couches qui ont été déterminées théoriquement à partir de la relation Eq(III.1) sont rapportée dans le tableau suivant.

Tableau IV.1 épaisseurs des films pour divers potentiels imposés.

E(mV)	Q(C)	t(min)	e(μm)
-300	0.56	30	1.40
-400	0.84	30	1.36
-500	1.17	30	0.10
-600	1.16	30	0.77

c) Structure des films:

La qualité structurale des films déposés ne semble pas être influencée par le type du substrat utilisé. Dans les figures IV.15 -16 on montre les spectres de diffraction aux rayons X des films CIS élaborés sur des substrats Mo et ITO, respectivement, à différents potentiels imposés de déposition : - 400 m V, -500 mV et - 600 mV. On rappelle que l'identification des phases se fait en comparant les spectres expérimentaux aux données de référence PDF [33].

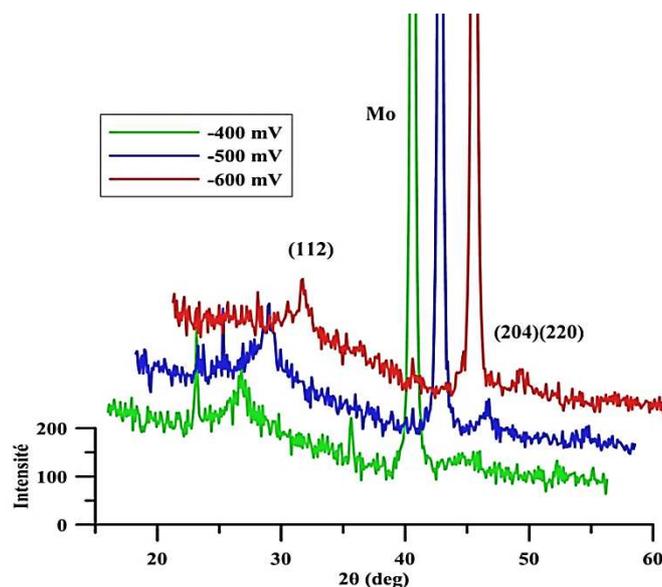


Figure IV-15: Diffractogrammes RX des films préparés sur Mo.

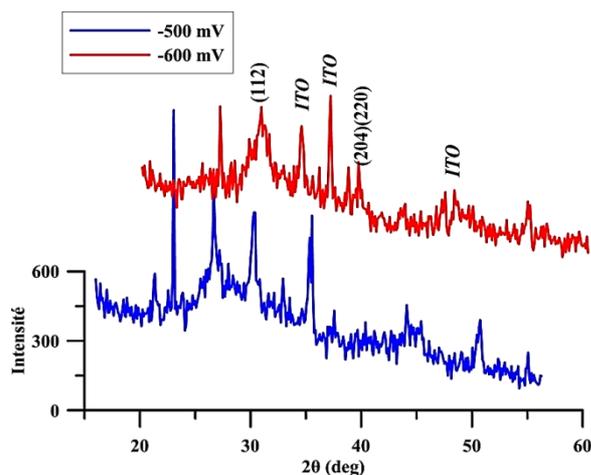


Figure IV-16: Diffractogrammes RX des films préparés sur ITO.

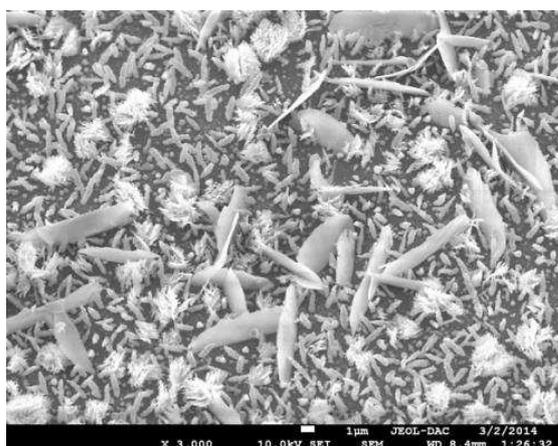
Les diffractogrammes des dépôts montrent de larges pics attribuables aux deux phases sphalérite et chalcopyrite de CIS, c-à-d le pic peu intense correspondant au plan (112), et le très faible pic correspondant aux plans (204)/(220). La largeur des pics indique des cristallites de faible taille.

d) Morphologie des films :

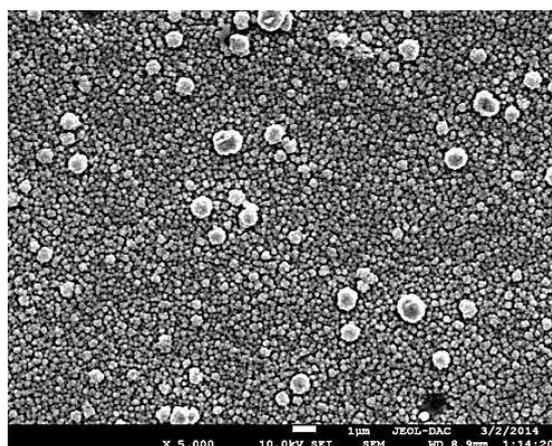
Afin de mettre en évidence l'influence du potentiel sur les paramètres morphologiques des films, plusieurs dépôts ont été réalisés à différentes valeurs du potentiel imposé. L'évolution de recouvrement et de la taille des grains ont été étudiés suivant les valeurs du potentiel imposé. Les images MEB obtenues sont présentées dans la Figure IV-17.

La micrographie de l'échantillon déposé avec un potentiel imposé de -300 mV, voir la figure IV-17 (a), montre que le film obtenu présente non seulement une morphologie très variée mais aussi une distribution en taille plus grande. Le film est constitué d'une couche très fine de cuivre sur laquelle on y voit de gros feuillets de Cu-Se et des grains de CIS.

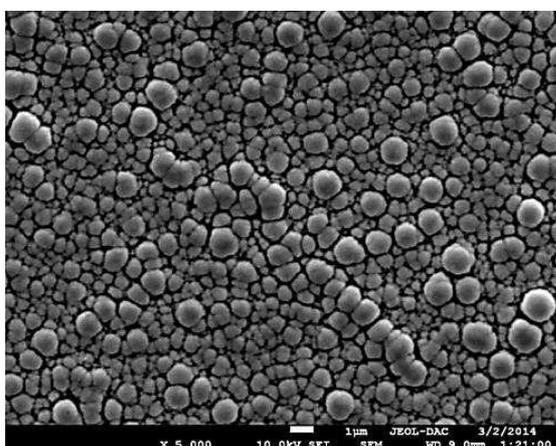
L'échantillon déposé avec un potentiel imposé de -400 mV, que l'on montre dans la figure IV-17 (b), est constitué de petits grains ayant un diamètre moyen d'autour 100 nm, et qui sont repartis de manière non uniforme. On remarque aussi la présence d'agrégats des grains sur la surface. L'échantillon déposé avec -500 mV est, par contre, très homogène. Celui-ci se compose uniquement de grains uniformes de diamètre moyen d'autour de 1 μ m. Les grains sont de forme circulaire. En plus, il a été remarqué que le film présente une légère amélioration de la rugosité, bien que sa surface ne soit pas compacte.



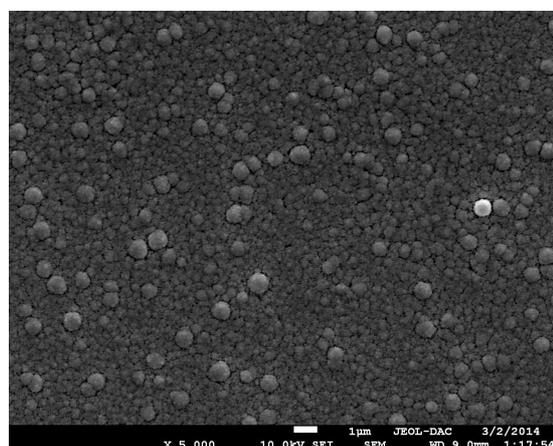
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure IV-17 Images MEB des couches CIS déposés sur Mo a (a)-300mV, (b) -400 mV, (c) -500 mV et (d) -600mV.

IV.4.2 Influence de la durée de dépôt :

La figure IV-18 présente l'évolution de la composition de la couche de Cu-In-Se en fonction de la durée de dépôt. Pour cette étude, nous avons effectué des dépôts à un potentiel - 400 mV/ESC en faisant varier la durée de dépôt entre 2 et 30 minutes. Cette figure montre que le taux de cuivre est très important pour les faibles durées de dépôt. Son contenu diminue avec le prolongement de la durée des dépôts et la composition globale devient presque constante après 5 minutes.

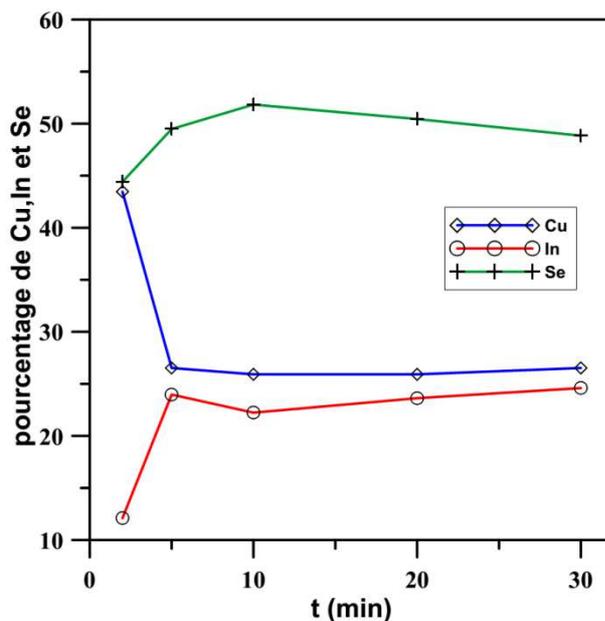


Figure IV-18 Evolution de la composition élémentaires (Cu, In et Se) avec la durée de dépôt.

IV.4.3 Influence du rapport [Se]/[In] dans la solution :

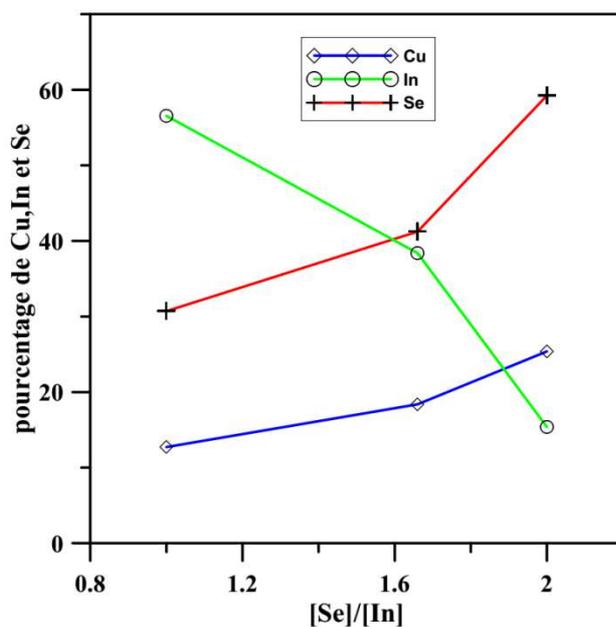


Figure IV-19 Effet du le rapport [Se]/[In] sur la composition élémentaire des films.

Les films élaborés à partir d'un électrolyte ayant un rapport [Se]/[In] autour de 1 ont donné des compositions avec un excès d'indium par rapport à la composition stœchiométrique, et c'est pour cela que d'autres dépôts ont été préparés en modifiant ce rapport dans l'électrolyte de départ. En effet, des études [25] ont montré que le rapport [Se]/[In] joue un rôle dans la composition finale des

films. L'effet du rapport initial $[\text{Se}]/[\text{In}]$ sur la composition élémentaire des films préparés est montré dans la figure IV-19.

On constate que les contenus en cuivre et en sélénium dans le film augmentent de manière presque linéaire avec la croissance du rapport $[\text{Se}]/[\text{In}]$ dans le bain, tandis que le contenu en indium diminue. Dans le cas des films préparés avec le potentiel -500 mV et pour des rapports $[\text{Se}]/[\text{In}]$ de 2 et 3, les dépôts présentent un excès d'indium par rapport à la stœchiométrie CuInSe_2 . Il est donc possible qu'en ajustant la composition de l'électrolyte de pouvoir varier la composition des films.

IV.4.4 Influence du potentiel imposé :

Afin d'établir le potentiel imposé optimal pour l'aboutissement à l'élaboration de films CIS avec une composition stœchiométrique, on a étudié l'effet du potentiel imposé sur la composition des films. Des dépôts ont été réalisés à différentes valeurs du potentiel. L'électrolyte entrepris a une concentration en Se de 4 mM et des rapports de concentration $[\text{Se}]/[\text{In}] = [\text{Se}]/[\text{Cu}] = 2$. La variation des contenus dans les dépôts en fonction du potentiel imposé est présentée dans la Figure IV-20.

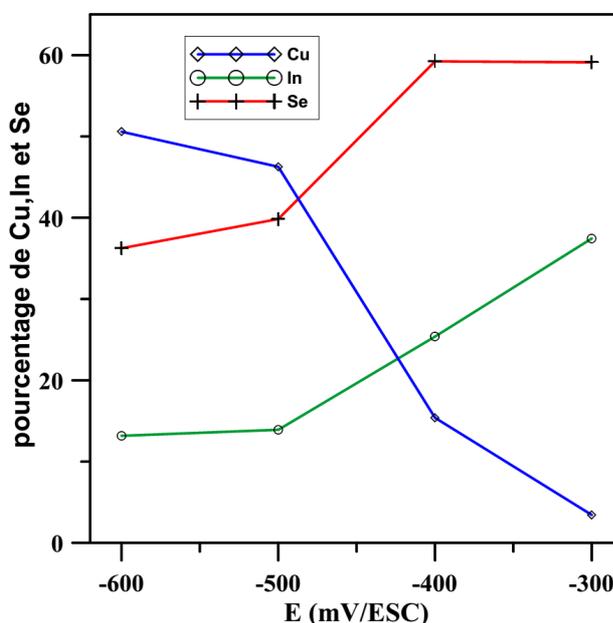


Figure IV-20 Evolution des contenus % atomique de Cu, In et Se avec le potentiel imposé.

Il peut être observé que dans l'intervalle des -500 à -300 mV une augmentation dans la composition des films du contenu en Cu avec presque la stagnation de celui d'indium. Pour les potentiels -600 et -500 mV, on remarque une stabilisation dans la composition du dépôt.

Néanmoins, on suspecte qu'il existe un seuil du potentiel imposé pour que le contenu en pourcentage atomique du sélénium passe de 60% à 40%. Ceci reste à vérifier expérimentalement en réduisant le pas dans le potentiel imposé.

IV.5 Effet du recuit :

IV.5.1 Structure des films:

Différents types de recuit ont été utilisés dans la littérature afin d'améliorer la qualité cristallographique des couches minces CIS : le recuit sous vide, sous gaz noble (neutre) et sous atmosphère de sélénium. Pour notre part, on a fait subir quelques de nos échantillons à un recuit sous vide à différentes températures : 300, 400 et 500°C pendant une durée de 30 minutes.

La figure IV-21 montre les diffractogrammes RX d'un film CIS qui a été soumis à un processus de recuit sous vide à 400°C pour 30 minutes. Alors que les spectres des films non-traités étaient amorphes, après le recuit les films présentent un aspect polycristallin caractérisé par une bonne qualité cristalline.

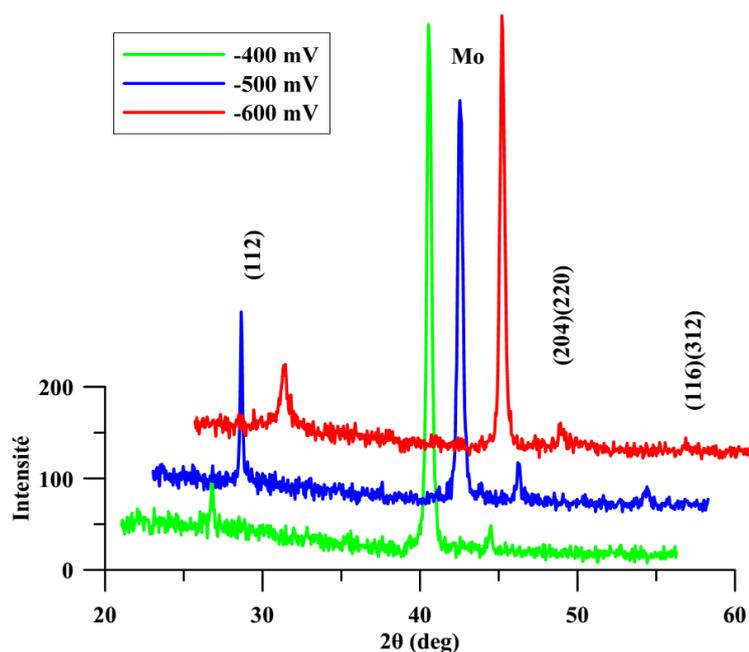


Figure IV-21: Diffractogrammes RX des films obtenus sur Mo après recuit sous vide à 400°C.

Des raies que l'on observe à $2\theta \approx 26.66^\circ$ et 44.46° apparaissent très distinctes. En se basant sur les spectres standards de diffraction, propres au CuInSe_2 (carte ICDD, N° : 40-1487 [33]), on constate que ces raies correspondent aux pics les plus intenses de la phase chalcopyrite. Ils correspondent aux plans réticulaires (112) et (204)/(220). Pour l'échantillon déposé à - 500 mV, un

autre pic est observé à $2\theta \approx 52.54^\circ$ en plus des deux pics précédemment cités. Celui-ci correspond au plan réticulaires (116)/(312) de la structure chalcopyrite de la phase CuInSe_2 .

Il est à noter que l'intensité du pic correspondant au plan (112) est la plus forte dans tous les spectres, ce qui implique que l'axe [112] est l'orientation préférentielle de croissance des couches élaborées. En ce qui concerne l'échantillon élaboré avec un potentiel de - 500 mV, on note que l'intensité du pic (112) est la plus grande en comparaison par rapport à celle du même pic dans les autres spectres, ce qui se traduit par le fait que ce film en particulier possède une meilleure qualité cristalline.

IV.5.2 Influence de la température de recuit :

Sur la figure (IV-22), on présente les spectres de diffraction aux rayons X mesurés à partir de films qui ont été déposés avec un potentiel imposé de - 500 mV et puis qui ont soumis à un recuit aux températures de 300 °C, 400 °C et 500 °C pendant une période de temps de 30 minutes.

Les effets de la température de recuit sur la qualité cristalline des couches apparaissent clairement en observant l'augmentation dans l'intensité des pics associés à la structure chalcopyrite. Ces pics sont présents dans les trois spectres, et la température de recuit de 500°C s'avère la meilleure.

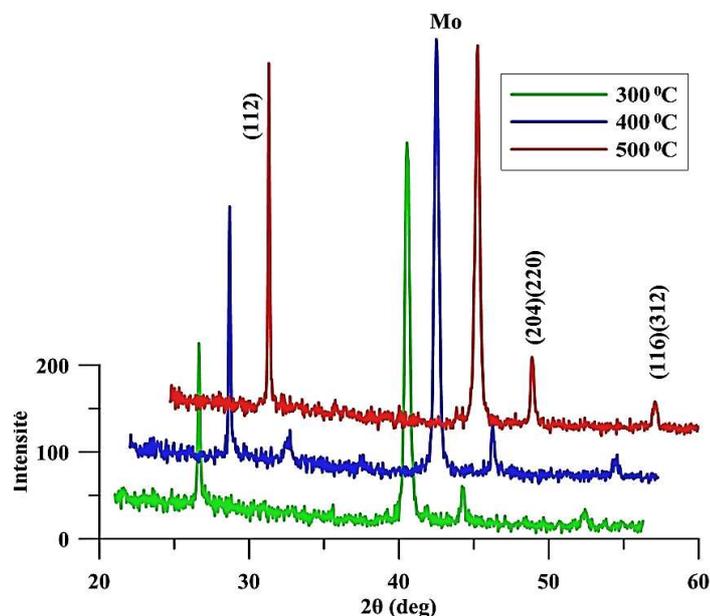


Figure IV-22 : Diffractogrammes aux rayons X des couches CuInSe_2 après le processus de recuit à différentes températures.

Il a été noté que les films présentent la phase CuInSe_2 sous sa structure chalcopyrite après un traitement thermique à partir de la température de $300\text{ }^\circ\text{C}$. Le pic correspondant au plan (112) domine et ainsi indiquant que l'axe préférentiel de croissance des couches élaborées est suivant [112]. Le reste des pics spécifiques à la structure chalcopyrite du CuInSe_2 n'apparaissent pas sur les spectres à cause de leur faible intensité en comparaison à celle du pic (112).

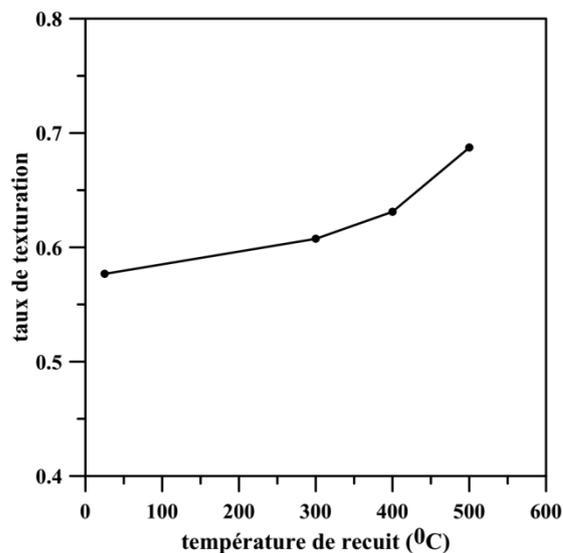


Figure IV-23 : Evolution du taux de texturation en fonction de la température de recuit.

Les résultats de calcul du taux de texturation des couches $R_1(112)$ sont rapportés dans la figure IV-23. Cette figure montre que pour tous les films ce taux est supérieur à 0.3 (la valeur de référence), et qu'il augmente avec la température de recuit. Ce qui confirme que [112] est l'axe d'orientation préférée et que la texturation des films suivant cet axe augmente avec la température de recuit. Cela est dû probablement à la diminution de la concentration des défauts.

Si l'on omit la contribution instrumentale, l'élargissement du pic (112) provient de deux sources, à savoir : la taille des cristallites et les microdéformations dans le réseau. La figure IV-24 montre les variations de la distance interréticulaire et de la largeur à mi-hauteur (FWHM : Full Width at Half Maximum), dénotées respectivement $\beta(112)$ et d_{112} , du plan (112) en fonction de la température de recuit.

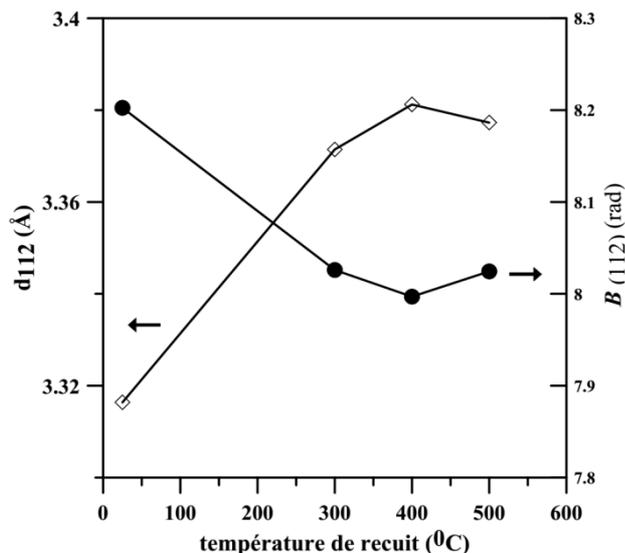


Figure IV-24: Variation de la distance interréticulaire et la largeur à mi-hauteur du plan (112) en fonction de la température de recuit.

Les valeurs obtenues de d_{112} sont en bonne concordance avec celles prélevées de la carte ICDD, N.00- 40-1487 ($d_{112}= 3.3510 \text{ \AA}$) [33]. On constate que pour une température de recuit variant entre 300 à 500 °C, d’après la figure IV-24, que d_{112} passe de 3.345 à 3.3449Å, ce qui se traduit par un décalage dans la position du pic (112) envers des angles plus élevés, voir la figure IV-25, et par conséquent impliquant un changement des paramètres cristallins de la maille (figure IV-26).

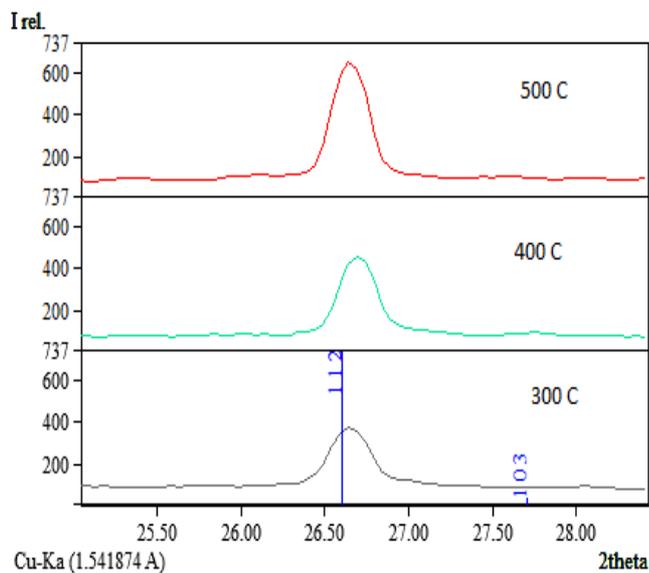


Figure IV-25 : Position du pic (112) de CuInSe_2 pour différentes températures de recuit.

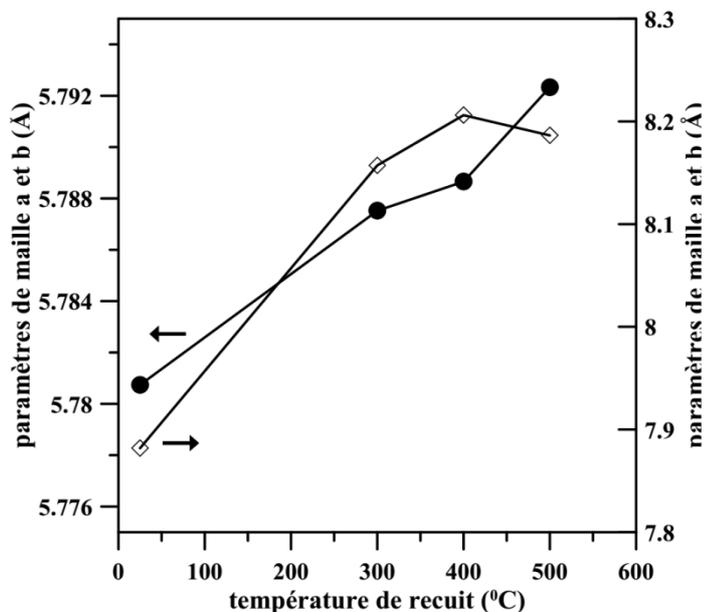


Figure IV-26 : Évolution des paramètres de la maille en fonction de la température de recuit

Le modèle proposé dans le chapitre précédent pour le calcul des tailles des cristallites D a été utilisé. Les résultats sont schématisés dans la figure IV-27. On remarque que la taille des cristallites croît avec l'augmentation de la température de recuit, et varie entre 171 à 406 Å.

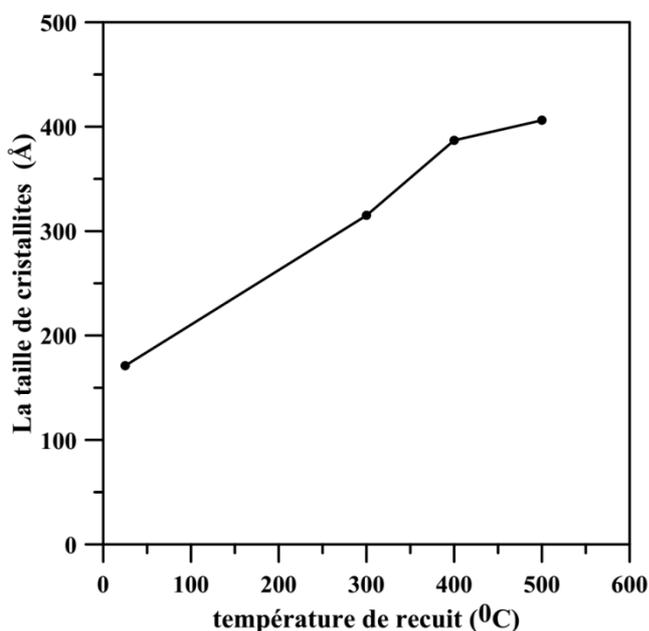


Figure IV-27 : Taille des cristallites en fonction de la température de recuit.

IV.5.3 Morphologie des films :

Le recuit peut mener à une modification au niveau de la taille des grains. Les films après avoir été soumis au processus de recuit aux différentes températures ont été analysés dans leur

morphologie à l'aide du MEB. La figure IV-28 montre les images MEB des surfaces des films CIS déposés sur Mo avec le potentiel de - 500 mV et ayant subis des recuits sous vide à différentes températures.

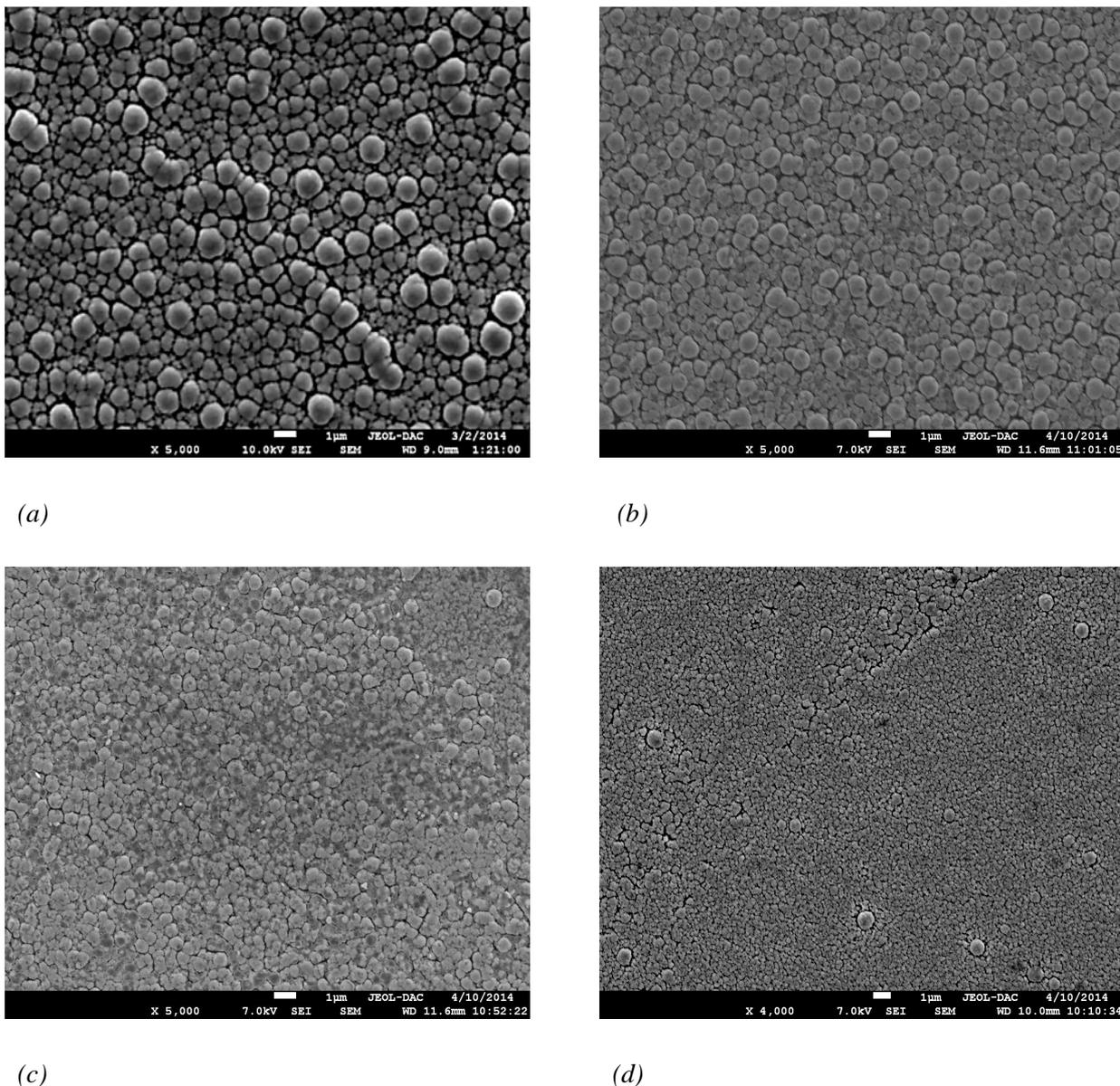


Figure IV.28 Images MEB des films CIS déposés sur Mo avec un potentiel de - 500 mV a) avant recuit ; (b) après recuit à 300 °C, (c) après recuit à 400 °C et (d) après recuit à 500 °C.

La morphologie des surfaces des couches minces a changé suite au processus de recuit. En effet, à $T=300$ °C (b), les grains ont la même forme que celle de l'échantillon non-traité, mais ses grains sont plus compactés. En faisant augmenter la température, on remarque que la taille des grains a diminué de manière considérable. Ce comportement va dans le sens opposé par rapport à la forte augmentation de la taille des cristallites que l'on a observé dans les mesures DRX. On rappelle que le grain est constitué d'un matériau unique qui peut être cristallin ou polycristallin. Par contre,

une cristallite individuelle se compose d'une seule phase. Il est à noter aussi l'apparition de fissures dans la morphologie surfacique des l'échantillon après le recuit, voir l'image de la figure IV-28(d) qui peut être due à l'évaporation du sélénium puisque le recuit est sous vide et que la température d'évaporation de Se est plus basse que celle utilisée [38].

III.6 Conclusion :

Dans ce chapitre, on a présenté les résultats de l'élaboration par voie électrochimique et la caractérisation des films de CuInSe_2 . Des couches minces proches à la stœchiométrie ont été préparées avec succès. Les effets des paramètres électrochimiques sur la qualité des films ont été étudiés. L'élaboration à un potentiel imposé de -500 mV/ECS s'est avérée la meilleure. L'analyse structurale des films a révélé que ces derniers ont une structure chalcopyrite ayant une orientation préférentielle (112), qui en accord avec l'ensemble des auteurs travaillant sur ce matériau. Les effets de recuit dans une atmosphère de vide à différentes températures ont été étudiés. Il a été noté que l'augmentation dans la température de recuit est accompagnée par un élargissement de la taille des cristallites mais pas celui de la taille des grains.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif du présent mémoire est l'élaboration par voie électrochimique et la caractérisation des couches minces de $CuInSe_2$. Ceci a été réalisé en deux parties : la première porte sur la mise au point de la technique de dépôt; la seconde a pour objectif l'optimisation des paramètres du dépôt afin d'obtenir des films CIS convenables pour des applications optoélectroniques.

Différentes études par voltampérométrie ont été réalisées :

- l'étude des électrolytes ne contenant qu'un seul ion métallique actif montre des traits caractéristiques de chaque couple rédox ion/métal ;
- l'étude des électrolytes contenant deux ions métalliques, Cu-Se et In-Se, montre également la présence des pics caractéristiques des phases déposées ; et
- l'étude des électrolytes ternaires Cu-In-Se montre qu'ils présentent un comportement similaire à celui de l'électrolyte Cu-Se pour les potentiels plus positifs, et l'augmentation de la réduction d'indium aux potentiels plus négatifs.

Le type de nucléation intervenant dans la synthèse du CIS a été déterminé et les nucléis se développent selon le type instantané 3D. L'influence des différents paramètres expérimentaux, aussi bien que le potentiel et la composition de l'électrolyte initiale sur la composition des films ont été déterminés. Des films obtenus avec un électrolyte présentant des concentrations variables d'indium ont été étudiés d'un point de vue de la composition. Les résultats ont montré que cet électrolyte ne permet d'obtenir que des films possédant un excès d'indium quels que soient les paramètres imposés. L'obtention de films possédant une composition proche à la stœchiométrie a été possible en faisant diminuer la concentration d'indium dans l'électrolyte.

Des échantillons CIS ont été élaborés à partir de solutions que l'on a varié leurs concentrations en indium. Ces échantillons ont été déposés à des potentiels de - 400, - 500 et -600 mV. Après un recuit sous vide à 400 °C durant 30 minutes, la phase tétragonale du $CuInSe_2$ sous sa structure chalcopryrite a été obtenue. La taille des cristallites des films est une fonction décroissante de la tension de déposition. Le film déposé à - 500 mV présente une meilleure cristallinité, un taux de texturation suivant l'axe [112] plus élevé. D'autres échantillons déposés à -500 mV ont été soumis à un recuit thermique sous vide aux températures de 300 et 500°C durant 30 minutes. La caractérisation DRX a montré qu'après le recuit, les films ne présentent plus la phase $CuInSe_2$ sous sa structure chalcopryrite avec [112] comme axe préférentiel de croissance. On a constaté que la taille des cristallites croît en taille avec la durée de recuit.

Les résultats obtenus ici que l'on considère comme très encourageants nous ont permis d'appréhender et d'appliquer la technique d'électrodéposition dans l'élaboration de couches minces de bonne qualité du ternaire CuInSe_2 en une seule étape sans avoir recours au processus de recuit.

En perspective, la réalisation d'une cellule solaire à base du matériau absorbeur Cu(In,Ga)Se_2 en utilisant la voie électrochimique reste l'un de nos principaux objectifs.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Powalla, W. Witte, P. Jackson, S. Paetel, E. Lotter, "CIGS Cells and Modules With High Efficiency on Glass and Flexible Substrates", *IEEE J. Photovolt.*, Vol. 4, N° 1, pp. 440-446, 2014.
- [2] S. R. Kodigala, *Thin Films and Nanostructures Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Based Thin Film Solar Cells*, Vol. 35, Elsevier, 2010.
- [3] J. Yoon, . Kim, J. Park, Y. Baik, "Control of the preferred orientations of Cu(In,Ga)Se₂ films and the photovoltaic conversion efficiency using a surface-functionalized molybdenum back contact", *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, Vol. 22, pp.69–76, 2012.
- [4] J.P. Oortmans, V. Arkhipov, *Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications*, Wiley, England, 2006.
- [5] T.I. Koneshova, A.A. Babitsyna, V.T. Kalinnikov, "Reactions in the Cu₂Se-In₂Se₃-Se ternary system", *Inorg. Mater.* Vol. 18, pp. 1267–1270, 1982.
- [6] C. Rinco, R. Marquez, "Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor", *J. Phys. Chem. Sol.*, Vol. 60, pp.1865–1873, 1999.
- [7] A. Luque, S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Wiley, England, 2003.
- [8] U. Rau, H.W. Schock, "Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells—recent achievements, current understanding, and future challenges", *Appl. Phys. A*, Vol. 69, pp. 131–147, 1999.
- [9] T. Dullweber, G. Hanna, U. Rau, "A new approach to high efficiency solar cells by band gap grading in Cu(In,Ga)Se₂ chalcopyrite semiconductors", *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells*, Vol. 67(N° 1-4), pp. 145-150, 2001.
- [10] R. Scheer, H. Schock, *Chalcogenide Photovoltaics Physics, Technologies and Thin Film Devices*, WILEY-VCH Verlag, Germany, 2011.
- [11] N. Kohara, "Electrical properties of the Cu(In,Ga)Se₂/ MoSe₂/Mo structure", *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells*, Vol. 67 (N° 1-4), pp. 209–215, 2001.
- [12] P. Blösch, S. Nishiwaki, "Sodium-doped molybdenum back contacts for flexible Cu(In,Ga)Se₂ solar cells", *Thin Sol. Films*, Vol. 535, pp. 214–219, 2013.
- [13] H. Mathieu, *Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques*, 4^{ième} Edition, Dunod, 2001.
- [14] F.Z. Satour, "Application de la spectroscopie de photoacoustique dans l'analyse des propriétés optiques des effets d'implantation de Ne⁺ et de Xe⁺ dans CuInSe₂", Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas – Sétif 1, 2012.

- [15] R.D. Tomlinson, "Fabrication of CuInSe₂ single crystals using melt growth techniques", Sol. Cells, Vol. 16, pp17-26, 1986.
- [16] M. Kaelin, D. Rudmann, F. Kurdesau, H. Zogg, T. Meyer and A.N. Tiwari, "Low-cost CIGS solar cells by paste coating and selenization", Thin Sol. Films, Vol. 480, pp. 486-490, 2005.
- [17] D.B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, A.J. Kellock, S.J. Chey, V. Deline, and A.G. Schrott, "A high-efficiency solution-deposited thin-film photovoltaic device", Adv. Mater., Vol. 20 (N°19), pp. 3657-3662, 2008.
- [18] J.A.M. AbuShama, S. Johnston, T. Moriarty, G. Teeter, K. Ramanathan and R. Noufi, "Properties of ZnO/CdS/CuInSe₂ solar cells with improved performance", Prog. Photovolt., Vol. 12(N° 1), pp. 39-45, 2004.
- [19] S. Supramaniam, *Fuel Cells*, Chapitre II, Springer, 2006.
- [20] B. Scharifker, G. Hills, "Theoretical and experimental studies of multiple nucleation", Electrochim. Acta Vol. 28, p. 879, 1983.
- [21] M. Benaïcha, "Elaboration de couches minces ternaires par voie électrochimique, Caractérisation Physicochimique et électrique", Université F.A. – Sétif 1, 2010.
- [22] F.A. Kroger, "Cathodic deposition and characterization of metallic or semiconducting binary-alloys or compounds", J. Electrochem. Soc., Vol. 125(N°12), pp. 2028-2034, 1978.
- [23] Yanqing Lai, Can Han, Chang Yan, "Thermodynamic analysis on metal selenides electrodeposition", J. All. Comp. Vol. 557, pp. 40–46, 2013.
- [24] D. Lincot, J.F. Guillemoles, S. Taunier, "Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition", Sol. Ener., Vol. 77 (N°6), pp. 725-737, 2004.
- [25] A.M. Fernandez, R.N. Bhattacharya, "Electrodeposition of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ precursor films: optimization of film composition and morphology", Thin Sol. Films, Vol. 474, pp. 10 – 13, 2005.
- [26] Liu, F.Y., C. Huang, Y.Q. Lai, Z.A. Zhang, J. Li, and Y.X. Liu, "Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ thin films by pulse electrodeposition", Journal of Alloys and Compounds, 2011. 509(8): p. L129-L133.
- [27] L. Shivagan, D.D., P.J. Dale, A.P. Samantilleke, and L.M. Peter, "Electrodeposition of chalcopyrite films from ionic liquid electrolytes. Thin Solid Films", Thin Solid Films, 515(15): p.5899-5903,2007.
- [28] A. Brummer, V. Honkimaki, P. Berwian, V. Probst, J. Palm and R. Hock, "Formation of CuInSe₂ by the annealing of stacked elemental layers - analysis by in situ high energy powder diffraction", Thin Sol. Films, Vol. 437 (N°1-2), pp. 297-307, 2003.
- [29] I. Puigdomenech, Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software 2004, KTH Royal Institute of Technology.

- [30] L. Ribeaucourt, G. Savidand, D. Lincot, E. Chassaing, "Electrochemical study of one-step electrodeposition of copper–indium–gallium alloys in acidic conditions as precursor layer for Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells", *Electrochimica Acta*, Vol. 56, pp. 6628– 6637, 2011.
- [31] R. Friedfeld1, R.P. Rafaelle, J.G. Mantovani, "Electrodeposition of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin films", *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells*, Vol. 58, pp. 375-385, 1999.
- [32] B.D. Cullity, *Elements of X-RAY diffraction*, Addison-Wesley, 1956.
- [33] The International Centre for Diffraction Data <http://www.icdd.com/index.htm>.
- [34] H. Paqueton, J. Ruste, *Microscopie électronique à balayage: Principe et équipement*, Techniques de l'Ingénieur, P 865 v 2, pp. 1-16, 2006.
- [35] Y. Lai, F. Liu, "Cyclic voltammetry study of electrodeposition of Cu(In,Ga)Se₂ thin films", *Electrochimica Acta, Journal of Electroanalytical Chemistry* 639 (2010) 187–192. 54, pp. 3004–3010 , 2009.
- [36] R.C. Valderrama, M. Miranda-Hern, "Electrodeposition of indium onto Mo/Cu for the deposition of Cu(In,Ga)Se₂ thin films", *Electrochimica Acta*, Vol. 53, pp. 3714–3721, 2008.
- [37] Y. Lai, F. Liu, J. Li, Z. Zhang, Y. Liu, " Nucleation and growth of selenium electrodeposition onto tin oxide electrode ", *Journal of Electroanalytical Chemistry, Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 639, p. 187–192, 2010.
- [38] A. Zegadi, M.V. Yakushev, E. Ahmed, R.D. Pilkington, A.E. Hill and R.D. Tomlinson, "The Effect of Se Content on Photoacoustic Spectroscopy Defect Levels in CuInSe₂ Single Crystals", *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells* Vol. 41/42, p. 295, 1996.

Résumé

Des couches minces de CuInSe_2 ont été élaborées par co-électrodéposition sur des substrats de Mo. Les films préparés ont été recuits sous vide à 300, 400 et 500°C pendant 30 min. La voltampérométrie cyclique a été utilisée tout d'abord pour étudier le mécanisme d'électrodéposition. Les dépôts ont été caractérisés par deux techniques: la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction aux rayons X (DRX). Les films présentent la phase CuInSe_2 sous sa structure chalcopyrite avec une orientation préférentielle de croissance suivant la direction [112]. L'analyse chimique indique des rapports atomiques en $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ proche de 0.3, 0.6, et 1.12 pour les rapports initiaux de $[\text{Se}]/[\text{In}]$ de 1, 1.66 et 2, respectivement.

Mots Clés : CuInSe_2 , CuInGaSe_2 , Couches Minces, Cellules photovoltaïques, Électrodéposition.

ملخص

تم في هذا العمل إنجاز أفلام CuInSe_2 بواسطة تقنية التحليل الكهربائي على صفائح Mo ؛ وتسخين هذه الأفلام في الفراغ عند درجة حرارة 300، 400 و 500 مئوية مدة نصف ساعة . تم دراسة المواد المتحصل عليها بطريقة كهروكيميائية (الفولتامترية الحلقية) لتحديد آلية نموها , تم تحليل هذه الأفلام باستعمال طريقتين وحيد الأشعة السينية XRD والمجهر الإلكتروني SEM. أطيف XRD أكدت وجود آثار بنية كالكوبايرايت مع [112] كاتجاه مفضل لنمو الشرائح , كما أظهرت المراقبة بالمجهر الإلكتروني أن الأفلام متجانسة ذات نسب ذرية $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ تقارب 0.3 , 0.6 , و 1.12 على التوالي للنسب الابتدائية 1, 1.66 و 2 من $[\text{Se}]/[\text{In}]$.

كلمات مفتاحية: CuInSe_2 CuInGaSe_2 طبقات رقيقة، الخلايا الضوئية .

Abstract

CuInSe_2 thin films were grown by a one-step electrodeposition on Mo substrates. The prepared films were annealed at 300, 400 and 500 °C for 30 min in vacuum. Cyclic voltammetry tests were firstly used to investigate the electrodeposition mechanism. The structural, morphological and composition properties of these films were investigated using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) with an energy dispersive X-ray spectrometer. The XRD results showed that the films exhibit polycrystalline tetragonal CuInS_2 phase with (112) orientation. According to the EDX results, the $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ ratios of the films were respectively 0.3, 0.6 and 1.12 for $[\text{Se}]/[\text{In}]$ starting ratios of 1, 1.66 and 2, respectively.

Keywords: CuInSe_2 , CuInGaSe_2 , Thin films, Photovoltaic cells, Electrodeposition.