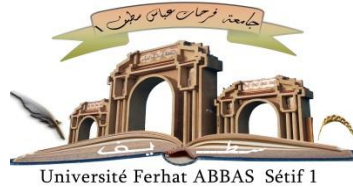


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS – SETIF 1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département d'Electronique

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Electronique

**Option : Caractérisation en
Electronique**

Par

BOUIMA Haithem

THÈME

**Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de
Cu(In,Ga)(Se,S)₂ destinées au Photovoltaïque**

Soutenue le 7/10/2019 devant le Jury:

FERHAT HAMIDA Abdelhak	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
ZEGADI Ameer	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
HASSAM Abdelouahab	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Co-directeur de thèse
BERRAH Smail	Professeur	Univ. Abderrahmane Mira Bejaia	Examineur
KHIEREDDINE Abdelkrim	Professeur	Univ. Abderrahmane Mira Bejaia	Examineur



Résumé

Résumé

Les cellules solaires à base de couches minces des composés $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ préparées par un dépôt sous vide ont atteint des rendements de conversion importants. Afin de réduire les coûts de production, d'autres techniques de dépôts sont envisagées. L'une d'elles, déjà utilisée à l'échelle industrielle, est l'électrodéposition.

Dans ce travail, on décrit la manière dont des couches minces de $\text{CuIn}(\text{Se,S})_2$ ont été synthétisés en utilisant un procédé d'électrodéposition en une étape à partir d'un bain d'électrolyte contenant les sels métalliques des constituants (Cu, In, Se et S). Les couches minces ont été déposés sur des substrats de verre revêtus d'oxyde d'étain dopé au fluor. La voltamétrie cyclique a été utilisée pour optimiser les paramètres électrochimiques de dépôt tels que le pH, les concentrations des sels, l'agent de complexation, et le potentiel de dépôt. Quelques couches minces ont subi un traitement de post-recuit dans une atmosphère sous vide à une pression de 10^{-6} mbar à la température de 300°C pendant une heure. Les techniques de caractérisation utilisées dans cette étude étaient la diffraction aux rayons X (DRX), la fluorescence aux rayons X (XRF), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM) et la spectroscopie d'absorption UV-Visible.

Les résultats de la caractérisation montrent que les films ont une bonne morphologie, une bonne structure cristalline, un coefficient d'absorption élevé proche du bord fondamental et une énergie de bande interdite de 1.44 eV. Ces propriétés conviennent aux applications de cellules solaires de haut rendement.

Mots clés : $\text{CuIn}(\text{Se,S})_2$; $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$; Cellules solaires; Electrodeposition; Couches minces; Voltamétrie cyclique.

Abstract

Title: Elaboration and characterization of Cu(In,Ga)(Se,S)₂ thin films intended for photovoltaic

Abstract

Solar cells based on thin films of Cu(In,Ga)(Se,S)₂ compounds prepared by vacuum deposition have attained significant conversion efficiencies. In order to reduce production costs, other deposition techniques are being considered. One of them, already used on an industrial scale, is the electrodeposition method.

In this work, we describe how CuIn(Se,S)₂ thin films were synthesized using a one-step electrodeposition process from a single electrolyte bath containing the metal salts of the constituents (Cu, In, Se and S). The thin films were deposited on glass substrates coated with fluorine doped tin oxide (FTO). Cyclic voltammetry was used to optimize the electrochemical deposition parameters such as pH, salt concentrations, complexing agent, and deposition potential. A few films have undergone post-annealing treatment in a vacuum atmosphere at a pressure of 10⁻⁶ mbar at the temperature of 300°C for one hour. Characterization techniques used in this study were X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), and UV-Visible absorption spectroscopy.

The characterization results show that the films have a good morphology, a good crystal structure, a high absorption coefficient close to the fundamental edge and a band gap energy of 1.44 eV. These properties are suitable for high efficiency solar cell applications.

Keywords: CuIn(Se,S)₂; Cu(In,Ga)Se₂; Solar cells; Thin films; Electrodeposition; Cyclic voltammetry.

العنوان: إعداد وتخصيص طبقات رقيقة من Cu(In,Ga)(Se,S)_2 مخصصة للخلايا الضوئية.

ملخص

حققت الخلايا الشمسية الرقيقة لمركبات Cu(In,Ga)(Se,S)_2 المحضرة بواسطة الترسيب بالفراغ كفاءة تحويل كبيرة. من أجل خفض تكاليف الإنتاج، يجري النظر في تقنيات للترسيب مختلفة. واحدة منهن، وهي حالياً تستخدم على نطاق صناعي، هو الترسيب الكهروكيميائي.

في هذا العمل، نوصف كيف تم تصنيع طبقات رقيقة من المركب CuIn(Se,S)_2 باستخدام تقنية الكهروكيميائية من خطوة واحدة في حمام موحد يحتوي على الأملاح المعدنية للمكونات (Cu، In، Se و S). رسبت الطبقات الرقيقة على ركائز زجاجية مطلية بأكسيد القصدير المقوى بالفلور (FTO). تم استخدام قياس التوتر الدوري (Cyclic voltammetry) لتحسين معلمات الترسيب الكهروكيميائية مثل الرقم الهيدروجيني (pH)، تركيزات الأملاح، عامل التركيب، وتوتر الترسيب. خضع عدد من الطبقات الرقيقة لعلاج التسخين في جو فراغ عند ضغط 10^{-6} mbar عند درجة حرارة 300°C لمدة ساعة واحدة. تقنيات التخصيص المستخدمة في هذه الدراسة كانت الأشعة السينية (XRD)، فليوريسونس بالأشعة السينية (XRF)، الفحص المجهر الإلكتروني (SEM)، الفحص المجهر القوة الذرية (AFM) والتحليل الطيفي الضوئي للامتصاص Visible-UV.

تظهر نتائج التخصيص أن للرقائق تشكل وهيكل بلوري جيدان، ومعامل امتصاص عالٍ بالقرب من الحافة الأساسية و طاقة فجوة شريط (Gap) تبلغ 1.44 eV. هذه الخصائص مناسبة لتطبيقات الخلايا الشمسية عالية الكفاءة.

كلمات مفتاحية: CuIn(Se,S)_2 ؛ Cu(In,Ga)Se_2 ؛ خلايا شمسية ؛ رقائق رقيقة ؛ الترسيب الكهروكيميائي؛ التوتر الدوري.

A ma chère mère, mon cher père.

A moi-même.

A mon frère et mes sœurs.

Haithem BOUIMA

Remerciements

Laboratoire d'accueil

Ce travail a été effectué au laboratoire de Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semiconducteurs (LCCNS), Département d'Electronique, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbes - Sétif 1.

Remerciements

Je remercie tout premièrement **Allah le tout puissant** pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné durant toutes ces longues années.

J'exprime mes remerciements en premier lieu à Monsieur **Ameur ZEGADI** Professeur à l'Université F.A. de Sétif 1, de m'avoir permis de mener à bout cette thèse. Je le remercie très sincèrement pour avoir dirigé mes travaux de thèse et suivi de près et d'une manière continue.

J'adresse aussi mes vifs remerciements à mon co-directeur de thèse Monsieur **Abdelouahab HASSAM** Professeur à l'Université F.A. de Sétif 1 pour l'aide et les conseils qu'il m'a apporté durant la réalisation de ce travail.

En cette occasion, je tiens à remercier chaleureusement le Professeur **Ahmed ZOUAOUI**, directeur du laboratoire de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, de sa gentillesse, sa patience et pour sa disponibilité ainsi de m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **Abdelhak FERHAT HAMIDA** Professeur à l'Université F.A. de Sétif 1, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je tiens aussi à remercier Messieurs **Smail BERRAH** et **Abdelkrim KHIREDINE** Professeurs à l'Université Abderrahmane Mira de Bejaia, qui ont accepté de faire partie du jury de cette thèse en qualité d'examineurs.

Mes remerciements vont aussi à toutes les personnes qui m'ont facilité mon travail. Ma pensée va aux staffs des laboratoires et de l'Unité de recherche "Matériaux Emergents" de l'Université F.A. de Sétif 1, ainsi qu'aux équipes de MEB et de DRX des centres UDCMA-CRTI et CDTA.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à l'ensemble de mes collègues de CRAAG qui ont fait de ces années une superbe expérience. Merci en particulier à Issam ABACHA, Maitre de recherche, pour m'avoir aidé tout au long de ce travail dans un esprit de confiance et d'amitié.

Finalement, je remercie sincèrement tout mon entourage, en particulier mes parents, pour leur éternel soutien et affection, qui m'ont permis d'en arriver jusque-là. Un immense merci à tous...

Liste des Figures

Figure	Titre	Page
Chapitre 1		
1-1	Evolution de la capacité installée d'énergie solaire photovoltaïque dans le monde de 2006 à 2018 [4].	11
1-2	Répartition du spectre d'émission du rayonnement solaire [5].	12
1-3	Principe de l'effet photovoltaïque.	14
1-4	Spectres d'absorption de matériaux destinés à la conversion photovoltaïque [9].	14
1-5	Les rendements en fonction de l'énergie du gap des matériaux photovoltaïques [10].	15
1-6	Production photovoltaïque mondiale à base de silicium [11].	16
1-7	Evolution des rendements des cellules de différentes technologies [16].	20
1-8	Cellule solaire à base de CIGS. (a) Schéma ; (b) Image MEB [18].	21
1-9	Structure Zinc-blende. Sphères bleues : Zinc ; Sphères vertes : Soufre.	23
1-10	Structures cristallographiques du CuInSe ₂ . (a) Sphalérite ; (b) Chalcopyrite ; (c) CuAu. Sphères noires : Cuivre ; Sphères rouges : Indium ; Sphères vertes : Sélénium.	24
1-11	Diagramme de phase pseudo-binaire de Cu ₂ Se et In ₂ Se ₃ [30-32].	25
1-12	Evolution des paramètres de maille a et c, et du rapport c/a en fonction du rapport Ga/(In+Ga) pour la solution solide Cu(In _{1-x} Ga _x)Se ₂ [30-32].	26
1-13	Diagramme d'évolution de la largeur de bande interdite et du paramètre de maille. Le polygone gris représente toutes les valeurs de bande interdites accessibles par formation de l'alliage quaternaire Cu(In _{1-x} Ga _x)(Se _{1-y} S _y) [35-36].	27
1-14	Flux de métaux et profil de température de substrat utilisés dans un procédé en trois étapes de synthèse du CIGS par co-évaporation [9].	28

Liste des Figures

Chapitre 2		
2-1	Contrôle de la réaction par transfert de charge ou transfert de masse.	40
2-2	Diagramme de composition de phases pour le composé CuInSe ₂ [9].	45

Chapitre 3		
3-1	Exemple d'un voltampérogramme [6].	56
3-2	Allure d'une courbe de chronoampérométrie [6].	57
3-3	Cellule à trois électrodes.	58
3-4	Bain aux ultrasons.	59
3-5	Four à recuit sous vide.	60
3-6	Photographie de l'XRF.	61
3-7	Photographies des Microscopes électroniques à balayage.	63
3-8	Schéma du phénomène de diffraction.	64
3-9	Photographie du diffractomètre aux rayons X.	65
3-10	Photographie du profilomètre optique.	66
3-11	Principaux paramètres de la mesure de rugosité.	67
3-12	Photographie du microscope à force atomique du Laboratoire CIMN de l'Université F.A. de Sétif 1.	68
3-13	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.	69
3-14	Photographie du spectrophotomètre UV-Vis.	69

Chapitre 4		
4-1	Voltamogramme de cuivre sur FTO/Verre.	75
4-2	Voltamogramme d'indium sur FTO/Verre.	76
4-3	Voltamogramme de sélénium sur FTO/Verre.	76

Liste des Figures

4-4	Voltamogramme de soufre sur FTO/Verre.	77
4-5	Voltamogramme du composé binaire Cu-S sur FTO/Verre.	78
4-6	Voltamogrammes enregistrés du composé quaternaire CuInSSe sur des substrats de verre revêtus de FTO à une vitesse de 20 mV/s.	79
4-7	Multi-Voltamogrammes enregistrés du composé quaternaire CuInSSe sur des substrats de verre revêtus de FTO à une vitesse de 20 mV/s.	79
4-8	Diffractogrammes de spécimens de couches minces de CuIn(S,Se) ₂ enregistrés avant et après le traitement thermique.	80
4-9	Diagrammes comparatifs de spectres XRF de couches minces électrodéposés de CuIn(Se,S) ₂ avant et après le traitement thermique.	82
4-10	Représentation sous forme de diagramme triangulaire des résultats XRF et EDX de couches minces de CuIn(Se,S) ₂ avant et après le traitement thermique.	82
4-11	Images MEB prises de la surface de films électrodéposés de CuIn(S,Se) ₂ . (a) tel que préparé ; (b) après le traitement thermique sous vide.	84
4-12	Images AFM de surface des films tels préparés (a et b) et après le traitement thermique (c et d).	85
4-13	Profil de surface d'un film de CuIn(Se,S) ₂ ayant subi un recuit thermique.	86
4-14	Spectre de transmission mesuré d'un film électrodéposé de CuIn(S,Se) ₂ sur des substrats de verre revêtus de FTO (après recuit).	87
4-15	Dépendance spectrale du coefficient d'absorption du film (après recuit).	87
4-16	Dépendance spectrale de $(\alpha h\nu)^2$ sur l'énergie des photons ($h\nu$).	88

Liste des Tableaux



Tableau	Titre	Page
Chapitre 1		
1-1	Paramètres de maille des ternaires chalcopyrites [30-32].	26
Chapitre 2		
2-1	Potentiels redox standards de différents éléments en solution aqueuse [8].	44
2-2	Valeurs des énergies libres de formation des composés [8].	44
2-3	Chemins réactionnels des structures cristallographiques [17].	50
Chapitre 3		
3-1	Préparation de la surface des substrats.	59
3-2	Composition de l'électrolyte de Cu, In, Se et S.	60
Chapitre 4		
4-1	Mesures XRF et EDX du contenu du poids atomique des constituants des couches minces de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ avant et après le traitement thermique.	83

Liste des Acronymes



PV	Photovoltaïque
CV	Voltamétrie cyclique
DRX	Diffraction aux rayons X
XRF	Fluorescence aux rayons X
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
AFM	Microscope à Force Atomique
FTO	Oxyde d'étain dopé au fluor - Fluor doped Tin Oxide
CIS	CuInSe ₂ .
CIGS	Cu(In,Ga)Se ₂ .
CISSe	CuIn(Se,S) ₂ .
PVD	Phase Vapor Deposition
CVD	Chemical Vapor Deposition
AM	Masse d' Air
a-Si	Silicium amorphe
x-Si	Silicium polycristallin
a-Si :H	Silicium amorphe hydrogéné
E_g	Energie de la bande interdite (Gap)
BC	Bande de Conduction
BV	Bande de Valence
FTO/Verre	Verre revêtu par une couche d'Oxyde d'étain dopé au fluor
Mo	Molybdène
ITO	Oxyde d'Etain dopé à l'Indium – Indium doped Tin Oxide
2D/3D	Bidimensionnel / 3 Dimensions
ECO	Potentiel à Circuit Ouvert
UV-Vis	Ultra-Violet - Visible
SEM	Scanning Electronic Microscope
ECS	Electrode au Calomel Saturé – Saturated Calomel Electrode (SCE)
ESH	Electrode Standard à Hydrogène – Standard Hydrogen Electrode (SHE)

SOMMAIRE



		Page
Résumé		<i>i</i>
Abstract		<i>ii</i>
ملخص		<i>iii</i>
Dédicaces		<i>iv</i>
Remerciements		<i>v</i>
Liste des Figures		<i>vi</i>
Liste des Tableaux		<i>ix</i>
Liste des acronymes		<i>x</i>
Sommaire		<i>xi</i>
Introduction Générale		1
	Références	6
Chapitre 1	La conversion PV à base des Composés Cu(In,Ga)(S,Se)₂	8
1.1	Introduction	10
1.2	Historique de l'énergie photovoltaïque	10
1.3	Spectre solaire	11
1.4	Effet photovoltaïque	13
1.5	Matériaux destinés à la conversion photovoltaïque	13
1.6	Les filières photovoltaïques	15
	1.6.1 Les filières à base de silicium cristallin	16
	1.6.1.1 Les cellules au silicium monocristallin	16
	1.6.1.2 Les cellules au silicium multicristallin	17
	1.6.1.3 Les cellules au silicium amorphe	17
	1.6.2 Les couches minces	18
	1.6.2.1 Les couches minces (CdTe) et (CIGS)	18
	1.6.2.2 Les couches minces organiques	19
	1.6.2.3 Les couches minces à base de matériaux III-V	19
1.7	Rendement des cellules photovoltaïque en laboratoire	20
1.8	Les cellules à base de CIGS	20
	1.8.1 Le Substrat	21

SOMMAIRE



	1.8.2	Couche absorbante de CIGS	22
	1.8.3	Couche tampon	22
	1.8.4	Couche fenêtre	22
1.9	Propriétés des composés $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$		23
	1.9.1	Les propriétés structurales	23
	1.9.2	Diagramme de phase pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$	25
	1.9.3	Les différents alliages dérivés du CuInSe_2	25
	1.9.4	Propriétés semiconductrices et ajustement de gap	27
1.10	Synthèse du matériau CIGS		28
	1.10.1	Procédés conventionnels de fabrication	28
		1.10.1.1 Co-évaporation	28
		1.10.1.2 La pulvérisation cathodique	29
		1.10.1.3 Sélénisation-Sulfuration de précurseurs métalliques	29
	1.10.2	Procédés de fabrication faible coût	29
		1.10.2.1 Electrodeposition	30
		1.10.2.2 Impression	30
1.11	Conclusion		31
	Références		32
Chapitre 2 Procédé électrochimique pour la synthèse de CIGS			35
2.1	Introduction		37
2.2	Rappels sur l'électrochimie		37
	2.2.1	Le potentiel de Nernst	37
	2.2.2	Caractéristique courant-tension	38
	2.2.3	Flux de matière et composition d'un dépôt mixte	40
	2.2.4	Correction de la chute ohmique	40
2.3	Mécanismes d'électrodeposition		41
	2.3.1	Le transfert de masse	41
	2.3.2	Le transfert de charge	42
	2.3.3	La cristallisation	42
2.4	L'électrodeposition de CuInSe_2 et $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ en une étape		43
	2.4.1	Considérations thermodynamiques	43
	2.4.2	Co-électrodeposition de CuInSe_2 en milieu aqueux	44
	2.4.3	Electrodeposition de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ en milieu aqueux	45
		2.4.3.1 Electrodeposition de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ en mode potentiostatique	45
		2.4.3.2 Electrodeposition de CuGaSe_2	46
		2.4.3.3 Electrodeposition de binaires de sélénium	46
		2.4.3.4 Electrodeposition par Potentiels pulsés	46

SOMMAIRE



	2.4.4	Electrodéposition dans d'autres solvants	46	
	2.4.5	Electrodéposition des précurseurs métalliques	47	
		2.4.5.1	Electrodéposition de couches élémentaires	48
		2.4.5.2	Co-électrodéposition de binaires Cu-In, In-Ga et Cu-Ga	48
2.5	Le recuit et la sélénisation		49	
	2.5.1	Modes d'insertion du chalcogène (Se ou S)	49	
	2.5.2	Formation de CuInSe ₂	50	
	2.5.3	Formation de CuGaSe ₂	50	
	2.5.4	Formation de Cu(In,Ga)Se ₂	51	
2.6	Conclusion		51	
	Références		52	
Chapitre 3			53	
Moyens de synthèse & Techniques d'analyse				
3.1	Introduction		55	
3.2	Techniques de synthèse et d'élaboration		55	
	3.2.1	Comportement électrochimique	55	
		3.2.1.1	Voltampérométrie	55
		3.2.1.2	Chronoampérométrie	56
	3.2.2	Caractéristiques du montage	57	
	3.2.3	Substrat et préparation de surface	58	
	3.2.4	Electrolytes étudiés	59	
	3.2.5	Recuit sous vide	60	
3.3	Techniques d'analyse		61	
	3.3.1	Spectrométrie de fluorescence aux rayons X (XRF)	61	
		3.3.1.1	Le principe de fonctionnement	61
		3.3.1.2	Conditions expérimentales	61
	3.3.2	Microscope électronique à balayage (MEB)	62	
		3.3.2.1	Le principe de fonctionnement	62
		3.3.2.2	Conditions expérimentales	62
	3.3.3	Diffraction aux rayons X (DRX)	63	
		3.3.3.1	Le principe de fonctionnement	63
		3.3.3.2	Conditions expérimentales	64
	3.3.4	Profilomètre optique	65	
		3.3.4.1	Le principe de fonctionnement	65
		3.3.4.2	Conditions expérimentales	66
	3.3.5	Microscopie à Force Atomique (AFM)	66	
		3.3.5.1	Le principe de fonctionnement	66
		3.3.5.2	Etude de la rugosité	67
		3.3.5.3	Conditions expérimentales	67

SOMMAIRE



	3.3.6	Spectroscopie d'absorption UV-visible	68	
		3.3.6.1	Le principe de fonctionnement	68
		3.3.6.2	Conditions expérimentales	68
		3.3.6.3	Estimation de la valeur de la bande interdite	69
3.4	Conclusion		70	
	Références		71	
Chapitre 4 Synthèse & Caractérisation du Composé CISSe			73	
4.1	Introduction		74	
4.2	Analyse électrochimique		75	
	4.2.1	Le cuivre	75	
	4.2.2	L'indium	75	
	4.2.3	Le sélénium	76	
	4.2.4	Le soufre	77	
	4.2.5	Etude électrochimique de binaires	77	
	4.2.6	Etude électrochimique du composé Cu-In-Se-S	78	
	4.2.7	Préparation de couches minces de CISSe	80	
4.3	Caractérisation des couches minces de CISSe		80	
	4.3.1	Analyse DRX	80	
	4.3.2	Mesure de la composition	81	
		4.3.2.1	Analyses XRF	81
		4.3.2.2	Analyses EDX	83
	4.3.3	Analyse de la morphologie	84	
		4.3.3.1	MEB	84
		4.3.3.2	AFM	85
	4.3.4	Analyse optique	86	
		4.3.4.1	Mesure de l'épaisseur	86
		4.3.4.2	Absorption UV-visible	86
4.4	Conclusion		89	
	Références		90	
Conclusion Générale			92	
Annexes			95	
	Annexe A	Production Scientifique	96	
	Annexe B	Article	98	

Introduction Générale



Il existe actuellement une motivation incessante à minimiser l'exploitation des ressources fossiles tels que le pétrole et le carbone, tout en encourageant l'utilisation des sources énergétiques renouvelables, plus particulièrement l'énergie solaire en raison de sa propreté vis-à-vis l'environnement et de sa capacité à se renouveler. Pour cette raison, l'industrie actuelle tente d'utiliser les systèmes photovoltaïques dans le cadre d'une utilisation publique en privilégiant des cellules solaires d'un coût extrêmement faible, qui sont encore relativement onéreuses.

L'électricité solaire, également connue sous le nom de photovoltaïque (PV), a montré depuis les années 1970 que l'être humain pouvait obtenir une part substantielle de son énergie électrique sans brûler de combustibles fossiles (charbon, pétrole ou gaz naturel) ni créer de réactions nucléaires de pollution. Le photovoltaïque nous aide à éviter la plupart des menaces associées à nos techniques actuelles de production d'électricité et présente de nombreux autres avantages. Le photovoltaïque a prouvé qu'il pouvait générer de l'électricité pour l'humain dans une large gamme d'applications, d'échelles, de climats et de lieux géographiques. Le photovoltaïque peut également fournir de l'électricité aux stations émettrices éloignées situées en montagne, ce qui permet une meilleure communication sans créer de route pour acheminer du carburant diesel à son générateur.

Le photovoltaïque est la technologie qui génère du courant électrique continu (CC) mesuré à partir de semiconducteurs quand ils sont éclairés par des photons. Tant que la cellule solaire est éclairée, elle génère de l'énergie électrique. Lorsque la lumière s'arrête, l'électricité cesse. Les cellules solaires n'ont jamais besoin d'être rechargées comme une batterie. Certains sont en fonctionnement extérieur continu sur Terre ou dans l'espace depuis plus de 30 ans.

Quel est le principe de base physique du fonctionnement PV ? Les cellules solaires sont constituées de matériaux appelés semiconducteurs, composés d'électrons faiblement liés occupant une bande d'énergie appelée bande de valence. Lorsque l'énergie dépassant un certain seuil, appelée énergie de bande interdite, est appliquée à un électron de valence, les liaisons sont rompues et l'électron est quelque peu libre de se déplacer dans une nouvelle bande d'énergie appelée bande de conduction où il peut conduire l'électricité à travers le matériau. Ainsi, les électrons libres dans la bande de conduction sont séparés de la bande de valence par

la bande interdite. Cette énergie nécessaire à la libération de l'électron peut être fournie par les photons, qui sont des particules de lumière.

La jonction $P-N$ est au cœur de toute cellule solaire. La modélisation et la compréhension sont grandement simplifiées grâce au concept de jonction $P-N$. Cette jonction $P-N$ résulte du dopage qui produit des contacts sélectifs en bandes de conduction ou en bandes de valence, l'un devenant la face N , l'autre la face P .

Le silicium (Si), l'un des matériaux les plus abondants dans la croûte terrestre, est le semiconducteur utilisé sous forme cristalline (c-Si) dans 80% ou plus des applications photovoltaïques actuelles. Étonnamment, les autres semiconducteurs sont mieux adaptés pour absorber le spectre solaire. Ces autres matériaux commencent à envahir le marché mondial. Certains sont appelés semiconducteurs à couches minces, parmi lesquels le silicium amorphe (a-Si), le diséléniure de cuivre indium gallium ($\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ou CIGS) et le tellure de cadmium (CdTe) retiennent l'essentiel de l'attention [1].

Les cellules solaires à couches minces $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$ peuvent être à l'origine du développement des cellules solaires à couches minces CIGS dans un processus étape par étape dans lequel Cu_xS est un composé instable dans le temps [2]. Afin d'améliorer la stabilité du composé, l'indium est ajouté à celui-ci pour former une forte liaison covalente qui se transforme en CuInS_2 . Le CuInSe_2 (CIS), le CuGaSe_2 (CGS) et le CuAlSe_2 (CAS) sont des composés systémiques du CuInS_2 . Les modèles théoriques révèlent que les matériaux absorbants à bande interdite de 1.55 eV sont optimaux pour capturer le spectre solaire maximal [3-4]. Dans cette conjoncture, CuInS_2 est un matériau approprié ayant une bande interdite $E_g = 1.55$ eV mais ses performances sont inférieures à celles de CuInSe_2 . La bande interdite de CuInSe_2 est de 1.01 eV. Par conséquent, il faut augmenter la bande interdite en y ajoutant Ga ou Al. Ainsi, les cellules solaires à couche mince du CIGS occupent maintenant la place principale du marché en tant que nouvelle génération de systèmes photovoltaïques. Les composés quaternaires à base de CuInSe_2 comme $\text{CuIn}(\text{Se,S})_2$, $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$ et $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ suscitent un grand intérêt pour les recherches récentes en optoélectronique et en photovoltaïque [1-5].

Les composés chalcopyrites de cuivre, indium, séléniure et soufre $\text{CuIn}(\text{Se,S})_2$, dénotés CISSE, sont des matériaux très absorbants ($\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ auprès du bord fondamental) et qui peuvent être utilisés dans la fabrication de cellules solaires en couches minces. Leur bande

interdite directe, qui se situe dans la plage de 1.0 à 1.67 eV, est proche de la valeur optimale pour couvrir le spectre solaire [6-10].

Une tâche difficile à résoudre lors de la synthèse de ces alliages ternaires et quaternaires consiste à trouver des moyens de contrôler leur composition, leur phase et leur structure en raison des divers paramètres intervenant dans la préparation. Plusieurs techniques ont été explorées pour préparer des films minces de diverses structures (Cu, In, S, et Se) visant à optimiser leur composition, leur épaisseur ainsi que leurs conditions de déposition. Parmi ces techniques : le bain chimique [7], l'évaporation sous vide [11], le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [12], le dépôt électrochimique en couches atomiques (ALD) [13], le sol-gel [14], le revêtement à flux [15], la pyrolyse par pulvérisation chimique [16] et l'électrodéposition [16-19]. Cette dernière méthode a l'avantage d'être moins chère, pas besoin de matières premières de haute pureté, donne un rendement élevé et produit moins de résidus polluants. De plus, le matériel utilisé est simple et permet de déposer des couches sur des substrats de grandes surfaces avec une certaine souplesse dans le contrôle de l'épaisseur du film.

Dans ce travail, des couches minces sont synthétisées sur des substrats en verre revêtus d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) utilisant la méthode d'électrodéposition en une seule étape. Des études électrochimiques utilisant la voltamétrie cyclique des constituants, des binaires ainsi que des quaternaires de CISSe sont établies afin de déterminer les conditions optimales de dépôt. Pour améliorer la structure et les phases de la cristallinité des films, celles-ci ont été soumises à un traitement thermique. Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées pour évaluer les propriétés des films.

La thèse comprend quatre chapitres :

- ✚ **Le premier Chapitre** revoit l'état de l'art sur la conversion photovoltaïque avec un focus sur les cellules à base des matériaux de Cu(In,Ga)Se_2 en particulier. On donne une description des différentes couches constituant la cellule. Les propriétés structurales et semi-conductrices du CIGS sont détaillées, et les principales voies de synthèse sont présentées.
- ✚ **Le deuxième chapitre** présente une étude des principes de base de l'électrochimie et le principe de l'électrodéposition. Une description plus particulière des méthodes par électrodéposition des alliages Cu-In-Se-S est aussi présentée.

- ✚ **Le troisième chapitre** on présente les différents outils analytiques, dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation utilisés lors des différentes étapes de ce travail.
- ✚ **Le quatrième chapitre** aborde l'électrodéposition et la caractérisation des couches minces de $\text{CuIn}(\text{Se,S})_2$. Tout d'abord, Une étude voltampérométrique est réalisée dans le but d'identifier les mécanismes de dépôt. L'effet de recuit dans une atmosphère contrôlée sur la structure, la composition et la morphologie des couches minces est analysé. On présente les résultats d'analyse des échantillons ainsi élaborés issues de plusieurs techniques de caractérisation.

Enfin, on termine cette thèse par une conclusion générale sur les travaux ainsi réalisés et on donne notre avis sur les possibles perspectives.

Références

- [1] A. Luque, S. Hegedus (Eds.), Handbook of photovoltaic science and engineering, Wiley, Chichester, (2003).
- [2] D.C. Reynolds, G. Leies, L.L. Antes, R.E. Marburger, Phys. Rev. 96 (1954) p. 533.
- [3] G. J. Conibeer, A. Willoughby (Ed.), Solar cell materials developing technologies, Wiley, Chichester, (2014).
- [4] S.R. Kodigala, Thin films and nanostructures Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ based thin film solar cells, Vol. 35, Academic Press, Amsterdam, (2010).
- [5] M.A. Green, Y. Hishikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, A.W.Y. Ho-Baillie, Solar cell efficiency tables (Version 53), Prog. Photovolt. Res. Appl. 27 (2019) p. 3.
- [6] C.R. Kim, S.Y. Han, C.H. Chang, T.J. Lee, S.O. Ryu, Curr. Appl. Phys. 10 (2010) p. S383.
- [7] P.P. Hankare, K.C. Rathod, P.A. Chate, A.V. Jadhav, I.S. Mulla, J. All. Comp. 500 (2010) p. 78.
- [8] S. Merdes, D. Abou-Ras, R. Mainz, R. Klenk, M.Ch. Lux-Steiner, A. Meeder, H.W. Schock, J. Klaer, Prog. Photovolt. Res. Appl. 21 (2013) p. 88.
- [9] S. Lugo, Y. Sánchez, M. Neuschitzer, H. Xie, C. Insignares-Cuello, V. Izquierdo-Roca, Y. Peña, E. Saucedo, Thin Sol. Films 582 (2015) p. 74.
- [10] M.H. Amerioun, M.E. Ghazi, M. Izadifard, B. Bahramian, Eur. Phys. J. Plus 131 (2016) p. 113.
- [11] J. Lontchi, B. Khalfallah, M. Abaab, Int. J. Renew. Ener. Res. 6 (2016) p. 520.
- [12] A.H. Cheshme Khavar, A.R. Mahjoub, N. Taghavinia, Sol. Ener. 157 (2017) p. 581.
- [13] N. Schneider, M. Bouttemy, P. Genevée, D. Lincot, F. Donsanti, Nanotechnol. 26 (2015) no. 054001.
- [14] Y. Bourlier, O.C. Robbe, C. Lethien, P. Roussel, A. Pastre, M. Zegaoui, N. Rolland, M. Bouazaoui, R. Bernard, Mat. Res. Bull. 70 (2015) p.137.

- [15] M. Kurihara, F. Hayashi, K. Shimizu, H. Wagata, T. Hirano, Y. Nakajima, H. Nishikiori, S. Oishi, K. Domen, K. Teshima, *Cryst. Eng. Comm.* 18 (2016) p.3612.
- [16] T. Logu, K. Sankarasubramanian, P. Soundarrajan, J. Archana, Y. Hayakawa, K. Sethuraman, *J. Analyt. Appl. Pyrol.* 122 (2016) p.230.
- [17] L. Li, G. Gao, Q. Li, Y. Ma, J. You, C. Liu, H. Wang, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) p.2108.
- [18] A. Burgos, R.S. Schrebler, H. Gomez, F.A. Catano, R.E. Marotti, E.A. Dalchiale, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) p.10543.
- [19] R. Guan, L. Cao, Q. Sun, Y. Cao, *J. Nanomater.* (2015), doi.org/10.1155/2015/678929, Article ID 678929, 8 pages.

Chapitre 1



La Conversion PV à base
des Composés $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{Se},\text{S})_2$

La conversion PV à base des composés $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$



1. Introduction	10
2. Historique de l'énergie photovoltaïque	10
3. Spectre solaire	11
4. Effet photovoltaïque	13
5. Matériaux destinés à la conversion photovoltaïque	13
6. Les filières photovoltaïques	15
7. Rendement des cellules photovoltaïques en laboratoire	20
8. Les cellules à base de CIGS	20
9. Propriétés des composés $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$	23
10. Synthèse du matériau CIGS	28
11. Conclusion	31

1. Introduction

Le présent chapitre est une introduction qui permet de montrer le cadre physique de ce travail de thèse dédié à l'élaboration et caractérisation des couches minces semiconductrices destinées au photovoltaïque. Dans un premier temps, nous y abordons le principe de l'effet photovoltaïque, les paramètres caractéristiques des absorbeurs ainsi que les différentes technologies envisagées pour l'obtention de cellules photovoltaïques performantes. Ensuite, nous décrivons l'architecture d'une cellule solaire en couches minces de type CIGS et les caractéristiques structurales et optoélectroniques du matériau absorbeur. Enfin, Nous évoquerons les procédés conventionnels de synthèse et les techniques de fabrication faible-coût.

2. Historique de l'énergie photovoltaïque

L'énergie photovoltaïque provient de la conversion de la lumière du soleil en électricité. Cette conversion de produit au sein de matériaux semiconducteurs, qui ont comme propriété de libérer leurs porteurs de charge sous l'influence d'une excitation extérieure.

La conversion de lumière en électricité, appelée l'effet photoélectrique, a été découverte en 1839 par Alexandre Edmond Becquerel et son père Henri Becquerel, lauréat du prix Nobel de physique en 1903 [1]. En 1883, Charles Fritts met au point la première cellule fonctionnelle. Elle est à base de sélénium et d'or. Elle présente un rendement d'environ 1 % [2].

Le mot photovoltaïque trouve ses racines dans le mot grec "*photos*" qui signifie *photon* et dans "*Volta*" nom du physicien italien qui découvrit la pile électrique en 1800. En 1875, Werner Von Siemens expose devant l'Académie des Sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semiconducteurs. Mais jusqu'à la seconde guerre mondiale, cette découverte reste comme une curiosité scientifique dans les laboratoires.

En 1954, Gerald Pearson, Daryl Chapin et Calvin Fuller créent la première cellule photovoltaïque (PV) à base de silicium avec un rendement intéressant de 6 % [3]. Quelques années plus tard, commence la conquête spatiale. C'est cette dernière qui permettra enfin le développement de l'énergie PV. En effet, les panneaux solaires dans l'espace, autonomes et constamment sous éclairage étaient une source d'énergie toute indiquée pour alimenter des satellites. En 1958, une cellule avec un rendement de 9% est mise au point et les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace. D'autre part, suite à la crise économique des années 1970, la flambée des prix du pétrole en 1973 et les accidents des

installations nucléaires : Three Mile Island (USA 1979), Tchernobyl (URSS 1986) et plus récemment la catastrophe nucléaire de Fukushima (Japon 2011), ce qui renforce l'intérêt du grand public envers les énergies renouvelables.

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

La figure 1-1 illustre l'évolution de la capacité installée d'énergie solaire photovoltaïque dans le monde de 2006 à 2018 [4]. On peut constater que la capacité en énergie solaire photovoltaïque a grandi durant la période en question, passant de moins de dix gigawatts en 2007 à plus de 500 gigawatts en 2018.

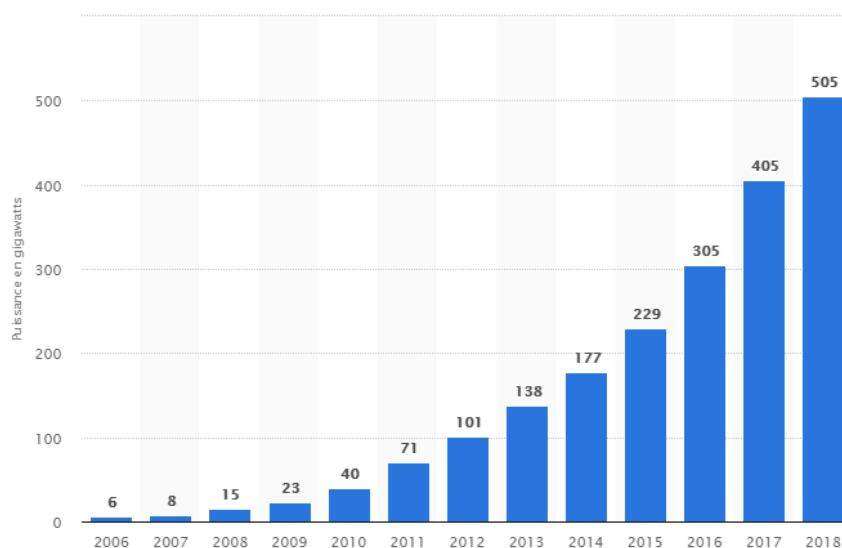


Figure 1-1: *Evolution de la capacité installée d'énergie solaire photovoltaïque dans le monde de 2006 à 2018 [4].*

3. Spectre solaire

En général, les cellules solaires sont produites pour être exposées à la lumière de soleil. L'optimisation de l'efficacité de la conversion de cette cellule photovoltaïque se base alors sur le spectre solaire. Le rayonnement solaire a un spectre continu composé de toute une gamme de longueurs d'onde (lumière blanche). Ce rayonnement émis correspond à celui d'un corps noir à 6000 K [5], la figure 1-2(a).

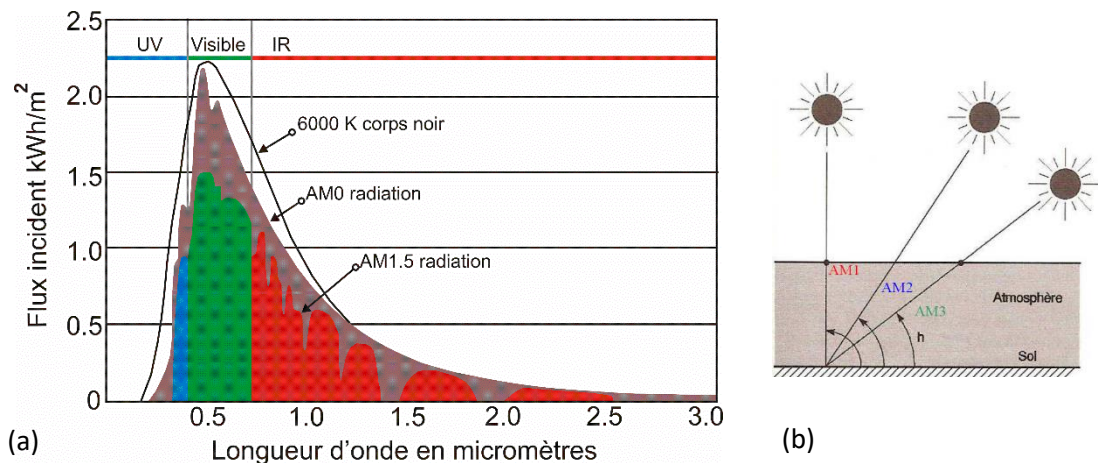


Figure 1-2 : *Répartition du spectre d'émission du rayonnement solaire* [5].

En traversant les couches de l'atmosphère, la lumière sera affectée, le flux énergétique incident sur la surface de la terre sera moins élevé (varie de 0 à 1000 W/m^2) et le spectre n'est plus continu. Ces modifications du spectre sont dues à : la diffusion, la réflexion et l'absorption par les particules présentes dans l'atmosphère (ozone, oxygène, eau, etc.). Le rayon lumineux est alors variable (dépend de la position géographique, de l'altitude et des conditions climatiques) et n'est pas homogène sur toute la surface de la terre. Pour tenir compte de ces différences, un coefficient appelé "Air Masse" (AM) a été introduit dont l'expression [6]:

$$AM = \frac{1}{\cos \theta} \quad (1-1)$$

où θ est l'angle entre la position du soleil et l'horizon.

Le spectre solaire AM0 correspond à une masse d'air nulle pour un rayonnement arrivant au-dessus de la couche atmosphérique à incidence normale, AM1 pour un soleil à l'aplomb et AM1.5 pour un rayonnement solaire arrivant à 48° sur la surface de la terre, la figure 1-2(b). AM1.5 est la masse d'air standard utilisée pour tester les cellules solaires terrestres ; elle correspond à un éclairement de 1000 W/m^2 . Le rayonnement solaire est constitué de photons dont la longueur d'onde s'étend de l'ultraviolet ($0.1 < \lambda < 0.4 \mu\text{m}$) à l'infrarouge lointain ($0.75 < \lambda < 5 \mu\text{m}$). Lorsqu'un photon est absorbé, il éjecte un électron d'un niveau d'énergie inférieur, vers un niveau d'énergie plus élevé, créant ainsi une paire électron-trou, de même énergie électrique.

4. Effet photovoltaïque

Le principe de fonctionnement des cellules solaires repose sur l'interaction lumière-matière dans les semiconducteurs [6-7]. En effet, lorsqu'un matériau semiconducteur est exposé à la lumière, les photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite sont absorbés créant ainsi des paires électron-trou par le passage des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction.

Le rôle principal d'une cellule photovoltaïque est de réduire ces recombinaisons et donc de forcer les électrons et les trous à se diriger chacun vers une face opposée du matériau. Ainsi, il apparaîtra une différence de potentiels, donnant lieu à un photocourant. L'une des solutions couramment utilisées, pour extraire sélectivement les électrons et les trous est de créer un champ électrique permanent dans le matériau au moyen d'une jonction entre une couche de semiconducteur dopée P et une autre couche dopée N (jonction PN).

La mise en contact d'un semiconducteur dopé P et d'un semiconducteur dopé N fait apparaître un phénomène de diffusion dans la jonction [8]. Les électrons majoritaires dans la couche N diffusent vers le côté P et les trous majoritaires dans la couche P diffusent vers le côté N . A la jonction, les porteurs de charge (électrons et trous) se recombinent créant une zone dépourvue de porteurs mobiles, appelée zone de charge d'espace (ZCE). Il apparaît alors une différence de potentiels et donc un champ électrique orienté de la région N vers P .

Lorsqu'on éclaire la jonction, des paires électron-trou sont ensuite créées par le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Le champ électrique interne créé dans la ZCE va séparer spatialement les porteurs photogénérés : les électrons sont dirigés vers la couche N et les trous vers la couche P créant ainsi un courant électrique continu entre les électrodes métalliques déposés de part et d'autre de la structure comme montré dans la figure 1-3.

5. Matériaux destinés à la conversion photovoltaïque

Les performances des cellules solaires dépendent essentiellement au choix du matériau absorbant. Le matériau devrait être un semiconducteur à bande interdite directe avec un coefficient d'absorption élevé. La figure 1-4 présente le coefficient d'absorption de différents semiconducteurs en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) [9].

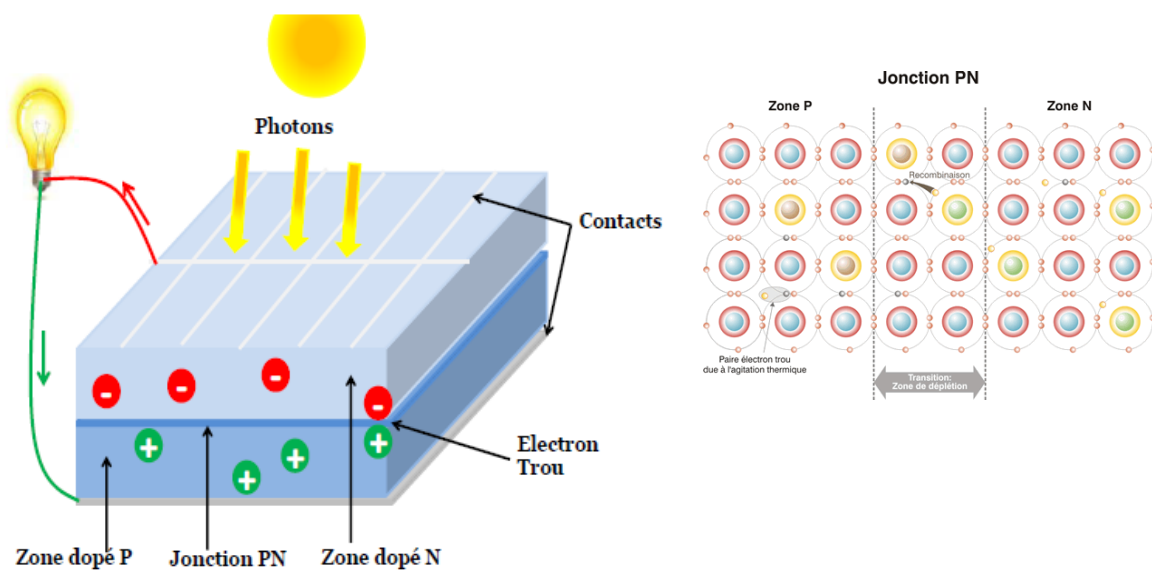


Figure 1-3 : *Principe de l'effet photovoltaïque.*

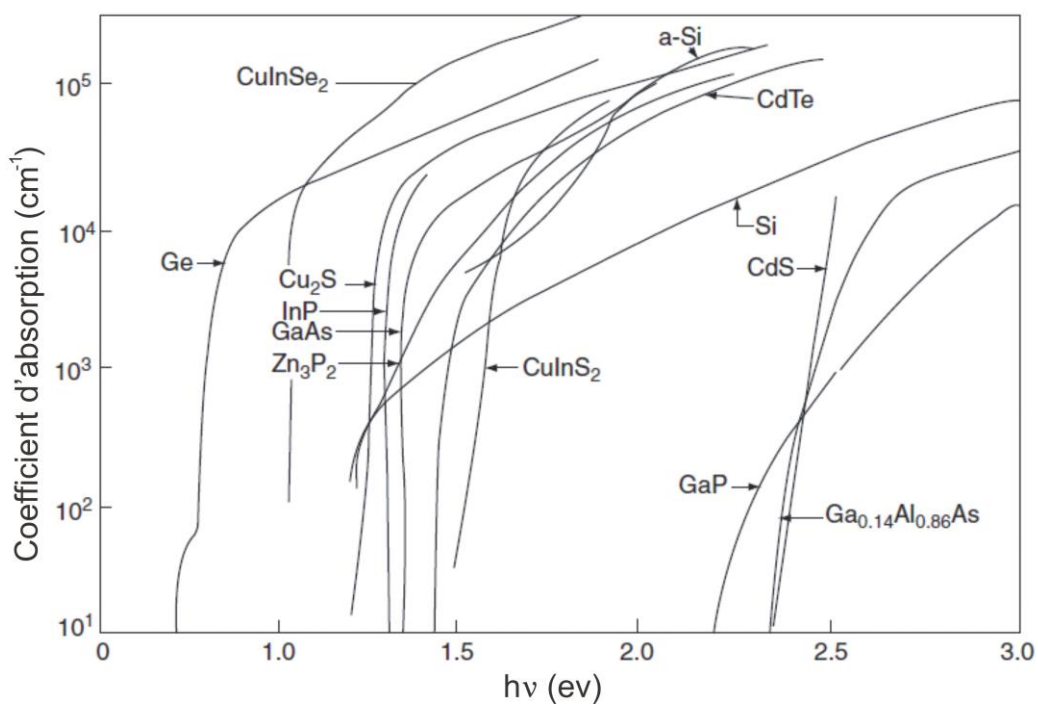


Figure 1-4 : *Spectres d'absorption de matériaux destinés à la conversion photovoltaïque [9].*

Les valeurs de bande interdite des matériaux absorbant sont comprises entre 1.04 eV pour CuInSe₂ et 2 eV pour le silicium sous forme amorphe hydrogéné (a-Si:H). Le front d'absorption du silicium polycristallin (x-Si), de gap indirect, s'avère moins prononcé que ceux du CuInSe₂

et autres semiconducteurs de gap direct, avec en comparaison une évolution progressive du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du rayonnement incident. Les semiconducteurs à large bande interdite (> 2 eV) sont utilisés comme matériaux de fenêtre dans les cellules solaires à hétérojonction.

6. Les filières photovoltaïques

Le rayonnement solaire contient des lumières de différentes longueurs d'onde : rayons ultraviolets, infrarouges et visibles. Une partie du spectre solaire, qui dépend de la valeur du gap E_g du semiconducteur, est absorbée et participe à la création de paires "électron-trou". Dans un semiconducteur, le photon d'énergie adéquate pourra promouvoir un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Cette transition génère deux types de porteurs, les électrons de conduction, et des trous. Ces paires d'électron-trou d'énergie E_g pourront servir à générer un courant avant leur recombinaison. Le paramètre prédominant dans le choix d'un semiconducteur pour la conversion photovoltaïque est donc la largeur de sa bande interdite E_g . Bien entendu, d'autres paramètres vont intervenir dans ce choix. Sur la figure 1-5, nous montrons à titre d'illustration le rendement en fonction de l'énergie de gap de quelques matériaux semiconducteurs [10].

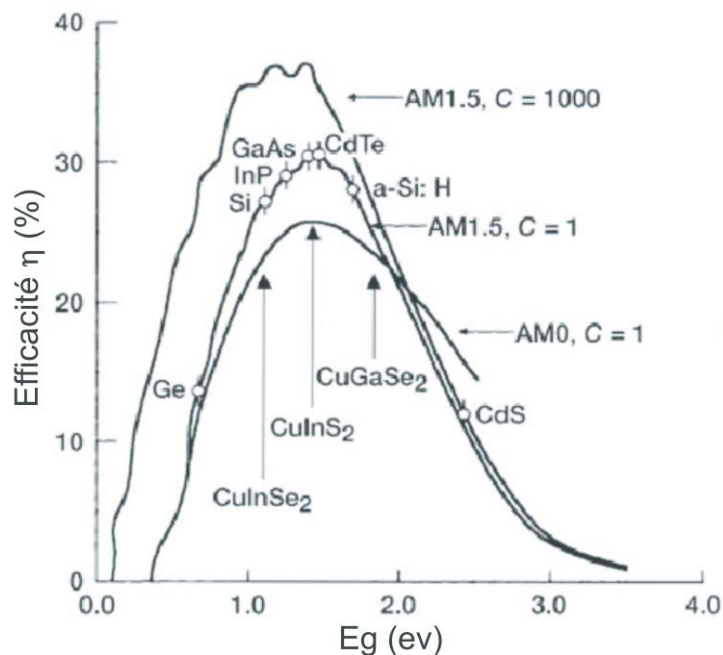


Figure 1-5 : Les rendements en fonction de l'énergie du gap des matériaux photovoltaïques [10].

6.1. Les filières à base de silicium cristallin

Le silicium est actuellement, et de loin, le matériau le plus utilisé pour la fabrication des cellules solaires [4,11]. Près de 93 % de la production mondiale des panneaux solaires est à base de silicium. Le silicium présente principalement deux avantages :

- Son abondance. Il est le deuxième élément le plus abondant sur notre planète après l'oxygène, autant dire qu'il est quasiment inépuisable.
- Technologie mature. Les technologies mises en œuvre sont en effet, depuis plusieurs dizaines d'années déjà, bien maîtrisées.

La répartition des différentes technologies de cellules solaires photovoltaïques à base de silicium est représentée sur la figure 1-6 [11]. On distingue donc trois familles dans la filière de silicium : les cellules monocristallines, les cellules multicristallines, et les cellules amorphes.

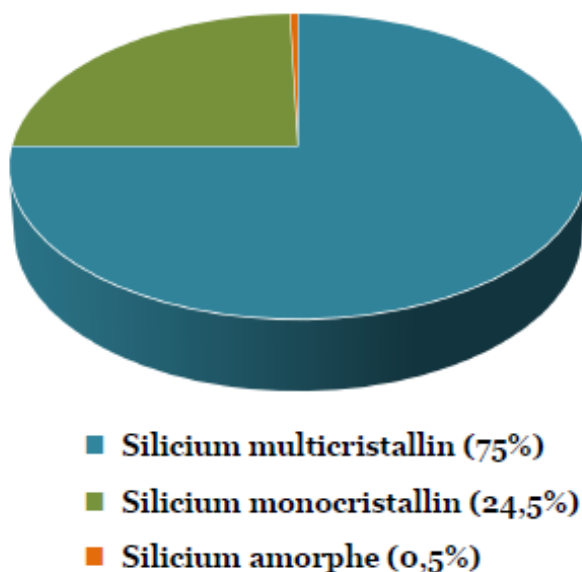


Figure 1-6 : *Production photovoltaïque mondiale à base de silicium [11].*

6.1.1. Les cellules au silicium monocristallin

Le silicium monocristallin (mono-Si), est un matériau composé d'un seul cristal parfaitement homogène. Les cellules solaires issues de ce silicium ont une couleur caractéristique qui est généralement gris-noir métallique.

Les avantages de cette technologie sont : une production des panneaux solaires presque optimale. Les cellules monocristallines offrent les meilleurs rendements (16 à 27 %) [12]. Les panneaux solaires à base de silicium monocristallin présentent une bonne durée de vie (30 ans [13]).

Les inconvénients sont : un coût de production élevé, les panneaux sont donc chers à la vente, un rendement plus faible sous un faible éclaircissement et une baisse du rendement quand la température augmente ; par conséquent une production faible dans les régions chaudes.

6.1.2. Les cellules au silicium multicristallin

Contrairement au silicium monocristallin, le silicium multicristallin (mc-Si) est composé de plusieurs domaines cristallines de tailles variées et orientés de manière aléatoire dans le matériau. Les cellules solaires multicristallines ont donc un aspect non uniforme et sont de couleur bleue.

Cette technologie a comme avantages : un coût de production moins élevé que pour les cellules monocristallines. Les panneaux ont également une bonne durée de vie. Le rendement est correct même par temps nuageux. Son principal inconvénient est justement son rendement de conversion qui est légèrement inférieur à celui des cellules mono-Si. Il est compris entre 14 et 22.3% [12].

6.1.3. Les cellules au silicium amorphe

Les cellules solaires au silicium amorphe (a-Si) sont obtenues à partir d'un dépôt de silicium. Ce dernier peut être déposé sur différents substrats comme du plastique, du verre ou encore sur du métal. Les cellules solaires présentent une couleur grise.

Elles ont comme avantage un procédé de fabrication moins coûteux car il est réalisé à basse température et utilise moins de matériau que le silicium cristallin. En effet a-Si possède un coefficient d'absorption beaucoup plus élevé que le silicium cristallin. C'est ce qui permet d'avoir des cellules avec des couches de l'ordre du micron d'épaisseur et qui permet de réduire significativement les coûts de production [14]. C'est une technologie très utilisée pour alimenter des petits objets du quotidien comme des calculatrices ou des montres solaires. Elles ont aussi

l'avantage de fonctionner à faible luminosité et peuvent donc produire du courant même à l'intérieur d'une habitation.

Elles présentent comme inconvénient un rendement de conversion faible (environ 13%) par rapport aux autres technologies et une faible durée de vie des panneaux solaires.

6.2. Les couches minces

Comme son nom l'indique, cette filière se base sur l'utilisation des couches minces dont les épaisseurs sont de l'ordre de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres. Cela est permis par une absorption bien plus importante dans ces matériaux si on les compare au silicium. Cette diminution des épaisseurs présente plusieurs avantages. Elle permet, tout d'abord, de réduire considérablement la quantité de matières premières utilisées, et aussi d'ouvrir de nouvelles applications. On peut classer cette filière en trois catégories : les couches minces inorganiques, les couches minces organiques et les couches minces à base de matériaux III-V.

6.2.1. Les couches minces (CdTe) et (CIGS)

Les principaux matériaux utilisés pour cette catégorie de couches minces sont : le tellure de cadmium (CdTe), le CIGS (Cuivre Indium Gallium Sélénium) et le silicium amorphe (a-Si). Ces cellules en couches minces représentaient en 2016 environ 5% de la production photovoltaïque [11].

Les cellules à base de CdTe sont en plein développement et elles occupent, depuis 2009, une part importante du marché des cellules en couches minces avec des rendements qui atteignent les 21% pour une cellule et 18.6% pour un module photovoltaïque [12]. Les inconvénients majeurs de cette technologie sont la toxicité du cadmium et la rareté du tellure.

Les cellules à base de CIGS sont généralement sous forme d'une hétérojonction de type $\text{CIGS}(P)/\text{CdS}(N)/\text{ZnO}(N)$ dans les dispositifs à plus haut rendement. Les rendements records obtenus avec cette technologie sont de l'ordre de 22.9% pour une cellule, 17.5% pour un module et environ 13.5% pour les modules industriels [12].

Les cellules à base de : a-Si ont comme avantage de fonctionner avec un éclairage faible, comme à l'intérieur d'une maison mais affichent un rendement assez faible par rapport

aux autres. Les rendements records obtenus sont 13.6% pour une cellule et 10.5% pour un module [12].

L'un des principaux avantages de ces cellules en couches minces est l'utilisation de substrats légers et flexibles. Cela ouvre de nouvelles applications, notamment dans le domaine de l'habitat, comme par exemple le placement de cellules photovoltaïques sur de grandes toiles à coller sur les murs où les toitures, pour générer de l'électricité.

6.2.2. Les couches minces organiques

Les cellules photovoltaïques organiques sont constituées d'une ou plusieurs couches minces de semiconducteurs organiques. Ces cellules sont encore au stade du laboratoire et présentent déjà de nombreux avantages notoires : une réduction drastique des coûts de fabrication, un faible impact environnemental et une grande flexibilité d'utilisation. Leur développement à grande échelle est aujourd'hui freiné par la faible durée de vie des cellules et les faibles rendements qui les rendent difficilement compétitives avec les autres technologies. Les rendements maximaux actuels sont de l'ordre de 12% pour une cellule et environ 9% pour les modules [12]. Les applications visées sont principalement des usages couvrant de grandes surfaces sur substrats flexibles et également des usages comme l'électronique grand public, le transport, les panneaux publicitaires et dans le bâtiment.

Un autre domaine de recherche sur le solaire, plus récent, concerne les cellules photovoltaïques à base de pérovskites. Il s'agit d'un type de cellule photovoltaïque qui comprend un élément chimique ayant une structure de pérovskite, le plus souvent un hybride organique-inorganique de plomb ou un halogénure d'étain, dans sa couche active. C'est une nouvelle technologie pleine de promesses, mais elle se heurte également à des verrous très importants, comme leur mauvaise résistance à l'eau. Actuellement le rendement record obtenu en laboratoire est de 20.9 % [12,15].

6.2.3. Les couches minces à base de matériaux III-V

A côté de toutes ces filières, on trouve aussi celle des matériaux III-V, très performante. Les semiconducteurs III-V sont des matériaux composés d'un ou plusieurs éléments de la colonne III et de la colonne V du tableau périodique de Mendeleïev, tels que l'arséniure de gallium, arséniure d'indium, nitrure de gallium, antimoniure de gallium ou des alliages ternaires

tels que $In_xGa_{(1-x)}As$. Ils présentent généralement une haute mobilité électronique et une bande interdite directe. Après le Silicium, ce sont les deuxièmes matériaux semiconducteurs les plus utilisés dans l'industrie des semiconducteurs. Le rendement maximal des cellules multi-jonctions à base de III-V approchent les 46% de rendement sous concentration [12].

7. Rendement des cellules photovoltaïque en laboratoire

La recherche sur des cellules photovoltaïques plus performantes avec des rendements de plus en plus élevés se développe [12,16]. La figure 1-7 représente l'évolution au cours du temps des rendements des cellules de différentes technologies [16]. Le classement des rendements montre que les cellules multi-jonctions et simple-jonction ont les rendements les plus élevés suivi des Cellules à base de silicium cristallin, des cellules en couches minces et des cellules émergentes. Parmi les technologies les plus présentes dans le marché économique, le multi-cristallin a atteint la barre de 22.3% et le monocristallin a atteint 27.6% [16].

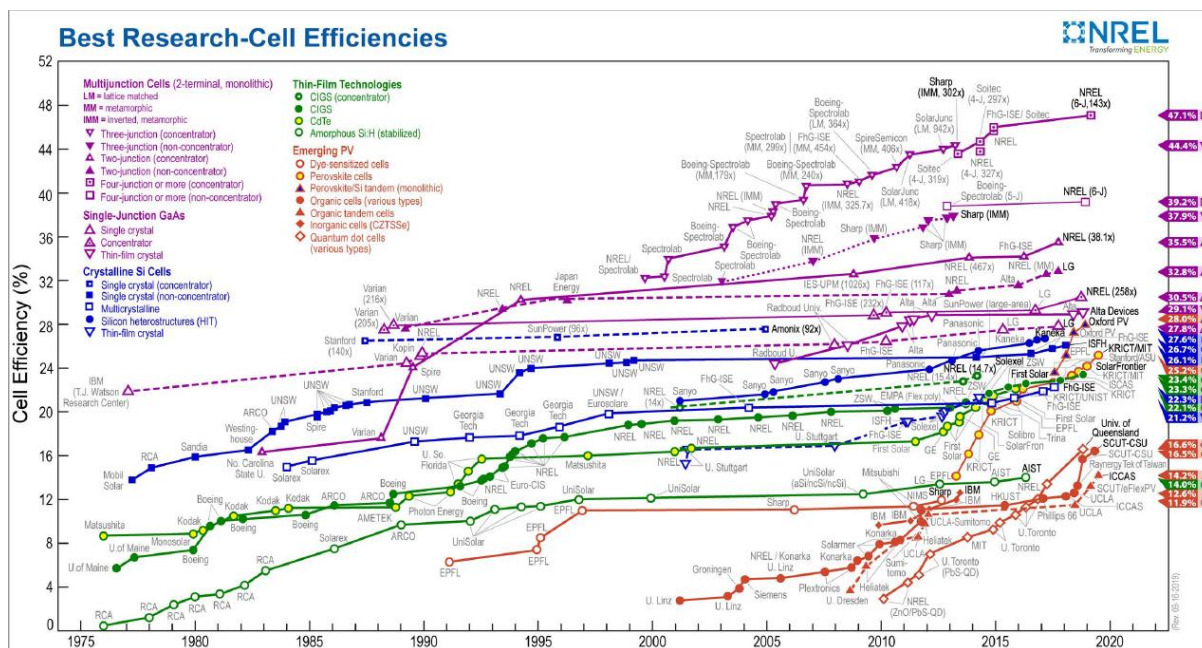


Figure 1-7 : Evolution des rendements des cellules de différentes technologies [16].

8. Les cellules à base de CIGS

Les cellules solaires en couches minces à base de CIGS sont des cellules à hétérojonction, où le semiconducteur de type P, le CIGS, est l'absorbeur de la cellule. La jonction est formée

avec le CdS/ZnO , des semiconducteurs de type N . Le ZnO est appelé couche fenêtre, car il doit laisser passer le rayonnement jusqu'à l'absorbeur. Le CIGS présente un gap direct et donc un grand coefficient d'absorption : $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur sont suffisants par rapport à $200 \mu\text{m}$ pour l'homo-jonction de Si [9].

Une structure typique d'une cellule solaire est montrée dans la figure 1-8. A l'arrière de la jonction, le substrat est ici du verre sodo-calcique et le molybdène forme le contact ohmique arrière recueillant les trous. La couche de $2 \mu\text{m}$ de CIGS permet d'absorber la lumière. Sur cet absorbeur, une couche de 50 nm de CdS , appelée couche tampon et qui est faiblement dopée N , réalise la jonction. Une couche de ZnO intrinsèque de $50\text{-}100 \text{ nm}$ de haute résistivité s'intercale en général entre le CdS et le ZnO dopé. Elle permet une limitation des pertes électriques dues aux inhomogénéités dans l'absorbeur, en empêchant les défauts du CIGS de dominer la tension à circuit ouvert (V_{CO}) [17]. Puis une couche d'oxyde de zinc dopé aluminium, donc fortement dopée N , forme la fenêtre avant, conductrice, et transparente, pour récupérer les électrons. Un contact ohmique, comme par exemple une grille de Ni/Al , peut être ajouté pour collecter le courant de manière plus efficace.

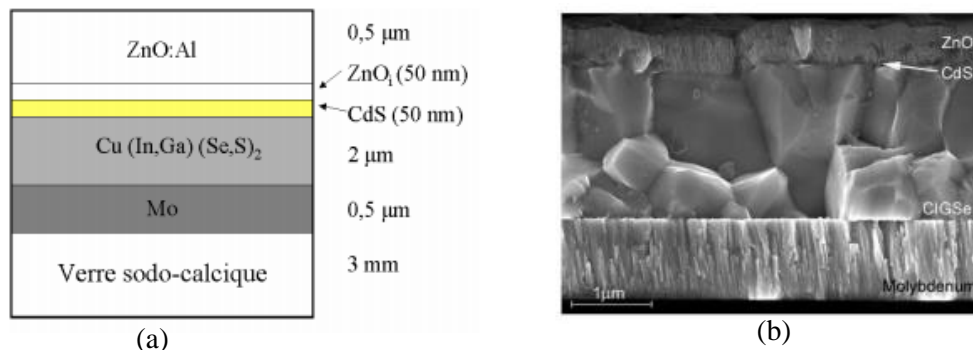


Figure 1-8 : Cellule solaire à base de CIGS. (a) Schéma ; (b) Image MEB [18].

8.1. Le Substrat

✚ Substrat de verre

Le substrat généralement utilisé pour la réalisation des cellules solaires est un substrat de verre sodo-calcique choisi pour son expansion thermique proche de celui de l'absorbeur et son faible coût. Il agit également comme un réservoir de sodium qui en diffusant du verre vers le CIGSe va impacter fortement les performances des cellules solaires [19-21].

✚ Le molybdène (Mo)

Sur le substrat de verre, une couche de molybdène qui constitue le contact arrière. Cette couche de 0.5 à 1 μm est déposée par pulvérisation cathodique et présente un rôle fondamental dans les performances de la cellule solaire [22]. Initialement, le molybdène a été choisi pour sa bonne conductivité et sa résistance sous atmosphère sélénisée mais il présente également des propriétés électroniques adaptées à la cellule solaire. En effet à l'interface Molybdène/CIGSe, il se forme une couche de MoSe_2 qui permet d'assurer un contact ohmique entre le molybdène et le CIGSe et d'éviter la zone de déplétion créée par l'interface semiconducteur/métal [23].

8.2. Couche absorbante de CIGS

Le CIGSe est le matériau absorbant de l'empilement. Il possède un certain nombre de propriétés particulières détaillées dans la section suivante qui permettent son application en couches minces.

8.3. Couche tampon

La couche mince de sulfure de cadmium (CdS) est déposée par bain chimique sur la couche de CIGSe [24]. Cette fine couche de 50-80 nm participe à la formation de la jonction PN mais permet également de passiver les états de surface et de protéger la surface du CIGSe des ions de haute énergie utilisés pour le dépôt par pulvérisation cathodique de la couche fenêtre.

La couche de CdS présente un dopage bien supérieur à celui de la couche de CIGSe permettant la formation de la jonction PN dans la couche absorbante. De plus, la couche tampon présente une largeur de bande interdite plus grande que celle de l'absorbeur, $E_g(\text{CdS}) = 2.4 \text{ eV}$.

8.4. Couche fenêtre

On dépose finalement deux épaisseurs d'oxyde de zinc (ZnO) par pulvérisation cathodique [25]. La première couche est constituée par du ZnO très résistif que l'on nommera $r\text{-ZnO}$. La seconde couche constitue le contact transparent et conducteur. Son rôle est de constituer l'électrode avant tout en assurant la transmission optimale des photons du spectre solaire. C'est donc un matériau grand gap dont la conductivité est favorisée par dopage à

l'aluminium que l'on nommera ZnO:Al. La couche de ZnO:Al participe également à la jonction PN de la cellule solaire.

9. Propriétés des composés $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$

Les semiconducteurs composés, en particulier CuInX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) ou $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ ont plusieurs caractéristiques souhaitables en tant qu'absorbants dans les cellules solaires en couches minces. L'intérêt de ces composés repose sur [9] :

- Ils sont des semiconducteurs à bande interdite directe et à coefficient d'absorption élevé ;
- La possibilité d'obtenir des matériaux de type N ou P , permettant la fabrication d'homojonctions ou hétérojonctions ;
- Les affinités électroniques de ces semiconducteurs sont compatibles avec le CdS, le CdZnS et l'oxyde d'étain d'indium (ITO) [26-28] ;
- Une bonne accommodation du réseau avec CdS et CdZnS [29] ;
- Les matériaux peuvent être déposés sous forme de couches minces en utilisant des techniques appropriées pour une production à grande échelle.

9.1. Les propriétés structurales

Le CuInSe_2 cristallise sous différentes structures dérivées de la structure Zinc-blende (ou sphalérite). Celle-ci est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés, l'un constitué de cations Zn^{2+} , l'autre d'anions S^{2-} , et décalés l'un par rapport à l'autre d'un vecteur $(1/4; 1/4; 1/4)$ que l'on montre dans la figure 1-9.

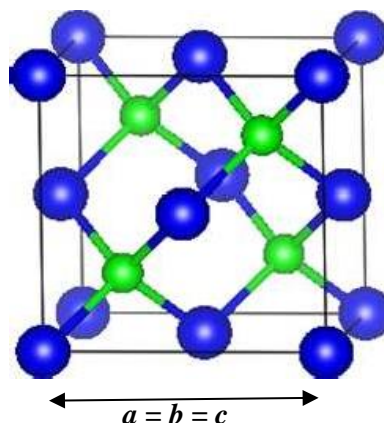


Figure 1-9 : *Structure Zinc-blende. Sphères bleues : Zinc ; Sphères vertes : Soufre.*

Dans le cas du CuInSe_2 , les cations Zn^{2+} de la structure ZnS-blende sont remplacés par les deux cations Cu^+ et In^{3+} et le soufre est remplacé par le sélénium. Différents agencements de ces cations conduisent à différentes structures de CuInSe_2 et qui sont représentées dans la figure 1-10.

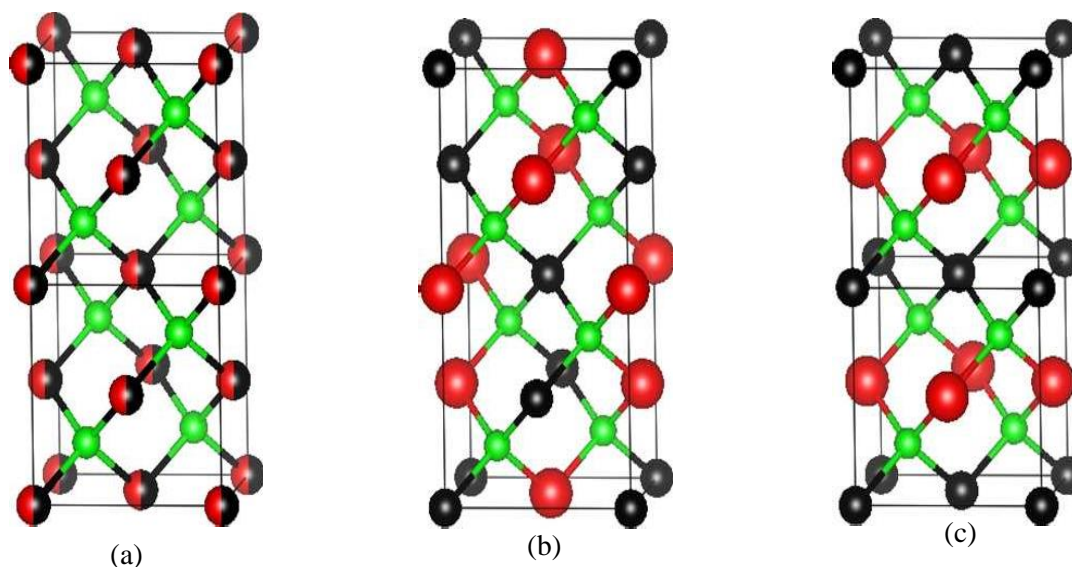


Figure 1-10 : *Structures cristallographiques du CuInSe_2 . (a) Sphalérite ; (b) Chalcopyrite ; (c) CuAu. Sphères noires : Cuivre ; Sphères rouges : Indium ; Sphères vertes : Sélénium.*

- ❖ La structure sphalérite $\delta\text{-CuInSe}_2$: les ions Cu^+ et In^{3+} sont répartis de façon aléatoire sur les sites cationiques, la figure 1-10(a) ;
- ❖ La structure chalcopyrite $\alpha\text{-CuInSe}_2$: les ions Cu^+ et In^{3+} sont répartis de façon ordonnée dans les sites cationiques. Cet agencement conduit à un doublement du paramètre de maille selon la direction (001) 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 In^{3+} , la figure 1-10(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 légèrement différent de 2 ;
- ❖ La structure Cu-Au : cette structure résulte d'un agencement ordonné différent de celui rencontré pour la structure chalcopyrite. Les ions Cu^+ et In^{3+} sont là encore répartis de façon ordonnée sur les sites cationiques, mais les plans (001) sont constitués cette fois-ci alternativement des cations Cu^+ ou In^{3+} , la figure 1-10(c).

9.2. Diagramme de phase pseudo-binaire Cu₂Se-In₂Se₃

Le diagramme de phase pseudo-binaire de Cu₂Se-In₂Se₃ est représenté entre 500 et 1200°C sur la figure 1-11 [9, 30-32]. Le composé chalcopyrite α -CuInSe₂ existe dans une gamme de composition restreinte comprise entre 23.8 et 24.8 % (pourcentage atomique) de Cu, ce qui correspond à un rapport Cu/In compris entre 0.9 et 0.98, entre la température ambiante et 800°C. Avec l'augmentation de la température apparaît la structure sphalérite δ -CuInSe₂, présente entre 600 et 1000°C. Pour un rapport Cu/In supérieur à 0.98 (entre 0 et 25.2 % at. d'indium), les phases Cu₂Se et α -CuInSe₂ coexistent jusqu'à 780°C environ. Pour un rapport Cu/In supérieur à 0.9 (entre 25.2 et 50 % at. d'indium) apparaissent les phases de type OVC (Ordered Vacancy Compound) comme β -CuIn₃Se₅, puis γ -CuIn₅Se₈ stables jusqu'à 850°C environ. Ces deux phases sont dérivées de la phase α -CuInSe₂.

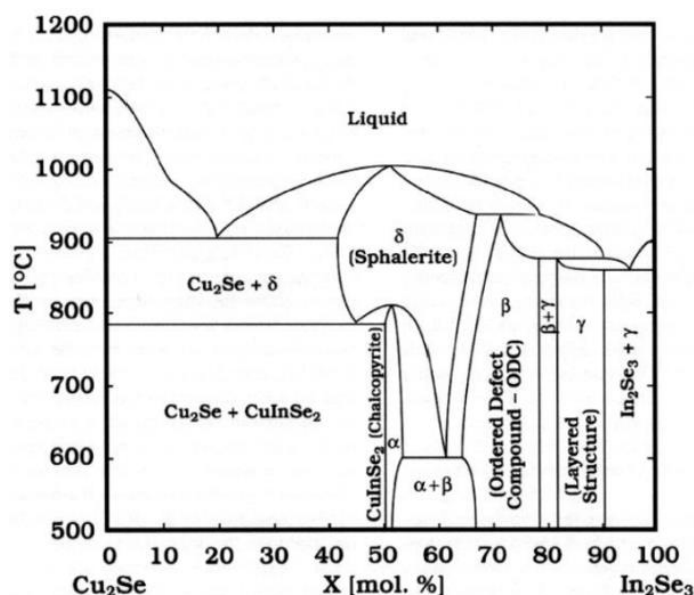


Figure 1-11 : *Diagramme de phase pseudo-binaire de Cu₂Se et In₂Se₃ [30-32].*
 α = CuInSe₂ chalcopyrite; β = CuIn₃Se₅; γ = CuIn₅Se₈; δ = CuInSe₂ sphalérite.

9.3. Les différents alliages dérivés du CuInSe₂

Parmi les différents composés chalcopyrite ABX₂, on cite en particulier les quatre composés ternaires suivants : CuInSe₂, CuGaSe₂, CuInS₂, CuGaS₂. Tous ces composés peuvent adopter les structures sphalérite, chalcopyrite et CuAu décrites précédemment.

Le changement d'atomes entre chaque ternaire induit une modification de la longueur des liaisons inter-éléments, et donc une modification des paramètres de maille. Les valeurs de référence pour ces composés sont répertoriées dans le Tableau 1-1.

Les différentes solutions solides quaternaires de type Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂, Cu(In_{1-x}Ga_x)S₂, CuIn(Se_{1-y}S_y)₂ ont été caractérisées par de nombreux auteurs. L'évolution des paramètres de maille lors de la substitution partielle des cations In³⁺ par Ga³⁺, et/ou des anions Se²⁻ par S²⁻, suit la loi de Vegard [30-32], c'est-à-dire que les paramètres évoluent linéairement entre les valeurs des deux ternaires associés. L'évolution des paramètres de maille du quaternaire Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ est représentée dans la figure 1-12.

Tableau 1-1 : *Paramètres de maille des ternaires chalcopyrites [30-32].*

Ternaire	a = b (Å)	c (Å)	c/a	Fichier PDF
CuInSe₂	5.7820	11.6190	2.0095	00-40-1487
CuGaSe₂	5.6120	11.0320	1.9658	00-35-1100
CuInS₂	5.5230	11.1200	2.0134	01-89-6095
CuGaS₂	5.3600	10.4900	1.9571	01-75-0103

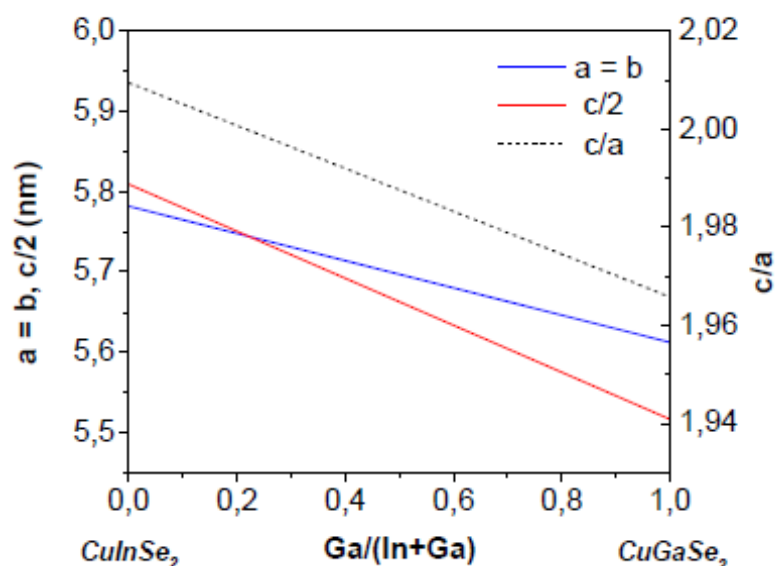


Figure 1-12 : *Evolution des paramètres de maille a et c, et du rapport c/a en fonction du rapport Ga/(In+Ga) pour la solution solide Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ [30-32].*

9.4. Propriétés semiconductrices et ajustement de gap

Les propriétés semiconductrices des composés I-III-VI₂ dépendent de leur composition. Ainsi, la substitution de l'indium par le gallium, et/ou du sélénium par le soufre permet d'augmenter la largeur de la bande interdite. Le diagramme, qui est présenté dans la figure 1-13, représente l'évolution de la largeur de bande interdite en fonction du paramètre de maille "a" pour les solutions solides CuInSe₂, CuGaSe₂, CuInS₂, CuGaS₂. Ce diagramme montre qu'il est facile de moduler la largeur de bande interdite entre 1.0 et 2.4 eV en variant la composition de la solution solide Cu(In_{1-x}Ga_x)(Se_{1-y}S_y)₂.

Les ternaires CuInS₂ et CuGaSe₂ ont une largeur de bande interdite égale à 1.53 et 1.67 eV, respectivement. Ces deux valeurs sont proches de la valeur optimale théorique pour une conversion optimale du spectre solaire, égale à 1.5 eV, mais n'ont permis d'obtenir jusqu'ici que des rendements de conversion égaux à 11.4 % pour le CuInS₂ [33] et 9.7 % pour le CuGaSe₂ [34]. Ces résultats sont loin des meilleures cellules de Cu(In,Ga)Se₂ pour lesquelles des rendement de conversion de l'ordre de 22 % sont obtenus [35-36].

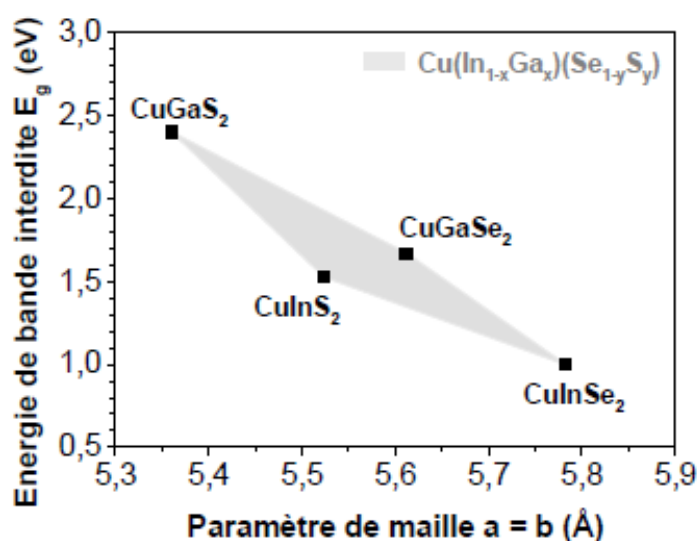


Figure 1-13 : *Diagramme d'évolution de la largeur de bande interdite et du paramètre de maille. Le polygone gris représente toutes les valeurs de bande interdites accessibles par formation de l'alliage quaternaire Cu(In_{1-x}Ga_x)(Se_{1-y}S_y)₂ [35-36].*

De nombreuses études ont montré que les meilleurs rendements étaient obtenus par augmentation de la largeur de bande interdite au niveau des interfaces avant et arrière du CIGS (interfaces CdS/CIGS et Mo/CIGS). Ce double gradient de largeur de bande interdite peut être

obtenu par augmentation du taux de gallium vers la face arrière du CIGS et augmentation du taux de gallium ou de soufre vers la face avant, selon la méthode de dépôt.

10. Synthèse du matériau CIGS

10.1. Procédés conventionnels de fabrication

10.1.1 Co-évaporation

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 1-14. Une première étape implique le dépôt de $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ sur un substrat à $300\text{-}350^\circ\text{C}$. 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 [9].

Son avantage est de pouvoir ajuster la composition, et d'obtenir des films de haute cristallinité. Mais pour obtenir de grands panneaux cela reste difficile, et en plus d'être coûteuse en énergie à cause du vide poussé exigé. De plus, elle ne permet qu'une utilisation partielle des matériaux utilisés dans les creusets puisque le matériau se dépose aussi sur les parois de l'évaporateur.

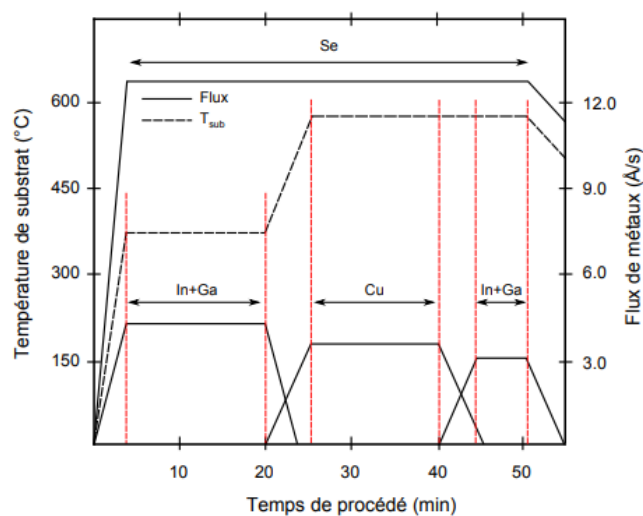


Figure 1-14 : *Flux de métaux et profil de température de substrat utilisés dans un procédé en trois étapes de synthèse du CIGS par co-évaporation [9].*

10.1.2. 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 [37].

10.1.3. Sélénisation-Sulfuration de précurseurs métalliques

Le procédé est divisé en deux étapes, le dépôt des précurseurs métalliques, à basse température (en général inférieur à 200°C), puis le recuit avec sélénisation et/ou sulfuration pour former l'absorbeur CIGS [9]. 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 (H_2Se ou Se élémentaire, avec Ar) est effectué, utilisant typiquement des températures au-dessus de 400°C. H_2Se 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 30×30 cm² avec 17.2% de rendement photovoltaïque.

10.2. Procédés de fabrication à faible coût

Les techniques de dépôt de CIGS hors-vide se basent généralement sur un procédé en deux étapes, caractérisé par le dépôt initial d'un précurseur à pression atmosphérique de Cu-In-Ga, suivi par un recuit sélénisant à haute température (400-600°C). Ces types de dépôt sont compatibles avec des procédés de fabrication en continu (procédé roll-to-roll) et peuvent être subdivisés en différentes catégories :

10.2.1. Electrodeposition

Pour le dépôt de CIGS par électrodeposition ou voie électrochimique, différentes alternatives sous forme de métaux, d'oxydes ou séléniure, sont développées. Les réactions électrochimiques ici présentes provoquent la dissolution d'une contre-électrode réactive et ainsi une réduction des espèces électro-actives sur le substrat. Ces réactions mettent en jeu des chalcogénures métalliques comparables à ceux présents lors de dépôts sous vide. Ainsi, l'électrodeposition des métaux et alliages métalliques de Cu, In et Ga, suivi d'un recuit rapide RTP (Rapid Thermal Processing) est l'approche la plus conventionnelle et elle est déjà développée à l'échelle industrielle par la société américaine SOLOPOWER [38-39]. Des rendements de conversion supérieurs à 14 % pour des cellules de CIGS avec une composition $[Ga]/([In]+[Ga]) = 0.3$ et $[Cu]/([In]+[Ga]) = 0.8-1.0$. L'entreprise NEXCIS obtient des rendements de conversion de 17.3 % [40]. Une nouvelle approche développée à l'IRDEP [41] consistait à déposer en une étape des couches d'oxydes de Cu, d'In et de Ga comme précurseur, aboutissant à un rendement de 12.4 %.

En outre, il existe des techniques alternatives comme l'électrodeposition en une étape du quaternaire de Cu(In,Ga)Se₂. Cependant, seulement un rendement de 6.9 % [42] a été rapporté, et 10.9 % pour un procédé légèrement modifié par l'ajout d'une couche de Cu, puis d'In à la surface de CIGS avant la sélénsation [43]. Le dépôt réalisé nécessite toujours une étape de recuit pour conférer au matériau ses propriétés semiconductrices.

10.2.2. Impression

L'impression de CIGS est une technique basée sur la synthèse d'une encre constituée de précurseurs de Cu, In et Ga. Le dépôt de cette encre par impression permet une utilisation maximale des éléments sources, contrairement aux techniques sous vide, où une partie des éléments est déposée en dehors du substrat. De plus, elle permet de déposer un précurseur dont la composition et l'épaisseur peuvent être exactement contrôlées grâce à la formulation de l'encre. Ainsi, une fois déposé, un recuit en présence de sélénium ou de soufre permet de former le composé de CIGS.

Basées sur cette technique, différentes approches ont permis d'atteindre des hauts rendements de conversion. Cette méthode a conduit à un rendement de 15.2% [44]. Cependant l'hydrazine très réactive est difficile à envisager industriellement pour des raisons de sécurité.

11. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons revu le principe de base de l'effet photovoltaïque, l'état de l'art des cellules solaires, les différentes filières photovoltaïques, et les propriétés des matériaux utilisés comme absorbeurs dans la fabrication des cellules solaires. Une attention particulière a été donnée au composés $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$. Finalement, le chapitre se termine par une présentation des techniques conventionnelles et récentes de dépôt des couches minces de ces composés.

Références

- [1] archive.org/details/comptesrendusheb122151acad, Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences, Gauthier-Villars (Paris), (1835).
- [2] C.E. Fritts, Am. J. Sci. 26 (1883) p. 465.
- [3] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, J. Appl. Phys. 25 (1954) p. 676.
- [4] <https://fr.statista.com/statistiques/753480/capacite-solaire-photovoltaique-monde/>
- [5] www.astm.org/Standards/D3565.htm.
- [6] R.A. Messenger, J. Ventre, Photovoltaic systems engineering, 3rd Ed., CRC Press, (2010).
- [7] P. Würfel, Physics of solar cells, 3rd Ed., Wiley-VCH, (2016).
- [8] S.M. Sze, K.K. Ng, Physics of semiconductor devices, 3rd Ed., Wiley, (2007).
- [9] S.R. Kodigala, Thin films and nanostructures Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ based thin film solar cells, Vol. 35, Academic Press - Elsevier, (2010).
- [10] K.K. Banger, J.A. Hollingsworth, J.D. Harris, W.E. Buhro, A.F. Hepp, J. Cowen, NASA/TM, (2002), no. 211496.
- [11] www.ise.fraunhofer.de/en/publications/studies/photovoltaics-report.html.
- [12] M.A. Green, Y. Hishikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, A.W.Y. Ho-Baillie, Prog. Photovolt. Res. Appl. 27 (2019) p. 3.
- [13] www.mediaterre.org/actu.
- [14] www.photovoltaique.info/fr
- [15] W.S. Yang, J.H. Noh, N.J. Jeon, Y.C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S.I. Seok, Sci. 348 (2015) p. 1234.
- [16] www.nrel.gov/pv/assets/best-research-cell-efficiency-records.
- [17] U. Rau, M. Schmidt, Thin Sol. Films 387 (2001) p. 141.
- [18] U.P. Singh, S.P. Patra, Int. J. Photoener. Vol. 2010, Article ID 468147, 19 pages, doi:10.1155/2010/468147, (2010).
- [19] U. Rau et al., Sol. State Commun. 107 (1998) p.59.

- [20] L. Kronik, D. Cahen, H.W. Schock, *Adv. Mater.* 10 (1998) p.31.
- [21] S.H. Wei, S.B. Zhang, A. Zunger, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) p. 7214.
- [22] J.H. Scofield, A. Duda, D. Albin, B.L. Ballard, P.K. Predecki, *Thin Sol. Films* 260 (1995) p. 26.
- [23] N. Kohara, S. Nishiwaki, Y. Hashimoto, T. Negami, T. Wada, *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* 67 (2001) p. 209.
- [24] J. Kessler et al., Chemical bath deposition of CdS on CuInSe₂, etching effects and growth kinetics, In Proc. 6th Int. Photovol. Sci. Eng. Conf., New Delhi (India), B.K. Das and S.N. Singh (Eds.), Oxford & IBH Publishing, (1992) p. 1005.
- [25] J.Kessler, J. Norling, O. Lundberg, J. Wennerberg, L. Stolt, Optimization of RF-sputtered ZnO/ZnO: Al for Cu(In,Ga)Se₂ based devices, In 16th EPVSEC, Glasgow (UK), (2000) p. 775.
- [26] K.J. Bachman, E. Buchler, J.L. Shay, S. Wagner, *Appl. Phys. Lett.* 29 (1976) p.121.
- [27] L.L. Kazmerski, P.J. Ireland, F.R. White, R.B. Cooper, in: Proc. 13th IEEE Photovoltaics Specialists Conference, (1978) p. 620.
- [28] L.L. Kazmerski, P. Sheldon, in: Proc. 13th IEEE Photovoltaics Specialists Conference, (1978) p. 541.
- [29] L.L. Kazmerski, in: G.D. Holah (Ed.), Ternary Compounds 1977, London, Inst. Phys., Vol. 35 (1977) p. 217.
- [30] D.K. Suri, K.C. Nagpal, G.K. Chadha, *J. Appl. Crys.* 22 (1989) p. 578.
- [31] B. Tell, J. Shay, H. Kasper, R. Barns, *Phys. Rev. B* 10 (1974) p. 1748.
- [32] K. Zeaiter, Y. Llinares, C. Llinarès, *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* 61 (2000) p. 313.
- [33] K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, D. Bräunig, *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* 67 (2001) p. 159.
- [34] I. Repins, M.A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C.L. Perkins, B. To, R. Noufi, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 16 (2008) p. 235.
- [35] P. Jackson, R. Würz, U. Rau, J. Mattheis, M. Kurth, T. Schlötzer, G. Bilger, J.H. Werner, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 15 (2007) p. 507.

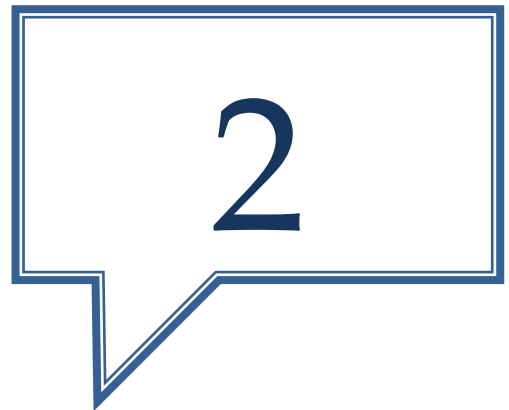
- [36] M. Powalla, W. Witte, P. Jackson, S. Paetel, E. Lotter, IEEE J. Photovolt. 4 (2014) p. 440.
- [37] R.D. Tomlinson, Sol. Cells 16 (1986) p. 17.
- [38] B. Basol et al., in 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), (2009) p. 2310.
- [39] S. Aksu, M. Pinarbasi, in 2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), (2010) p. 794.
- [40] nexussolar.net
- [41] A. Duchatelet, Synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se₂ pour cellules solaires par électrodépôt d'oxydes mixtes de cuivre-indium-gallium, Thèse de doctorat, Université Lille 1 (France), (2012).
- [42] M.E. Calixto, K.D. Dobson, B.E. McCandless, R.W. Birkmire, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) p. G521.
- [43] R.N. Bhattacharya, M.-K. Oh, Y. Kim, Sol. Ener. Mater. Sol. Cells 98 (2012) p. 198.
- [44] T.K. Todorov, O. Gunawan, T. Gokmen, D.B. Mitzi, Prog. Photovolt. Res. Appl. 21 (2013) p.82.

Chapitre 2



Procédé électrochimique
pour la synthèse de CIGS

Procédé électrochimique pour la synthèse de CIGS



1. Introduction	37
2. Rappels sur l'électrochimie	37
3. Mécanismes d'électrodéposition	41
4. L'électrodéposition de CuInSe_2 et $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ en une étape	43
5. Le recuit et la sélénisation.....	49
6. Conclusion.....	51

1. Introduction

Les techniques de déposition des couches minces des composés Cu(In,Ga)(Se,S)_2 ont été revues précédemment. Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé celle de l'électrodéposition pour élaborer des couches minces de constitution chimique du type CuIn(Se,S)_2 .

L'électrodéposition est une technique de dépôt en phase liquide des métaux, des semiconducteurs et aussi des couches minces d'oxydes conducteurs. Parmi les avantages de cette technique, la possibilité de déposition des couches adhérentes sur des substrats de grandes surfaces, le contrôle de l'épaisseur de la couche par coulométrie, la simplicité des équipements et le dépôt des couches à des températures considérablement inférieures par rapport aux autres techniques. Ces avantages font de l'électrodéposition, une technique non coûteuse. Cependant, les efficacités des cellules solaires à base des couches minces élaborées par cette technique sont relativement inférieures à celles déposées par d'autres techniques, la différence dans les rendements sera compensée par la différence dans les coûts d'élaboration.

2. Rappels sur l'électrochimie

2.1. Le potentiel de Nernst

Considérons le couple (Ox/Red) , où Ox est l'espèce oxydante, et Red est l'espèce réductrice. L'équilibre d'oxydoréduction de ce couple peut dépendre ou non du pH de la solution. Celui-ci s'écrit alors de la manière suivante :



Le potentiel d'équilibre de cette réaction est donné par la relation de Nernst :

$$\text{Si } p = 0 \quad E_{\acute{e}q} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right) \quad (2-2)$$

$$\text{Si } p \neq 0 \quad E_{\acute{e}q} = E_{app}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{Red}} \right) \quad \text{avec} \quad E_{app}^0 = E^0 - \frac{p}{n} pH \quad (2-3)$$

où $E^0(Ox/Red)$ est le potentiel standard du couple d'oxydoréduction (Ox/Red) , R est la constante des gaz parfaits, T est la température, n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction, F est la constante de Faraday, a_{Ox} et a_{Red} sont les activités de l'oxydant et du réducteur,

respectivement (égale à 1 pour un métal), et E^0_{app} est le potentiel standard apparent (potentiel standard auquel on ajoute la contribution du pH dans la réaction).

Les potentiels standards des couples d'oxydoréduction étudiés dans ce travail sont soit tirés de la référence [1], soit calculés à partir des enthalpies libre standard de réaction ($\Delta_r G^0$), tirées de la même référence, selon la formule :

$$E^0 = \frac{-\Delta_r G^0}{nF} \quad (2-4)$$

2.2. Caractéristique courant-tension

La réduction d'un ion est composée de différentes étapes successives :

- Transport des réactifs vers l'interface électrode/électrolyte. Ce transfert peut se faire par migration (lié à l'existence d'un gradient de potentiel dans l'électrolyte, qui peut apparaître en l'absence d'électrolyte support), par convection naturelle ou forcée, par diffusion (sous l'effet des gradients de concentration au voisinage de l'électrode) ;
- Désolvatation ou décomplexation de l'ion ;
- Réduction de l'ion par transfert électronique ;
- Germination et incorporation de l'atome dans le réseau cristallin, dans le cas de l'électrodéposition.

Ainsi, un courant de réduction J apparaît pour un potentiel E inférieur au potentiel d'équilibre E_{eq} d'une valeur η appelée surtension :

$$E = E_{eq} + \eta \quad (2-5)$$

La surtension comprend différentes contributions liées à chacune des étapes de la réduction décrites ci-dessus :

- ✓ η_d , la surtension de transfert de matière ;
- ✓ η_c , la surtension de transfert de charge (traduisant le transfert des porteurs de charges à travers la double couche) ;
- ✓ η_r , la surtension de réaction (lorsque des réactions chimiques peuvent être impliquées dans le processus global) ;
- ✓ η_{cr} , la surtension de cristallisation, dans le cas d'un électrodépôt (liée aux processus d'intégration de l'ion déchargé au réseau cristallin de l'électrode).

Pour les faibles surtensions, le processus est gouverné par le transfert de charge. Cette étape est décrite par l'équation de Butler-Volmer :

$$J = J_0 \left\{ \left[\frac{C_{Red}^{x=0}}{C_{Red}^{sol}} \times \exp\left(\frac{\alpha n f}{RT} \eta\right) \right] - \left[\frac{C_{ox}^{x=0}}{C_{ox}^{sol}} \times \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right) \right] \right\} \quad (2-6)$$

avec J_0 la densité de courant d'échange à l'équilibre, α le coefficient de transfert de charge, n le nombre d'électrons, F la constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits, T la température, C_{Ox} et C_{Red} les concentrations de l'oxydant et du réducteur, respectivement, à la surface de l'électrode ($x = 0$) ou dans la solution (sol).

Lors d'un processus de réduction, en supposant que la partie anodique de la réaction est négligeable devant la partie cathodique, on obtient l'équation de Tafel :

$$J = J_0 \left[\frac{C_{ox}^{x=0}}{C_{ox}^{sol}} \times \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (2-7)$$

Lorsque la surtension augmente, la vitesse de réaction de transfert de charge augmente, et la réduction devient limitée par la diffusion (transfert de matière) de l'oxydant de la solution à la surface de l'électrode. L'expression de la densité de courant devient alors :

$$J = -nFD_{ox} \frac{(C_{ox}^{sol} - C_{ox}^{x=0})}{\delta} \quad (2-8)$$

avec D_{Ox} le coefficient de diffusion de l'oxydant, et δ l'épaisseur de la couche de diffusion. L'épaisseur de la couche de diffusion, dans le cas d'une électrode à disque tournant est déterminée par l'équation suivante :

$$\delta = 1,61 D_{ox}^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{1/2} \quad (2-9)$$

avec ν la viscosité cinématique de l'électrolyte, et ω la vitesse de rotation de l'électrode.

La densité de courant limite de réduction est atteinte quand la concentration de l'oxydant à la surface de l'électrode tend vers 0. Sa valeur est déterminée grâce à l'équation de Levich :

$$J_{Lim} = 0,62 \times n \times F \times D_{ox}^{2/3} \times C_{ox}^{sol} \times \nu^{-1/6} \times \omega^{1/2} \quad (2-10)$$

Un exemple de caractéristique courant-tension dans le domaine cathodique est représenté sur la figure 2-1. Pour les faibles surtensions, la densité de courant est contrôlée par le transfert de charge, et devient limité par le transfert de matière pour les surtensions plus importantes. Pour les surtensions intermédiaires, il existe un régime mixte contrôlé par les deux phénomènes.

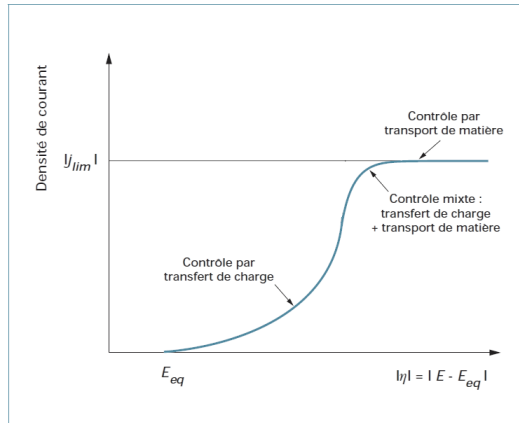


Figure 2-1 : *Contrôle de la réaction par transfert de charge ou transfert de masse.*

2.3. Flux de matière et composition d'un dépôt mixte

Lorsque deux cations métalliques N^{n+} et M^{m+} sont présents en solution, et sont réduits sous une forme solide adhérente à l'électrode, de façon indépendante, et sous contrôle diffusionnel, le rapport des deux éléments dans le dépôt est proportionnel au rapport de leurs flux limites. On a alors :

$$\left(\frac{N}{M}\right)_{dépôt} = \frac{D_{N^{n+}}^{2/3}}{D_{M^{m+}}^{2/3}} \times \left(\frac{[N^{n+}]}{[M^{m+}]}\right)_{solution} \quad (2-11)$$

2.4. Correction de la chute ohmique

Le potentiel appliqué à l'électrode de travail (E') correspond au potentiel réel de dépôt, E , auquel vient s'ajouter un terme de chute ohmique proportionnel au courant et à la résistance de l'électrolyte entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (pour une géométrie donnée). Ainsi, on a :

$$E' = E - I \times R_{\Omega} \quad (2-12)$$

L'expression de la résistance de l'électrolyte dépend de la géométrie de l'électrode et de la configuration de la cellule. Dans tous les cas, elle est reliée à la conductivité k de l'électrolyte, définie par :

$$k = \sum_i \lambda_i C_i \quad (2-13)$$

La résistance de l'électrolyte s'exprime selon l'équation (2-27), pour une électrode à disque tournant (EDT), et selon l'équation (2-28), pour une électrode plane :

$$R_\Omega = \frac{1}{4kr} \quad (2-14)$$

où k est la conductivité de l'électrolyte, r est le rayon de l'électrode de travail, et l'électrode de référence est supposée à l'infini.

$$R_\Omega = \frac{d}{Ak} \quad (2-15)$$

où d est la distance entre l'électrode de travail et la référence, et A est la surface de l'électrode. La résistance de l'électrolyte peut également être évaluée par des mesures d'impédance électrochimique à haute fréquence.

3. Mécanismes d'électrodéposition

Si un électrolyte contient un sel de l'électrode métallique, il est alors envisageable à un potentiel donné de déposer ce métal. Le processus d'électrocristallisation peut être décrit de manière simplifiée par les trois étapes suivantes [2] :

3.1. Le transfert de masse

Ce transfert correspond à l'apport des ions hydratés du sein de la solution jusqu'à l'interface métal- solution. Trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène :

1. La migration des ions sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode ;
2. La diffusion liée au mouvement d'espèces due au gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution tendant à compenser la consommation de matière à l'électrode ;
3. La convection de la solution (agitations mécanique, thermique, etc...).

3.2. Le transfert de charge

Depuis plusieurs décennies une polémique relative au transfert de charge aux électrodes demeure et deux courants se confrontent, le plus ancien datant des années 50 [3]. La théorie classique stipule que les ions contenus dans la double couche (zone très proche de l'électrode inférieure à 300 Å, considérée comme un condensateur) se dirigent directement sur la surface de l'électrode où ils se désolvent, s'adsorbent et se déchargent. Cette neutralisation peut aussi s'effectuer par l'intermédiaire de plusieurs étapes élémentaires. L'adatome ainsi obtenu diffuse superficiellement à la surface et se fixe sur un site d'incorporation. Durant l'électrolyse, les atomes peuvent, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se présentera alors sous la forme de petits cristaux. L'autre théorie, plus majoritairement retenue, fut développée durant les années 60 par Bockris [4]. 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'adotome, renforce le point de vue des partisans de cette théorie plus récente [5].

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 [6].

3.3. La cristallisation

Le développement du réseau cristallin à partir des adions dépend substantiellement des aspects de la surface de l'électrode (nature, état de surface, contaminations, additifs, température, surtension...). L'adion se développant préférentiellement sur une surface plane, il diffuse alors vers une imperfection du réseau cristallin afin de s'y intégrer. Le processus de la formation du dépôt peut se décomposer en deux processus principaux : la germination et la croissance des germes formés. L'électrocristallisation du métal se produit à l'interface d'un substrat conducteur électronique et d'une solution (conducteur ionique). En général, elle comprend trois étapes :

- i) La formation d'adotomes métalliques, Me adsorbé, sur le même substrat métallique Me , ou sur un substrat S de type différent ;

ii) La formation d'une phase bi- dimensionnelle (2D) et/ou à trois dimensions (3D) après une phase de germination et de croissance de germes ;

iii) La croissance en 3D du dépôt de *Me*.

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

L'adjonction de certaines substances dans l'électrolyte peut engendrer des modifications de cinétiques et de croissances des dépôts. Ces additifs métalliques ou organiques permettent de modifier sensiblement les propriétés physico-chimiques des dépôts et de contrôler certaines caractéristiques (taille des cristallites, absence de piqûres...) [7].

4. L'électrodéposition de CuInSe_2 et Cu(In,Ga)Se_2 en une étape

4.1. Considérations thermodynamiques

Le Tableau 2.1 présente les différents potentiels standards des couples considérés, par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH). L'électrodéposition des composés Cu(In,Ga)Se_2 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'indium et du gallium sont au-delà du potentiel de décomposition de l'eau. En effet, l'In et le Ga ont une forte affinité pour l'oxygène et en particulier le Gallium.

En théorie, les différents éléments métalliques bénéficient de l'importante de l'énergie de formation de composés multinaires avec le sélénium, donc leur dépôt est facilité de $\Delta G^\circ/nF$ d'après l'équation (2-16). Les valeurs des énergies libres de formation sont indiquées dans le Tableau 2.2.

$$E_{A^{m+}/A_r B_r} - E_{A^{m+}/A}^0 = \frac{\Delta G_f^0}{nF} \quad (2-16)$$

Tableau 2.1 : *Potentiels redox standards de différents éléments en solution aqueuse [8].*

Couple rédox	E V/ESH
H^+ / H_2	0
Cu^{2+}/Cu	-0.66
In^{3+}/In	-0.32
Ga^{3+}/Ga	-1.19
$Se(IV)/Se$	+0.09

Tableau 2.2 : *Valeurs des énergies libres de formation des composés [8].*

Composé	ΔG_f° (kJ/Mol)
Cu_2Se	-104
In_2Se_3	-386
Ga_2Se_3	-418

4.2. Co-électrodéposition de $CuInSe_2$ en milieu aqueux

De nombreuses études ont été menées pour analyser le mécanisme de dépôt de $CuInSe_2$, notamment par spectroscopie micro-Raman, voltammétrie cyclique, microscope électronique à balayage (MEB), 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 2.2 [9] 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 $CuInSe_2$. Selon les conditions de dépôt, des phases secondaires apparaissent, comme Cu_xSe , ou des phases pauvres en Cu telles $CuIn_3Se_5$. L'électrodéposition s'effectue à des potentiels allant de -0.3 à -0.8 V/ESH. En général, le dépôt résultant est amorphe ou peu cristallin, riche en cuivre et 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 $CuIn(Se,S)_2$.

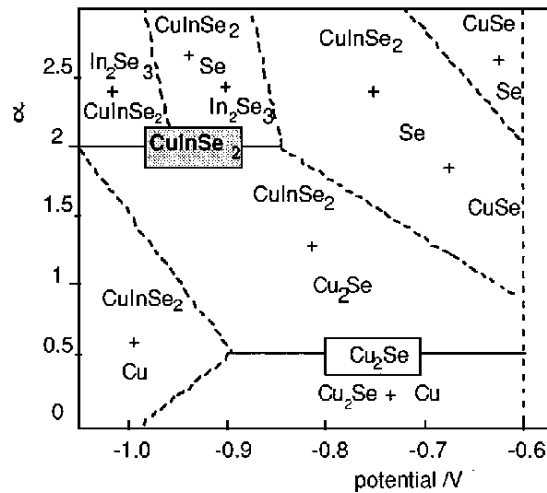


Figure 2-2 : *Diagramme de composition de phases pour le composé CuInSe₂ [9].*

Cette technique a permis de réaliser des cellules à base de $\text{CuIn}(\text{Se},\text{S})_2$ de rendement de 11.3%, proches des rendements records de CuInS_2 (11.4%) obtenus par dépôt sous vide [10].

4.3. Electrodeposition de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ en milieu aqueux

4.3.1. Electrodeposition de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ en mode potentiostatique

L'électrodeposition de la phase quaternaire est encore plus difficile du fait du potentiel très négatif de réduction par rapport au Ga^{3+} (-0.53 V/ESH) et de la faible solubilité du Ga(III) dans l'eau, ainsi que sa très forte affinité pour l'oxygène. Des complexants (citrate, autres ligands) sont souvent utilisés pour améliorer la composition ou la morphologie.

Les électrolytes utilisent typiquement les espèces CuSO_4 , $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ et Na_2SeO_3 à un potentiel de -1 V. Un électrodépôt en une étape a été introduit par Bhattacharya et al. [11] a permis de stabiliser les bains acides. Fernandez [12] a réussi à inclure du Ga dans le composé, et à réaliser des cellules avec des rendements de 6-7%. Dans presque tous ces cas, le Ga s'insère avec de l'oxygène, et un recuit sous H_2Se a été exigé. 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'électrodeposition de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ 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.

4.3.2. Electrodeposition de CuGaSe₂

Le potentiel d'électrodeposition 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%.

4.3.3. Electrodeposition de binaires de sélénium

D'autres méthodes d'électrodeposition impliquent la formation de multicouches de binaires de sélénium. Les méthodes de dépôt de Cu-Se et In-Se ont déjà été étudiées. L'électrodeposition d'In-Se dans un électrolyte aqueux basique (pH : 10-13) concentré, avec le tartrate comme complexant 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%.

4.3.4. Electrodeposition par Potentiels pulsés

Pour améliorer la morphologie et l'insertion de Ga, l'électrodeposition 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. [13] ont étudié un électrolyte chlorure sulfamate et réalisé un dépôt avec des impulsions aux potentiels de -1.02 et -0.42 V avec un cycle de 3 s et une heure de dépôt.

4.4. Electrodeposition dans d'autres solvants

L'électrodeposition dans d'autres solvants a été envisagée, de façon à éviter la réaction de réduction des protons (milieu acide, (2-17)) ou du solvant (milieu basique, (2-18)) 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 a permis d'utiliser des potentiels très négatifs allant de -2.4 à -2.9 V. Le recuit à 450°C pendant une heure conduit à un composé Cu(In,Ga)Se_2 (avec $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})=0.3$) sans présence d'oxygène, différent du composé CuInSe_2 (obtenu en solvant aqueux à -1 et -1.4 V) avec la présence d'oxygène.

L'électrodépôt de CIGS a également été étudié en milieu liquide ionique. Ainsi Shivagan et al. [14] ont électrodéposé Cu(In,Ga)Se_2 en milieu Reline (chlorure de choline et urée), permettant une fenêtre électrochimique de 2.5 V et une forte conductivité. Avec un potentiel de -1.35 V, $1.4 \mu\text{m}$ de précurseur est déposé, résultant en $1.8 \mu\text{m}$ 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.

4.5. Electrodeposition des précurseurs métalliques

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

- Au cours du dépôt de CuInSe_2 ou de Cu(In,Ga)Se_2 , 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 $\text{In}_2(\text{SeO}_3)_3$ 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 en tout 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.

4.5.1. Electrodeposition de couches élémentaires

Les conditions de dépôts de couches élémentaires sont développées au niveau industriel, l'électrodeposition 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 %.

4.5.2. Co-électrodeposition de binaires Cu-In, In-Ga et Cu-Ga

Les co-électrodepositions de Cu et d'In ont été étudiées à diverses reprises dans la littérature. L'électrodeposition d'alliages Cu-In à partir d'un électrolyte contenant du citrate à pH=2, un alliage Cu₇In₄ est formé. L'électrodeposition 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 [15].

Pour l'électrodeposition 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'électrodeposition 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'électrodeposition 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 [16].

5. Le recuit et la sélénisation

Le composé Cu(In,Ga)Se_2 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.

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 H_2Se ou H_2S) est apporté par un flux de mélange de gaz et vient réagir avec le substrat. H_2Se est le composé sélénisant le plus efficace mais est hautement toxique (et de même le H_2S 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 :

- ✓ L'évaporation.
- ✓ L'électrodéposition.
- ✓ Le dépôt dans un 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.

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.

Brummer et al. [18] ont étudié les spectres in situ de diffraction sur poudre et ont lié ces résultats aux évolutions des structures cristallographiques. Le Tableau 2.3 résume les chemins réactionnels mis en évidence.

Tableau 2.3 : *Chemins réactionnels des structures cristallographiques [17].*

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

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 :



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 CuGaSe_2 , respectivement, avec de plus gros grains et une plus grande homogénéité pour le système Cu-In-Se. La réaction de Ga_2Se_3 et Cu_{2-x}Se supposée former CuGaSe_2 n'intervient qu'au-dessus de 425°C . La formation de CuGaSe_2 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 CuInSe_2 , de même que les diagrammes de phase sont assez comparables. On pourrait ainsi supposer que la réaction de formation de CuGaSe_2 s'effectue à une cinétique lente.

5.4. Formation de Cu(In,Ga)Se_2

Le Ga migre vers le contact arrière durant la formation rapide des séléniures de Cu et d'In. Il en résulte une structure CuInSe_2 à la surface et des grains fins de Cu(In,Ga)Se_2 vers le contact arrière, ou une couche de Cu(In,Ga)Se_2 à la surface et une ségrégation de CuGaSe_2 vers le contact arrière de Mo. Dans ce cas, le Ga ne réagit pas dans les premières étapes. En fait, CuInSe_2 ou CuGaSe_2 se forment séparément, puis interdiffusent. Ainsi, former le quaternaire CIGS requiert des temps plus longs que la formation du composé ternaire CuInSe_2 seul.

6. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la description des techniques expérimentales les plus sollicitées pour l'élaboration de CIGS, et comme notre travail porte sur l'élaboration par la technique d'électrodéposition, cette dernière a été présentée avec plus de détails. La synthèse du composé Cu(In,Ga)(Se,S)_2 par électrodéposition suivi par un recuit est un procédé à faible coût. Ce procédé vient concurrencer les procédés de co-évaporation et de pulvérisation cathodique. L'électrodéposition est déjà utilisée industriellement permettant d'obtenir des cellules solaires avec des rendements de conversion autour de 14%.

Références

- [1] A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan (Eds.), Standard potentials in aqueous solution, CRC Press, (1985).
- [2] F. Lenoir, R. Wiart, Extrait de "Métaux, Corrosion et Industrie", (1972) p. 557.
- [3] V.W. Lorenz, Kristallisationsüberspannungen, Z. Naturforsch 9a (1954) p. 716.
- [4] J. Bockris et G.A. Razumney, Fundamental aspects of electrocrystallization, Plenum Press, New York, (1967) p. 27.
- [5] R. Winand, Journal de Physique 4 (1994) p. 55.
- [6] K. Sato, Advances in Crystal Growth Research, Elsevier, (2001).
- [7] Y. Haddad, Elaboration et caractérisation de couches minces de Cu(In,Ga)Se₂, Mémoire de Magister, Université F.A– Sétif 1, (2014).
- [8] Y. Lai, C. Han, C. Yan, J. All. Comp. 557 (2013) p. 40.
- [9] D. Lincot, J.F. Guillemoles, S. Taunier, Sol. Ener. 77 (2004) p. 725.
- [10] K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, D. Braunig, Sol. Ener. Mater. Sol. Cells. 67 (2001) p. 159.
- [11] R.N. Bhattacharya, W. Batchelor, K. Ramanathan, M.A. Contreras, T. Moriarty, Sol. Ener. Mater. Sol. Cells. 63 (2000) p. 367.
- [12] A.M. Fernandez, R.N. Bhattacharya, Thin Sol. Films 474 (2005) p. 10.
- [13] F.Y. Liu, C. Huang, Y.Q. Lai, Z.A. Zhang, J. Li, Y.X. Liu, J. All. Comp. 509 (2011) p. L129.
- [14] S. Taunier, D. Lincot, J.F. Guillemoles, N. Naghavi, D. Guimard, Electricité de France, CNRS: Int. Patent WO 2006125898 (A1), (2006).
- [15] J. Herrero, J. Ortega, Sol. Ener. Mater. Sol. Cells 20 (1990) p. 53.
- [16] R. Friedfeld, R.P. Raffaele, J.G. Mantovani, Sol. Ener. Mater. Sol. Cells 58 (1999) p. 375.
- [17] D.D. Shivagan, P.J. Dale, A.P. Samantilleke, L.M. Peter, Thin Sol. Films 515 (2007) p.5899.
- [18] A. Brummer, V. Honkimaki, P. Berwian, V. Probst, J. Palm, R. Hock, Thin Sol. Films 437 (2003) p. 297.

Chapitre 3



Moyens de synthèse
& Techniques d'analyse

Moyens de synthèse & Techniques d'analyse



1. Introduction	55
2. Techniques de synthèse et d'élaboration.....	55
3. Techniques d'analyse.....	61
4. Conclusion.....	70

1. Introduction

Avant d'aborder les résultats propres à ce travail de recherche, il est approprié de présenter les différentes techniques expérimentales utilisées qui ont permis de les obtenir. Ce chapitre présente dans un premier temps les différents procédés et techniques utilisés lors des différentes étapes de fabrication des couches minces de $\text{CuIn}(\text{Se,S})_2$: l'électrodéposition de l'alliage Cu-In-Se-S et le traitement thermique.

Différents outils analytiques utilisés en chimie, en électrochimie, et en réduction vont être détaillés. Une description des différents procédés est également établie. Elle comprend les techniques d'électrochimie, les réacteurs de recuit, les dispositifs de caractérisation structurale, morphologique, et chimique.

En fin, les techniques expérimentales de caractérisation des matériaux sont introduites : la caractérisation de la morphologie au microscope électronique à balayage (MEB) et au microscope à force atomique (AFM), la caractérisation chimique par la fluorescence aux rayons X (XRF), la caractérisation structurale grâce à la diffraction aux rayons X (DRX) et optique par spectrophotométrie UV-Visible.

2. Techniques de synthèse et d'élaboration

2.1. Comportement électrochimique

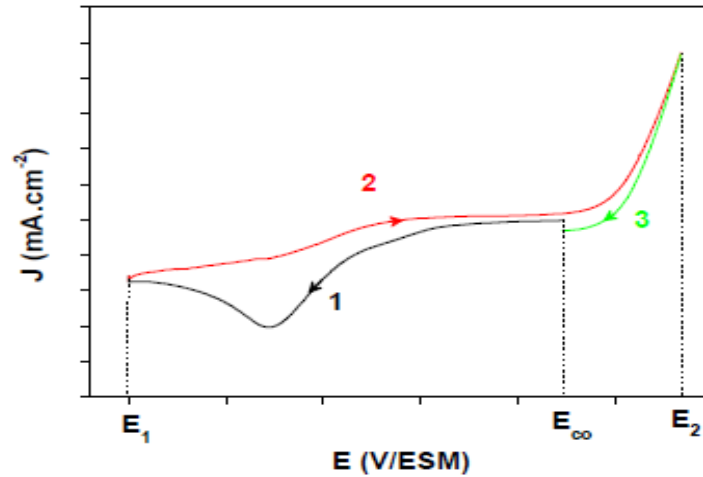
Le comportement électrochimique des électrolytes a été étudié par voltammétrie cyclique. Cette technique permet d'obtenir des informations sur les processus électrochimiques se produisant sur la plage étudiée de potentiels.

2.1.1. Voltampérométrie

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 courbe Intensité-Potentiel, $I = f(E)$, ainsi obtenue renseigne sur les processus électrochimiques mis en jeu [1-5].

La figure 3-1 montre un exemple de voltampérogramme et en illustre les différentes étapes. La mesure du courant est effectuée à partir du potentiel de circuit ouvert (ECO) vers un potentiel plus négatif $E_l < \text{ECO}$, 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).



Paramètres expérimentaux

Les voltamétries cycliques ont été réalisées entre -1.5 et 0.6 V, en partant d'un potentiel initial de 0 V par rapport au potentiel libre. Lors des études présentées par la suite, la vitesse de balayage a été fixée à 20 mV/s. La partie cathodique a été enregistrée avant la partie anodique. La contre-électrode est un fil en platine, l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS) dont le et l'électrode de travail est un substrat du verre revêtu par une couche de FTO. L'électrode restera toutefois immobile lors de la réalisation des voltamétries. L'absence d'agitation permet en effet de mieux distinguer les pics correspondant aux différentes réactions électrochimiques.

2.1.2. Chronoampérométrie

Cette méthode consiste à imposer une perturbation de potentiel et à enregistrer l'évolution du courant en réponse à cette perturbation [1-6]. La courbe ainsi obtenue est appelée courbe transitoire de courant que l'on montre dans la figure 3-2.

Elle peut être décomposée en plusieurs parties correspondant aux différents phénomènes de nucléation et de croissance du revêtement intervenant dans les premiers instants de l'électrodéposition :

- La première partie de la courbe se rapporte à la charge de la double couche en un temps extrêmement court (< 1 ms), suivi immédiatement de sa décharge. Durant la décharge de la double couche, la nucléation a déjà commencé, ce qui correspond à la légère inflexion de la courbe à la toute fin de l'étape ;
- L'augmentation du courant observé en seconde partie est liée à la formation de nouveaux germes ainsi qu'à la croissance de ceux déjà existants. Cette augmentation s'explique par l'augmentation de la surface active résultant de la formation de clusters éloignés les uns des autres ;
- Le courant atteint son maximum I_m avant de diminuer durant la phase de croissance (partie 3). La diminution du courant se justifie par une réduction de la surface active après coalescence des germes pendant leur croissance.

Le nombre de germes initiaux, le coefficient de diffusion des espèces électro-actives, le taux de nucléation ou le substrat sont autant de paramètres influant l'allure de la courbe.

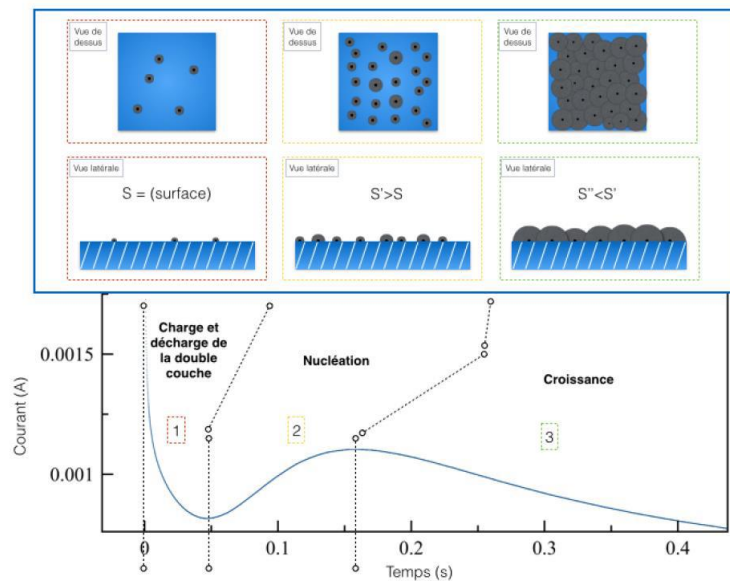


Figure 3-2 : *Allure d'une courbe de chronoampérométrie [6].*

2.2. Caractéristiques du montage

Les différentes études électrochimiques et les dépôts ont été réalisés à température ambiante à l'aide d'un montage à trois électrodes, la figure 3-3 montre la cellule, reliées à un potentiostat de marque Biologic SP-300 :

1. L'électrode de travail est le substrat de verre revêtu de FTO. Le contact électrique est assuré par la bonne conduction électrique du FTO (sa résistivité surfacique est de $7 \Omega/\text{sq}$) ;
2. La contre électrode utilisée était un fil de platine, elle est placée parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne distribution du courant ;
3. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel en solution aqueuse saturée en KCl (ECS) dont le potentiel est de $+0.245\text{V}/\text{ENH}$ à température standard. Elle est située à proximité de l'électrode de travail dans le but de minimiser la résistance de solution.

Ces trois électrodes sont immergées dans un bain électrolyte aqueux contenant les espèces ioniques à des concentrations adéquates.

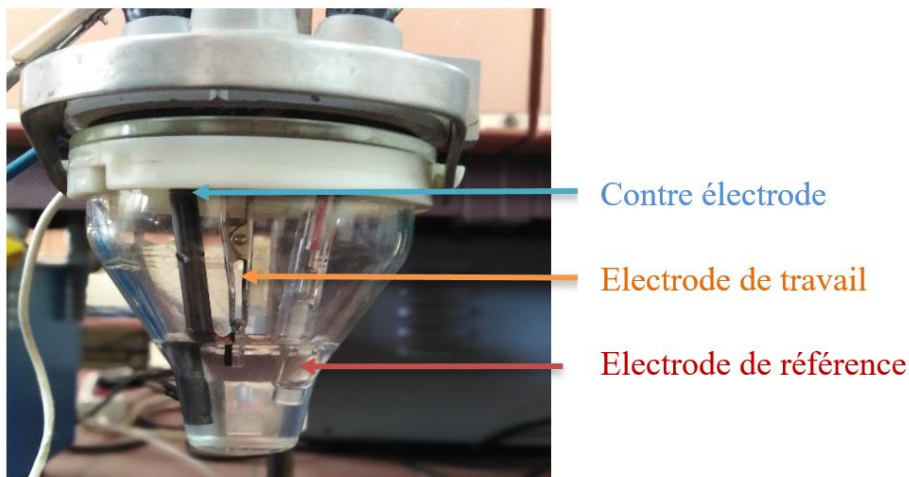


Figure 3-3 : *Cellule à trois électrodes.*

2.3. Substrat et préparation de surface

Le substrat est constitué d'un dépôt d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) sur du verre, que l'on dénote FTO/Verre. Des échantillons ($10 \times 10 \text{ mm}^2$) ont été découpés à l'aide d'une lame à diamant de pièces commerciales achetés de SIGMA-ALDRICH de $100 \times 100 \text{ mm}^2$, de 2.3 mm d'épaisseur et ayant une résistivité surfacique de $7 \Omega/\text{sq}$.

Avant toute utilisation, tous les échantillons subissent un nettoyage de surface. La procédure de préparation entreprise est présentée dans le Tableau 3-1. Le bain d'ultrasons, montré sur la figure 3-4 permet de dissoudre les éventuels oxydes de surface afin de s'assurer d'une bonne adhésion entre le substrat et la couche déposée.

Tableau 3-1 : *Préparation de la surface des substrats.*

Préparation de surface	
Nettoyage savonneux	Solution savonneuse
Rinçage dans l'acétone	10 min
Rinçage dans l'eau distillée	10 min
Séchage	Papier absorbant



Figure 3-4 : *Bain aux ultrasons.*

2.4. Electrolytes étudiés

L'électrolyte est préparé à partir de produits chimiques de haut degré de pureté achetés de SIGMA-ALDRICH (analytique 99.999%) dissous dans de l'eau distillée. La solution a été formulée à partir chlorure de cuivre (CuCl_2), chlorure d'indium (InCl_3), chlorure de sélénium (SeCl_4) et le thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Le chlorure de potassium (KCl) sert ici de sel support pour améliorer la conductivité. Le pH est maintenu à un niveau acide (pH =3.9). L'électrodéposition se déroule à température ambiante (20 °C). Le détail de la composition de la solution est présenté dans le Tableau 3-2.

Tableau 3-2 : Composition de l'électrolyte de Cu, In, Se et S.

Composé	Concentration	
	mMol/L	g/L
CuCl₂	4	0.068
InCl₃	4	0.088
SeCl₄	4	0.088
Na₂S₂O₃	8	0.20
KCl	100	0.75

La préparation de l'électrolyte s'est déroulée selon :

- Remplissage la cellule à la moitié du volume final avec de l'eau distillée.
- Dissolution de CuCl₂, l'InCl₃, le SeCl₄ et le Na₂S₂O₃ puis le KCl.
- Ajustage au volume final avec de l'eau distillée.

2.5. Recuit sous vide

Le traitement thermique est réalisé dans un four tubulaire [7]. Ce four à chauffage résistif permet d'effectuer des recuits de plusieurs heures à une température maximale de 1100°C. L'enceinte de recuit est un tube en quartz autour duquel est enroulée une résistance chauffante. Il est hermétiquement fermé et isolé. Ce four est équipé d'une pompe, qui permet de faire le vide au sein de l'enceinte jusqu'à une pression de l'ordre de 10⁻⁶ mbar. Le contrôle de la température s'effectue via un thermocouple placé au niveau des résistances du four. Une image de cet équipement est montrée dans la figure 3-5.



Figure 3-5 : *Four à recuit sous vide.*

3. Techniques d'analyse

3.1. Spectrométrie de fluorescence aux rayons X (XRF)

3.1.1 Le principe de fonctionnement

La spectrométrie de fluorescence aux rayons X (XRF) est une technique d'analyse non destructive permettant de déterminer la composition d'un échantillon. Cette analyse est basée sur le phénomène de fluorescence X [8-9]. Lorsqu'un matériau est irradié par des rayons X, une partie des rayons va conduire à l'ionisation des atomes constituant le matériau en arrachant un électron d'une orbitale atomique interne, de basse énergie (de la couche K, par exemple). L'atome est alors dans un état excité instable. La dé-excitation de l'atome se fait par la transition électronique d'un électron d'une orbitale atomique, de plus haute énergie (de la couche L ou M, par exemple), vers la lacune électronique créée lors de l'excitation de l'atome. Cette dé-excitation s'accompagne de l'émission d'un photon X, dont l'énergie est caractéristique de l'atome émetteur. L'intensité du signal émis par un élément dans un échantillon étant proportionnelle à sa teneur dans la partie de l'échantillon irradiée par les rayons X. La profondeur d'analyse atteint plusieurs micromètres de profondeur.

3.1.2 Conditions expérimentales

L'appareil utilisé est un spectromètre de fluorescence X à dispersion en énergie, la figure 3-6, de marque Rigaku ZSX Primus IV (WDXRF). Il appartient à l'Unité de Recherche des Matériaux Emergents (URME) de l'Université F.A. de Sétif 1. Chaque mesure est effectuée avec un faisceau de rayons X irradiant une zone de 3 mm de diamètre, pendant une durée de 60 secondes, et permet de mesurer la composition et l'épaisseur des échantillons. Le nombre de mesures varie selon la taille de l'échantillon.



Figure 3-6 : *Photographie de l'XRF.*

3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

3.2.1 Le principe de fonctionnement

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse capable de produire des images à l'échelle nanoscopique de la surface d'un échantillon. Cette technique est basée sur l'interaction entre les électrons et la matière [10-11]. Lorsqu'un échantillon est soumis à un bombardement électronique, plusieurs phénomènes peuvent se produire :

- ✓ L'électron est rétrodiffusé : il interagit de façon quasi-élastique avec les atomes de l'échantillon, et se retrouve réémis par l'échantillon dans une direction proche de sa direction d'origine avec une faible perte d'énergie ;
- ✓ Un électron secondaire peut être réémis : l'électron primaire cède une partie de son énergie à un électron du cortège électronique qui se retrouve alors éjecté ;
- ✓ Les atomes à l'état excité peuvent se dé-exciter par émission d'un électron Auger ou d'un photon X (fluorescence).

Deux modes d'analyse sont généralement disponibles sur un microscope électronique à balayage : l'analyse des électrons rétrodiffusés ou l'analyse des électrons secondaires. Les électrons rétrodiffusés proviennent d'une plus grande profondeur d'échantillons (plusieurs centaines de nanomètres), ils sont sensibles au contraste chimique, tandis que les électrons secondaires, de plus faible énergie, proviennent d'une faible épaisseur d'échantillon (de 10 à 50 nanomètres de profondeur) et sont sensibles au contraste topographique.

3.2.2 Conditions expérimentales

Dans notre travail on a utilisé deux MEB pour observer les échantillons :

- FEG (Field Emission Gun, c'est-à-dire canon à émission de champ) à haute résolution de marque JEOL JSM-7001F de l'Université F.A. de Sétif. Cet appareil est couplé à un spectromètre d'analyse dispersive en énergie (EDX), qui permet l'analyse élémentaire des échantillons (une analyse semi-quantitative). Les analyses EDX ont été obtenues avec une tension appliquée de 25 kV. L'image du MEB est montrée dans la figure 3-7(a).
- Le microscope électronique à balayage (JEOL CM-5000 NeoScope), montré dans la figure 3-7(b), du centre de recherche UDCMA. Celui-ci permet d'atteindre des zooms jusqu'à $\times 40000$. La tension d'accélération utilisée est comprise entre 10 et 15 kV.

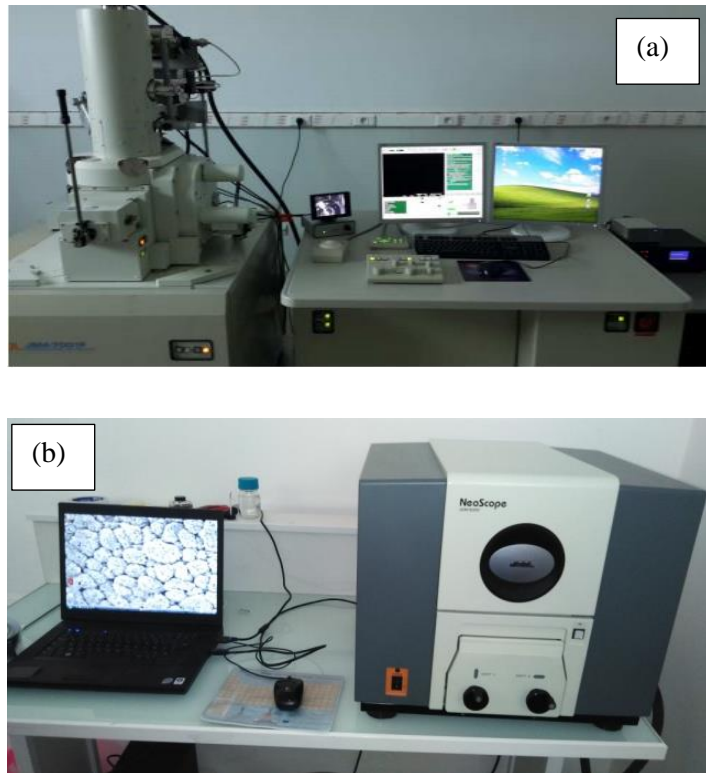


Figure 3-7 : Photographies des Microscopes électroniques à balayage.

3.3. Diffraction aux rayons X (DRX)

3.3.1 Le principe de fonctionnement

La diffraction aux rayons X permet de connaître l'organisation cristalline de la matière [12-13]. Le faisceau incident de rayons X interagit avec le nuage électronique des atomes du matériau étudié. Parmi toutes les interactions possibles, la "diffusion élastique" ou "diffusion de Rayleigh" se montre particulièrement intéressante. Dans ce mode d'interaction, les rayons X rebondissent simplement sur le nuage électronique et sont diffusés dans toutes les directions en gardant la même énergie et la même longueur d'onde.

Les rayons X diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, c'est-à-dire placés à intervalles réguliers, alors ces interférences peuvent être constructives dans certaines directions, destructives dans d'autres. Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction, la figure 3-8, et donnent des informations sur les paramètres cristallins du matériau étudié.

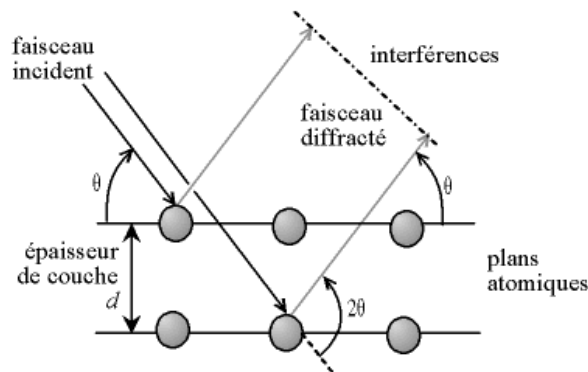


Figure 3-8 : Schéma du phénomène de diffraction.

L'acquisition des diffractogrammes s'effectue par irradiation d'un échantillon avec des rayons X de longueur d'onde λ , tout en faisant varier l'angle d'incidence θ du faisceau incident. La position sur le diffractogramme des rayons ainsi diffractés est directement reliée aux plans réticulaires de la structure cristalline. Ce phénomène de diffraction est régi par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3-1)$$

où d est la distance inter-réticulaire, θ est l'angle entre le plan atomique et le faisceau dévié, n l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde des rayons X. L'indexation des diffractogrammes permet d'établir la liste des phases cristallines en présence par comparaison avec la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard). A partir des informations collectées dans cette base, il est également possible de déterminer l'orientation préférentielle des films. La méthode consiste à normaliser l'intensité des différents pics présents sur les diffractogrammes expérimentaux par rapport à l'intensité théorique des pics indexés dans les données JCPDS.

3.3.2 Conditions expérimentales

L'appareil de mesure qui a été utilisé est un D8 Advance de la marque Bruker du Centre de Recherche des Technologies Avancées (CDTA). Les diffractogrammes ont été obtenus par variation de l'angle 2θ entre 30 et 140° à un pas de 0.02° et à une vitesse de 0.1 s/pas. L'anode utilisée est en cuivre ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$).

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 3-9. Ce montage comprend un tube à rayons monochromatiques X, 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 .



Figure 3-9 : *Photographie du diffractomètre aux rayons X.*

3.4. Profilomètre optique

3.4.1 Le principe de fonctionnement

Une diode laser émet un faisceau dans le proche infrarouge, qui est focalisé sur la surface à étudier grâce à une lentille collimatrice et à un objectif mobile. La lumière réfléchie par l'échantillon est alors collectée par un séparateur de faisceau, puis dirigé vers un prisme d'où émergent deux spots. Chaque spot est alors analysé par deux photodiodes.

Tant que la distance D , entre l'objectif et l'échantillon reste égale à la distance focale, les deux photodiodes perçoivent le même flux lumineux. En revanche, si cette distance change, ce n'est plus le cas. L'erreur de focalisation est alors détectée. Le système est asservi pour corriger cette erreur, et conserver cette distance D constante, grâce à un système de translation magnétique permettant de corriger la position de l'objectif. C'est le principe de la focalisation dynamique. Comme D est une constante, il suffit d'enregistrer les déplacements de la lentille mobile afin d'obtenir un profil de la surface étudiée.

3.4.2 Conditions expérimentales

Le profileur utilisé est un modèle de stylet Alpha-Step D-500 de la marque KLA Tencor, la figure 3-10, appartenant à l'unité de recherche URME de l'Université F.A. de Sétif 1. Il a la capacité de mesurer des hauteurs de pas 2D allant de quelques nanomètres à 1200 μm . Le D-500 prend également en charge les mesures 2D de la rugosité.

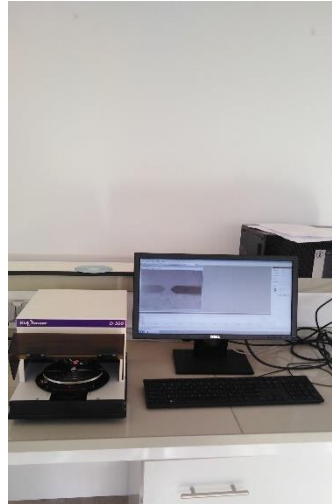


Figure 3-10 : *Photographie du profilomètre optique.*

3.5. Microscopie à Force Atomique (AFM)

3.5.1 Le principe de fonctionnement

Deux corps interagissent soit en s'attirant lorsque la distance les séparant est de plusieurs nanomètres, soit en se repoussant lorsque cette distance descend au-dessous du nanomètre ; la Microscopie à Force Atomique (AFM) utilise ce phénomène physique pour visualiser de façon tridimensionnelle, dans l'espace réel, des surfaces avec une résolution atomique [14].

On approche un levier (cantilever), muni d'une pointe, au voisinage de la surface à étudier et on mesure localement, et de manière contrôlée, les interactions entre cette sonde et la surface. Pour effectuer ces mesures, un faisceau laser est envoyé sur le levier. A l'approche de la surface de l'échantillon, le levier se courbe ce qui induit une déviation du faisceau laser. Le déplacement du spot laser est repéré grâce à une photodiode à 4 quadrants. Cette mesure du déplacement sert alors de signal d'erreur pour l'asservissement du module piézo-électrique sur lequel a été placé l'échantillon. L'asservissement consiste à déplacer l'échantillon de façon à maintenir la position

du spot laser entre les 4 photodiodes. Le cylindre piézo-électrique permet des déplacements latéraux et verticaux avec une résolution de l'ordre de 0.01 nm. Les coordonnées de ces déplacements sont stockées dans une matrice carrée à partir de laquelle est reconstituée par informatique la topographie de la surface étudiée.

3.5.2 Etude de la rugosité

A partir de la matrice carrée correspondant à l'image de la surface de l'échantillon, on caractérise la rugosité des films en calculant sa valeur quadratique (R_a), également appelée RMS (Root Mean Square), grâce à un programme installé dans le microscope AFM utilisant l'équation suivante pour effectuer les calculs :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{moy})^2}{N}} \quad (3-2)$$

où Z_i est la valeur verticale au point d'indice i , Z_{moy} est la valeur moyenne des Z_i et N est le nombre total des points. R_a représente la moyenne des écarts à la moyenne, R_p et R_v , respectivement, les pics les plus élevés au-dessus et en dessous de la moyenne, comme il est indiqué dans la figure 3-11.

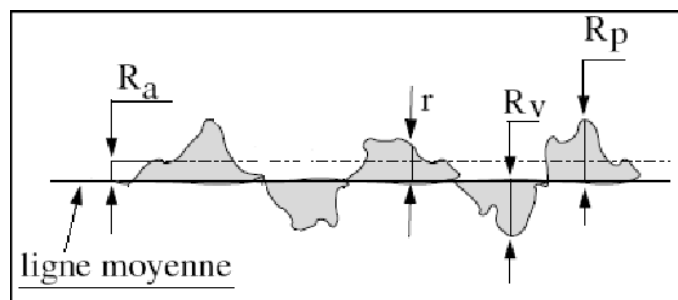


Figure 3-11 : *Principaux paramètres de la mesure de rugosité.*

3.5.3 Conditions expérimentales

L'appareil utilisé est un microscope à force atomique Asylum Research du laboratoire CIMN de l'Université F.A. de Sétif 1, que l'on montre dans la figure 3-12, avec une micropointe pyramidale intégrée. Le rayon de courbure de l'extrémité de la pointe est de l'ordre de 10 à 100 nm. Les surfaces sondées varient entre $500 \times 500 \text{ nm}^2$ et $20000 \times 20000 \text{ nm}^2$.



Figure 3-12 : *Photographie du microscope à force atomique du Laboratoire CIMN de l'Université F.A. de Sétif 1.*

3.6. Spectroscopie d'absorption UV-visible

3.6.1 Le principe de fonctionnement

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle des longueurs d'onde dans lequel les mesures sont faites. On peut distinguer les domaines suivants: ultraviolet-visible (UV-Vis), infrarouge (IR) et microonde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté dans la figure 3-13, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine UV-Vis - la gamme spectrale (300-1000 nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques : le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [15].

3.6.2 Conditions expérimentales

Le spectrophotomètre UV-Vis utilisé pour les mesures est le modèle SHIMADZU UV-1601, montré dans la figure 3-14. Il s'agit d'un spectrophotomètre à double faisceau. Un faisceau traverse l'échantillon pendant que l'autre traverse une référence. L'excitation photonique a été fournie par une lampe à décharge au deutérium pour la partie UV et une lampe

halogène tungstène pour la partie visible. Des cuves en quartz, matériau transparent au rayonnement UV-Vis de 1 cm de trajet optique ont été utilisées comme support.

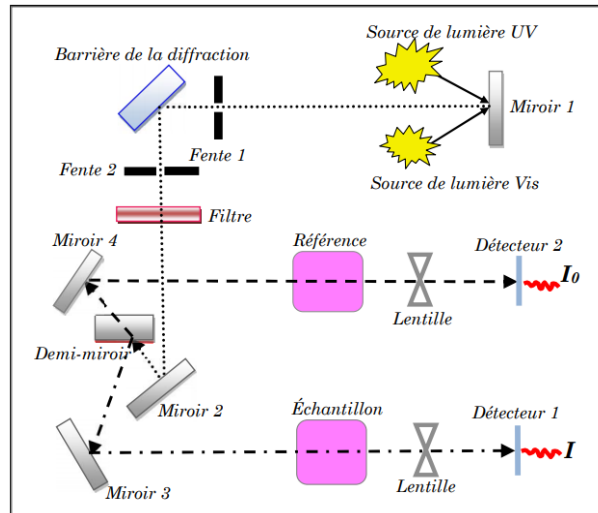


Figure 3-13 : *Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.*



Figure 3-14 : *Photographie du spectrophotomètre UV-Vis.*

3.6.3 Estimation de la valeur de la bande interdite

La bande interdite d'un semiconducteur correspond à l'énergie minimale entraînant le phénomène d'absorption des photons. La méthode permettant son extraction consiste dans un premier temps à calculer le coefficient d'absorption, α , à partir de la relation de Beer-Lambert [15]:

$$\alpha = 2.303 \times \frac{A}{L} \quad (3-3)$$

où A est l'absorbance et L est l'épaisseur du film.

Selon la théorie de l'absorption optique dans les semiconducteurs [15], l'énergie de la bande interdite E_g se relie au coefficient d'absorption par la relation :

$$(\alpha h\nu) = A(\alpha h\nu - E_g)^{n/2} \quad (3-4)$$

où h est la constante de Planck, ν est exprimé par c/λ , A est une constante et n est un facteur associé au type de transition ($n = 1$ pour une transition directe; $n = 4$ pour une transition indirecte).

4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les différents outils que nous avons utilisé pour mener à bout ce thème de recherche. Nous avons débuté par donner des notions sur l'électrochimie et les conditions expérimentales que nous avons appliqué lors de la préparation des échantillons. Les techniques utilisées sont la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie, réalisées à l'aide d'un montage à trois électrodes, avec pour électrode de travail un substrat FTO/Verre. Le principe de fonctionnement ainsi que l'appareillage des différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisé ont été décrits en fin de partie de ce chapitre. Ceci inclut pour la composition (XRF et EDX), la morphologie (MEB et AFM), la structure cristallographique (DRX), l'épaisseur (profilomètre optique) et les propriétés optiques (UV-Visible).

Références

- [1] C.G. Zoski, Handbook of Electrochemistry, Elsevier, (2007).
- [2] M. Bouroushian, Electrochemistry of Metal Chalcogenides, Springer-Verlag, Berlin, (2010).
- [3] D.C. Harris, Quantitative Chemical Analysis, 9th Ed., Freeman, (2016).
- [4] B. Khaniche, H. Benamrani, A. Zouaoui, A. Zegadi, Mater. Sci. Semicond. Proc. 27 (2014) p. 689.
- [5] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, Fundamentals of analytical chemistry, 7th Ed., Harcourt Brace College Publishers, (1995).
- [6] P. Zanello, Inorganic electrochemistry: theory, practice, and application, 1st Ed., Royal Society of Chemistry, (2003).
- [7] F.Z. Satour, A. Zegadi, Infrared Phys. Technol. 96 (2019) p. 238.
- [8] B. Beckhoff, B. Kanngießner, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff (Eds.), Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, Springer, (2006).
- [9] R. Jenkins, X-ray Fluorescence Spectrometry, 2nd Ed., Wiley, (1999).
- [10] J. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, C.E. Lyman, D.C. Joy, E. Lifshin, L.C. Sawyer, J.R. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Springer Verlag, (1992).
- [11] C. Colliex, La microscopie électronique, Les presses universitaires de France, (1998).
- [12] W. Clegg, Crystal Structure Determination, Oxford University Press, (1998).
- [13] W. Massa, Crystal Structure Determination, Springer, (2004).
- [14] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) p. 930.
- [15] J.I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Dover, New York, (1971).

Chapitre 4



Synthèse & Caractérisation du Composé CISSe

Synthèse & Caractérisation du Composé CISSe



1. Introduction	74
2. Analyse électrochimique.....	75
3. Caractérisation des couches minces de CISSe	80
4. Conclusion.....	89

1. Introduction

De nos jours, il existe une grande motivation à réduire l'exploitation des ressources en gaz à effet de serre telles que le pétrole et le carbone, tout en encourageant l'utilisation de l'énergie solaire en raison de sa propreté et de sa capacité de renouvellement. C'est pour cette raison que l'industrie d'aujourd'hui tente d'utiliser les systèmes solaires dans le cadre d'une utilisation publique en privilégiant des cellules solaires d'un coût extrêmement faible, qui sont encore relativement onéreuses. En conséquence, de nombreux matériaux semi-conducteurs ont été étudiés pour être appliqués à la fabrication de cellules solaires de haute qualité et à faible coût. Les semiconducteurs à base de chalcopyrite à base de cuivre sont parmi ces candidats potentiels en ce qui concerne leurs propriétés utiles telles que la bande interdite directe optimale, le coefficient d'absorption élevé et leur stabilité élevée [1].

CuInSe₂ (CIS) et ses alliages quaternaires CuIn(Se,S)₂, Cu(In,Ga)Se₂, Cu(In,Al)Se₂ et Cu(In,Ga)S₂ suscitent un intérêt croissant dans les récentes recherches en optoélectronique et applications photovoltaïques [2-4].

Les composés chalcopyrites CuIn(Se,S)₂ (CISSe) sont des matériaux hautement absorbants (10^5 cm^{-1} près du bord fondamental) qui peuvent être utilisés dans la fabrication de cellules solaires en couches minces en raison de leur bande interdite directe, qui se situe dans la plage de 1.05 à 1.67 eV, et qui est proche de la valeur optimale pour englober le spectre solaire [2-6].

Une tâche difficile à résoudre lors de la synthèse de ces alliages ternaires et quaternaires consiste à trouver des moyens afin de contrôler leur composition, leur phase et leur structure en raison des divers paramètres intervenant dans la préparation. Plusieurs techniques ont été explorées pour préparer des films minces CISSe visant à optimiser leur composition, leur épaisseur ainsi que leurs conditions de dépôt [6-12]. Parmi ces techniques, on trouve la méthode électrochimique, en particulier l'électrodéposition [13-15].

Cette méthode présente les avantages d'être moins chère, de ne pas avoir besoin de produits de départ de haute pureté, d'offrir un rendement élevé et de produire moins de résidus polluants. De plus, l'équipement utilisé est simple et permet de déposer des couches sur des substrats de grandes surfaces avec une certaine souplesse dans le contrôle de l'épaisseur du film.

2. Analyse électrochimique

Le processus de dépôt de Cu-In-Se-S et le mécanisme de formation des couches minces de $\text{CuIn}(\text{Se},\text{S})_2$ sont analysés par des méthodes électrochimiques. Le comportement électrochimique des constituants individuels a été étudié afin de déterminer les processus appropriés nécessaires à la préparation des couches minces de CISSe.

2.1. Le cuivre

Pour étudier l'électrochimie du cuivre sur FTO/verre, nous avons effectué une voltamétrie cyclique d'une solution aqueuse de 4 mM de chlorure de cuivre (CuCl_2) et de 0.5 M KCl sur l'électrode FTO. Le pH de la solution était de 3.9. Le voltamogramme illustré dans la figure 4-1 a été enregistré dans une plage de potentiels de -600 à +600 mV/ECS à une vitesse de balayage de 20 mV/s. Il est caractérisé par la présence du pic de réduction, au voisinage de -125 mV, correspondant à la réduction du cuivre bivalent ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$) sur FTO. Au balayage de retour, un pic d'oxydation est observé au voisinage de 180 mV, ce qui correspond à l'oxydation du cuivre, qui commence à se déposer à la surface de l'électrode FTO.

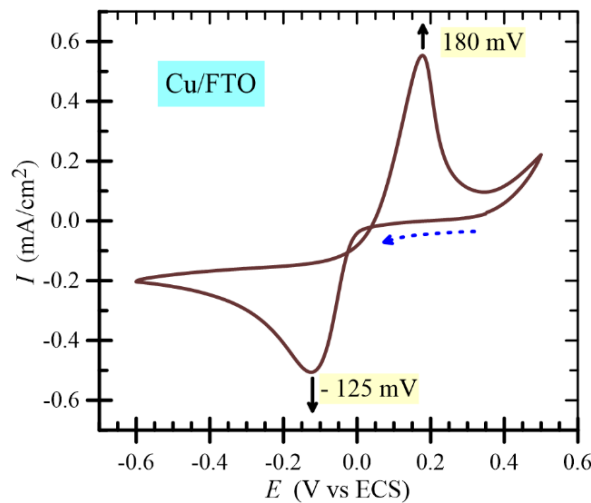


Figure 4-1 : Voltamogramme de cuivre sur FTO/Verre.

2.2. L'indium

La figure 4-2 montre le voltamogramme d'une solution aqueuse de 4 mM de InCl_3 mélangée à 0.5 M KCl sur l'électrode FTO verre. Le pH de la solution est ajusté à 3.9. Le voltamogramme montre clairement la présence de la réduction maximale à -780 mV/ECS, qui est due à la réduction de l'indium ($\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{In}^0$). Au balayage de retour, un pic d'oxydation

est observé à -650 mV/ECS, correspondant à l'oxydation de l'indium déposé sur la surface FTO/verre.

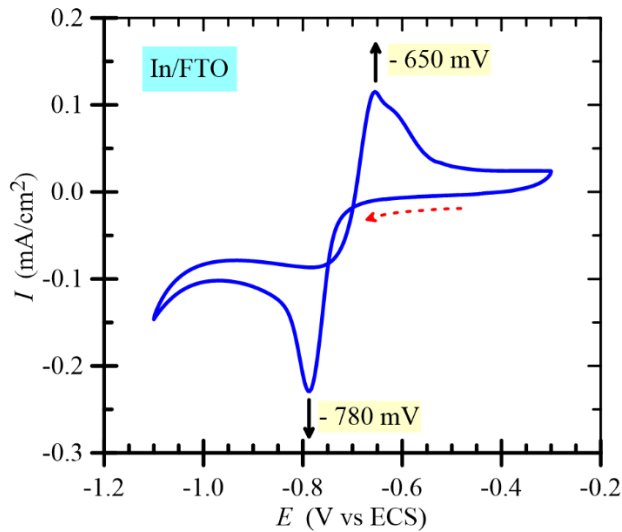


Figure 4-2 : Voltamogramme d'indium sur FTO/Verre.

2.3. Le sélénium

La figure 4-3 montre le voltamogramme dans un bain contenant 4 mM de SeCl_4 et de 0.5 M de KCl sur l'électrode FTO/verre. Le pH est a été ajusté autour de 3.9. Pour la solution de Se, la courbe présente un pic cathodique remarquable à environ -600 mV/ECS. Ce pic correspond au dépôt de sélénium par réduction du sélénium ionique ($\text{Se}^{4+} + 4e^- \rightarrow \text{Se}^0$). Par contre, il n'y a pas de pic d'oxydation au sélénium, ce phénomène a déjà été observé auparavant [16].

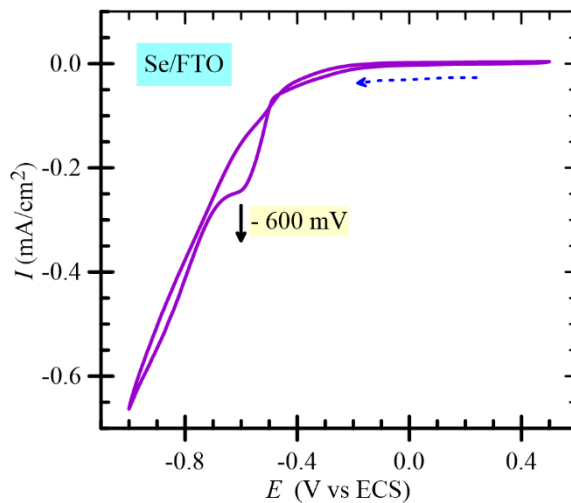


Figure 4-3 : Voltamogramme de sélénium sur FTO/Verre.

2.4. Le soufre

La figure 4-4 montre le voltamogramme enregistré d'un bain contenant 8 mM de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et 0.5 M de KCl, avec un pH de 3.9. Contrairement au voltamogramme de sélénium, celui du soufre a un comportement similaire à celui du cuivre et de l'indium, avec des pics de réduction et d'oxydation distincts observés à -530 et -210 mV/ECS, respectivement. Le dépôt de soufre sur la surface de l'électrode en FTO/verre suit la réaction chimique suivante :

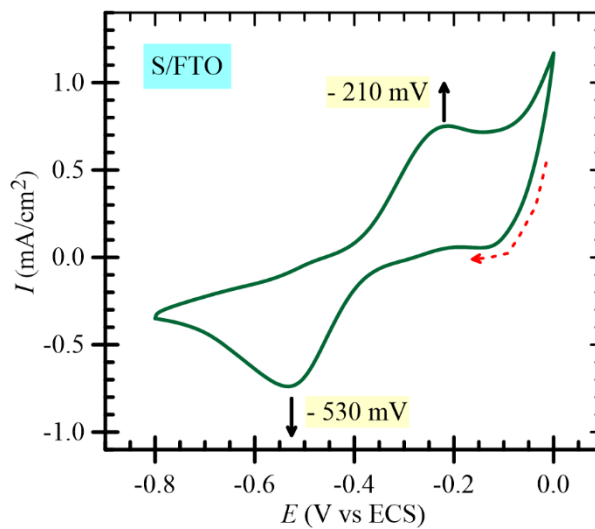


Figure 4-4 : Voltamogramme de soufre sur FTO/Verre.

2.5. Etude électrochimique de binaires

Les dépôts de composés binaires de CISSe ont également été étudiés en prenant en compte les voltamogrammes des composants élémentaires. Par exemple, nous avons effectué une voltamétrie cyclique d'une solution aqueuse contenant 4 mM de CuCl_2 et 8 mM de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mélangés à 0.5 M de KCl, pH = 3.9. Le cycle, illustré à la figure 4-5, a été enregistré dans la plage de potentiels allant de -1000 à 600 mV/ECS à une vitesse de balayage de 20 mV/s. D'après le voltamogramme, le pic à 90 mV/ECS correspond à la réduction de Cu, tandis que celui à 610 mV/ECS est dû à la réduction de S. Par rapport aux résultats de dépôt obtenus des constituants élémentaires on remarque que le pic de Cu s'est déplacé vers des potentiels positifs alors que celui de S s'est rapproché des potentiels négatifs. Au balayage de retour, on constate la présence de deux pics d'oxydation, l'un de Cu à 340 mV/ECS et celui de S à -140 mV/ECS indiquant le début du dépôt du film selon la réaction chimique :

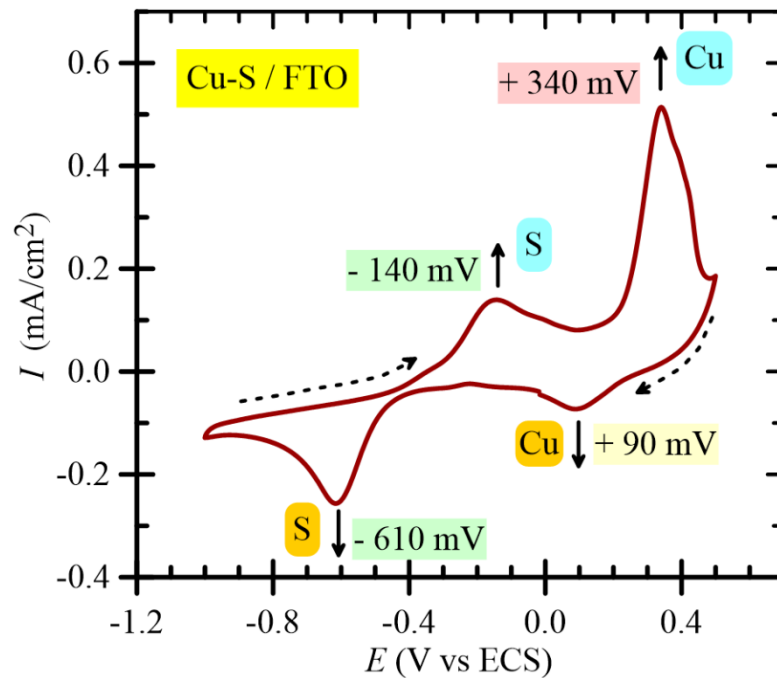
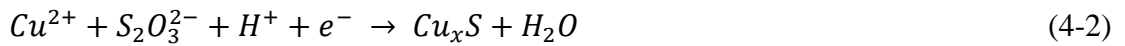


Figure 4-5 : Voltamogramme du composé binaire Cu-S sur FTO/Verre.

2.6. Etude électrochimique du composé Cu-In-Se-S

La figure 4-6 présente la courbe de voltamétrie cyclique d'une solution aqueuse contenant les sels métalliques : 4 mM de CuCl_2 , 4 mM de InCl_3 , 4 mM de SeCl_4 et 8 mM de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, conjointement avec 0.1 M de KCl. Le balayage dans la région cathodique a montré la présence de pics de réduction des quatre constituants : cuivre, soufre, sélénium et indium aux potentiels de -210, -670, -920 et -1180 mV/ECS, successivement. Dans le balayage inverse, deux pics de réoxydation intenses sont observés au voisinage de +55 et 338 mV/ECS et sont attribués à l'oxydation du cuivre et du soufre, respectivement. Les deux épaules observées proches des potentiels -155 et -330 mV/ECS sont attribuées à deux étapes d'oxydation de l'indium. Leur faible intensité est due à son potentiel de réduction très négatif. Avec des balayages répétés, une légère modification des potentiels des pics de réduction et de réoxydation de l'espèce est observée, voir la figure 4-7. Ceci est dû aux changements de surface de l'électrode de travail, à savoir le substrat FTO/verre.

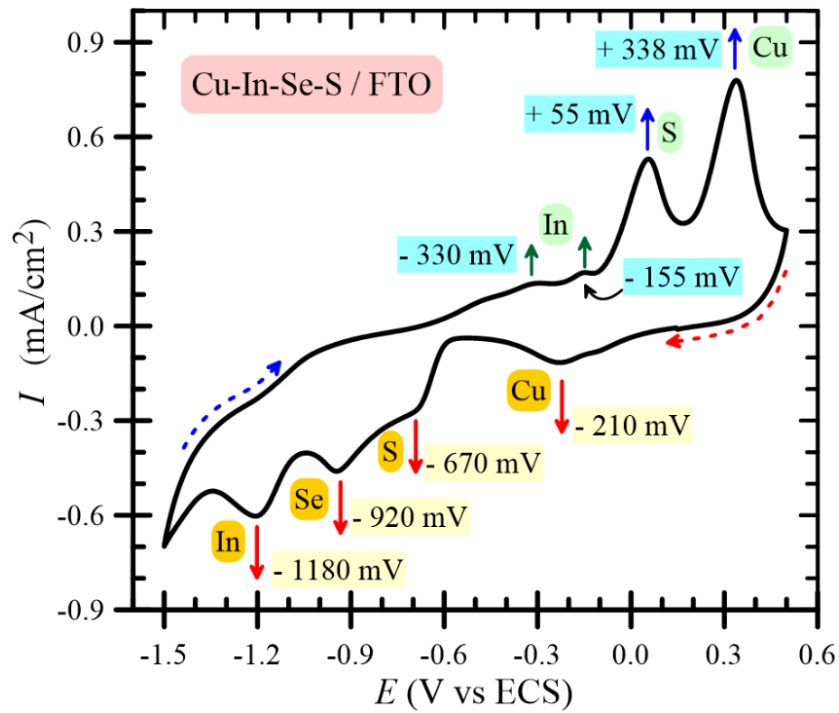


Figure 4-6 : Voltammogrammes enregistrés du composé quaternaire $CuInSSe$ sur des substrats de verre revêtus de FTO à une vitesse de 20 mV/s.

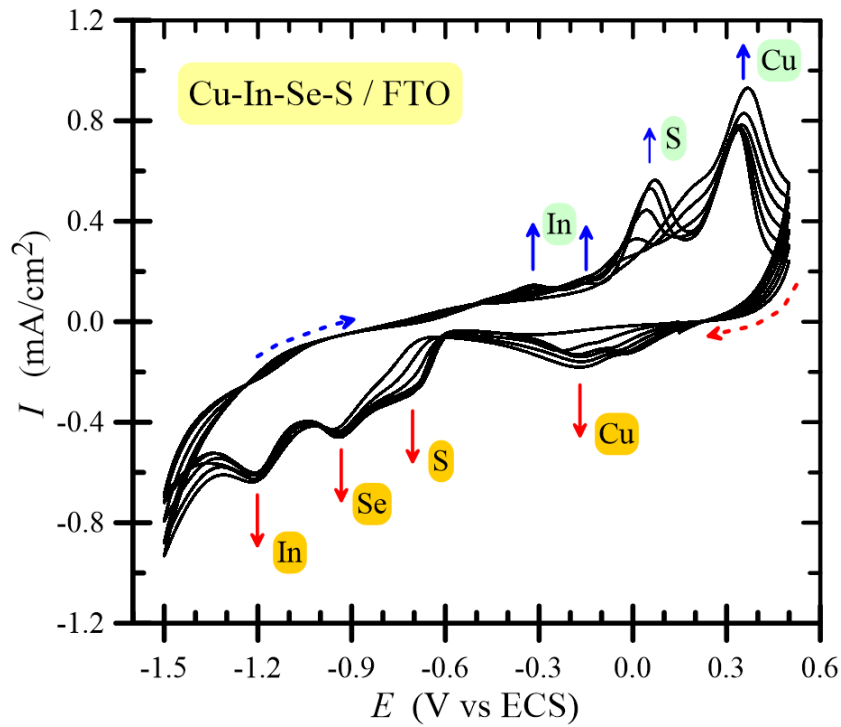


Figure 4-7 : Multi-Voltammogrammes enregistrés du composé quaternaire $CuInSSe$ sur des substrats de verre revêtus de FTO à une vitesse de 20 mV/s.

2.7. Préparation de couches minces de CISSe

Une fois que l'analyse électrochimique a été effectuée et qu'une décision a été prise sur les potentiels appliqués des différents constituants de CISSe ainsi que sur d'autres paramètres liés à la croissance des dépôts, plusieurs films ont été préparés, dont certains ont été soumis à un traitement thermique dans un environnement sous vide à 300°C pendant une heure.

3. Caractérisation des couches minces de CISSe

3.1. Analyse DRX

La structure et les phases cristallographiques des films ont été étudiées par diffraction aux rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre de marque Bruker. Les rayons X ont été produits à partir d'une source de rayonnement $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde $\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$. Le balayage a été effectué entre $2\theta = 10^\circ$ et 80° . Un spectre DRX typique d'un film tel qu'il a été électrodéposé sans avoir subi un traitement thermique est présenté sur la figure 4-8. Cette même figure inclut aussi le spectre du même film mais cette fois-ci le film ayant subi un traitement de recuit dans une atmosphère sous vide à la pression de 10^{-6} mbar.

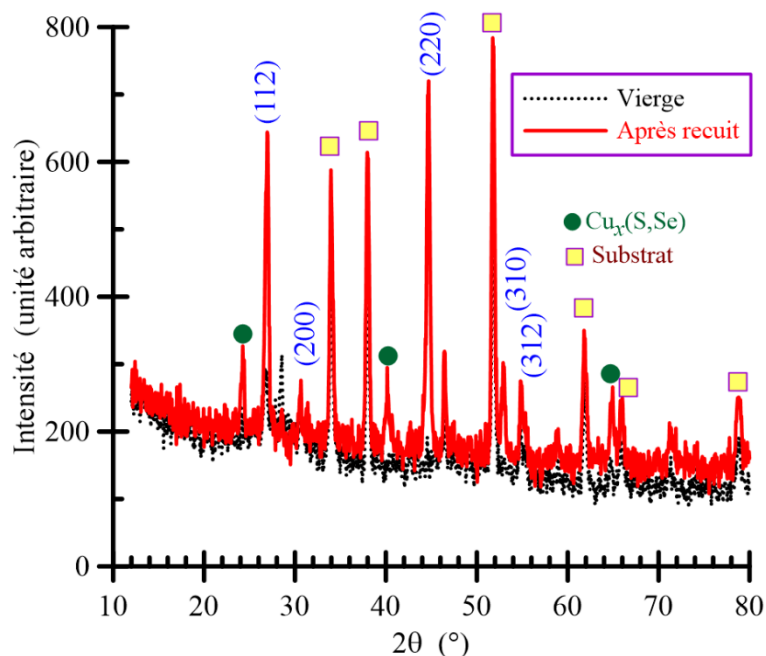


Figure 4-8 : *Diffractogrammes de spécimens de couches minces de CuIn(S,Se)_2 enregistrés avant et après le traitement thermique.*

Dans l'échantillon non-traité, nous observons la présence de pics d'indices de plan cristallin (112), (200), (220) et (312) appartenant au CISSe quaternaire, bien que leurs intensités soient submergées par celles du substrat et phases secondaires. Néanmoins, cela indique clairement que le cristal a bien été formé. Après le traitement thermique, davantage de pics des phases du composé sont détectés et il est observé que l'intensité des pics de diffraction a augmenté, ce qui indique une cristallinité améliorée des films [17].

3.2. Mesure de la composition

Deux techniques de mesure ont été utilisées pour déterminer la teneur en pourcentage atomique des constituants dans les échantillons. La spectroscopie de fluorescence X (XRF) utilisant l'équipement ZSX Primus IV a d'abord été utilisée sur des échantillons avant et après le traitement thermique. La seconde technique, utilisée uniquement sur des échantillons traités, était la spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX) d'un microscope électronique à balayage (JEOL JSM-7001F). Ces analyses permettent une évaluation quantitative et qualitative des constituants chimiques contenus dans les échantillons préparés.

3.2.1 Analyses XRF

Les compositions chimiques de plusieurs films ont été examinées avec XRF. La figure 4-9 montre les pics individuels détectés des principaux constituants de CISSe avec des intensités variables et confirmant ainsi l'électrodéposition du composé $\text{CuIn}(\text{Se},\text{S})_2$ sur les substrats de FTO/verre. La figure montre également des graphiques comparatifs des spectres de fluorescence X mesurés sur un film électrodéposé avant et après le traitement thermique. On observe que le contenu des composants individuels est affecté dans les intensités des pics suite au processus de recuit auquel le film a été soumis. Les résultats XRF de quelques films avant et après le traitement post-recuit sont présentés dans le triangle de composition de la figure 4-10 et sont détaillés dans le Tableau 4-1. Le tableau contient également les pourcentages en pourcentage atomique détectés de ($|\text{S}|$ et $|\text{Se}|$), le rapport ($|\text{S}|/|\text{Se}|$) ainsi que le rapport de stoechiométrie de valence (x) dans la composition chimique du composé $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. Ces résultats sont les moyennes de mesures de plusieurs spots à la surface des échantillons. Le traitement de recuit a nettement amélioré la composition des échantillons, en se rapprochant beaucoup plus de la composition stoechiométrique de l'alliage. Tous les échantillons étaient

déficients en cuivre et riches en indium et l'ensemble ($|S| + |Se|$). Le x déterminé à partir de la présente solution préparée avec le pH ajusté à 3.9 est d'environ 0.34.

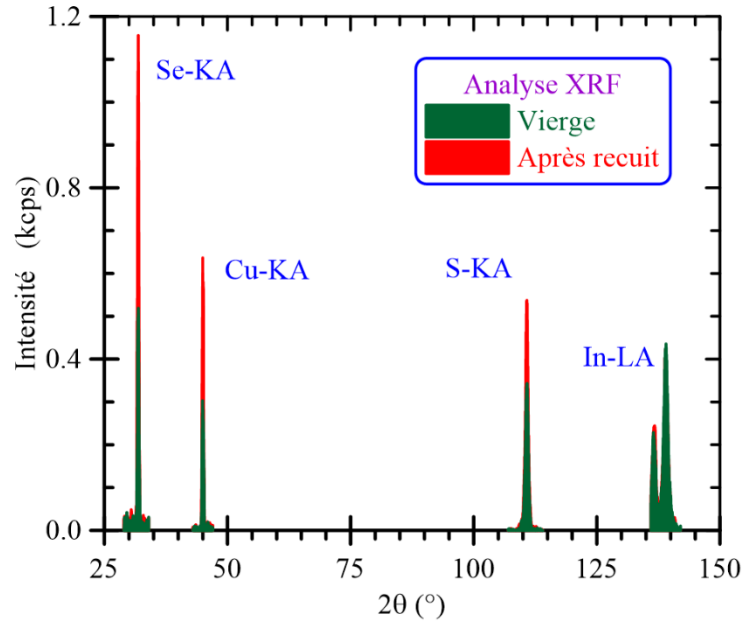


Figure 4-9 : *Diagrammes comparatifs de spectres XRF de couches minces électrodéposés de $CuIn(Se,S)_2$ avant et après le traitement thermique.*

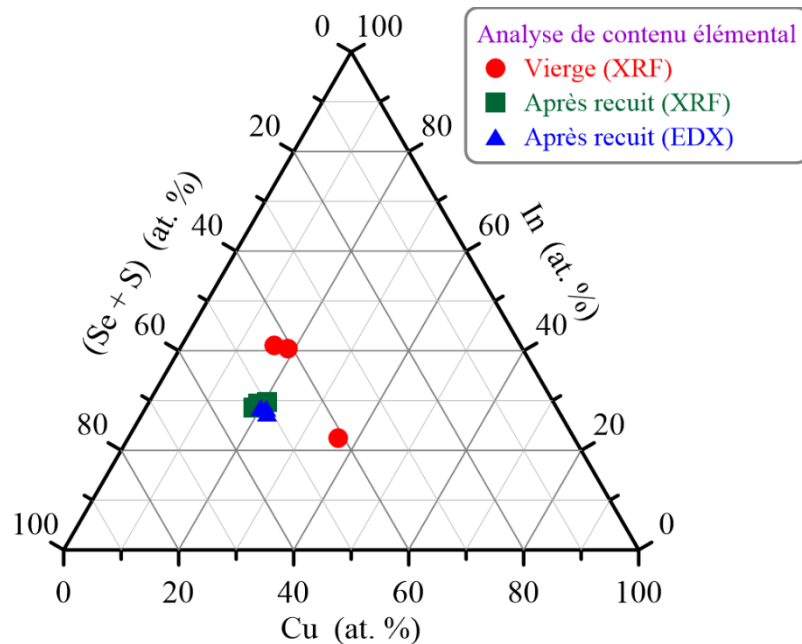


Figure 4-10 : *Représentation sous forme de diagramme triangulaire des résultats XRF et EDX de couches minces de $CuIn(Se,S)_2$ avant et après le traitement thermique.*

Tableau 4-1 : *Mesures XRF et EDX du contenu du poids atomique des constituants des couches minces de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ avant et après le traitement thermique.*

Echantillon	Composition des films de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ (Atomique %)						
	Cu	In	S	Se	S + Se	S / Se	<i>x</i>
XRF							
(Vièrge)							
S1	18.8	40.4	13.35	27.45	40.8	0.49	0.327
S2	36.6	22.4	11.7	29.3	41.0	0.40	0.285
S3	16	41.1	19.7	23.1	42.8	0.85	0.46
(Après recuit)							
S1	18.8	28.54	18.4	34.26	52.66	0.54	0.349
S2	19.2	29.4	17.5	33.9	51.40	0.52	0.34
S3	20.6	29.64	17.86	31.9	49.76	0.56	0.358
EDX							
(Après recuit)							
S1	20.04	28.52	16.2	35.24	51.44	0.46	0.314
S2	21.06	28.45	17.3	33.19	50.49	0.52	0.342
S3	21.62	27.4	17.4	33.58	50.98	0.52	0.341

3.2.2. Analyses EDX

Ici, seule la composition chimique des films ayant subi le recuit a été examinée avec EDX. Les résultats obtenus des teneurs en atomes de différents constituants des mêmes films qui ont déjà été examinés à l'aide d'un XRF sont décrits dans le triangle de composition de la figure 4-

10. Les détails de l'analyse, parmi d'autres données, sont présentés dans le Tableau 4-1. Une amélioration significative de la composition a été remarquée. Les résultats EDX obtenus sont presque similaires à ceux de XRF. Ils révèlent que les échantillons sont pauvres en Cu et riches en indium ainsi que de l'ensemble ($|S| + |Se|$). Ici de même, le composé $CuIn(S_xSe_{1-x})_2$ indique à nouveau x près de 0.34.

3.3. Analyse de la morphologie

3.3.1. MEB

La figure 4-11 montre des vues prises de la surface de couches minces de $CuIn(S,Se)_2$ déposées par voie électrochimique sur des substrats de verre revêtus de FTO avant (a) et après (b) le traitement de recuit.

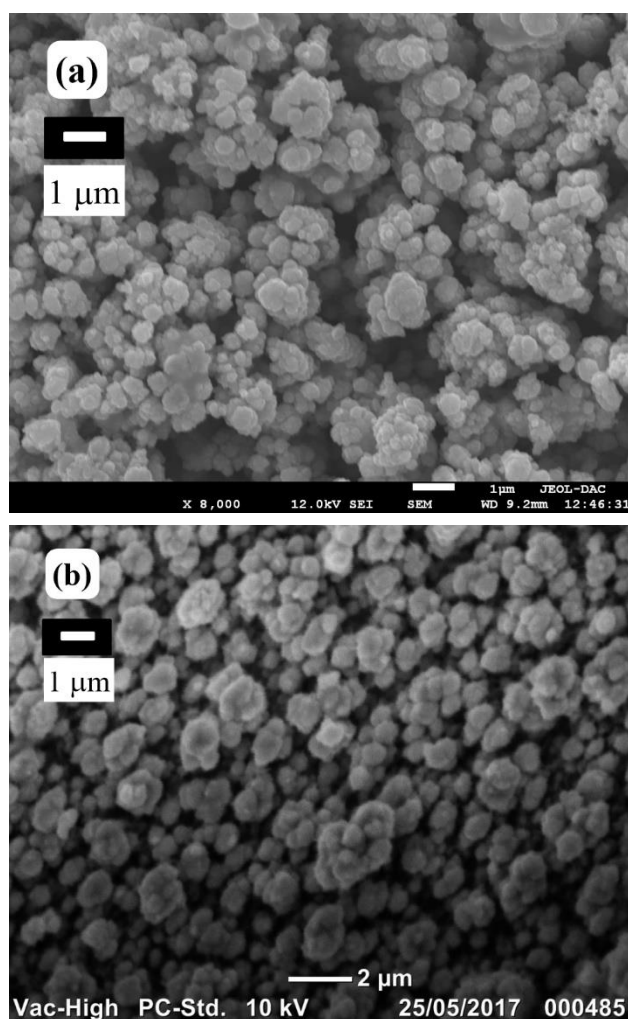


Figure 4-11 : *Images MEB prises de la surface de films électrodéposés de $CuIn(S,Se)_2$. (a) tel que préparé ; (b) après le traitement thermique sous vide.*

Dans les deux cas, on observe des grains dont la taille est comprise entre 200 et 500 nm, répartis uniformément sur toute la surface du substrat. La présence de ces grains semble toutefois indiquer que les particules de CISSe sont agglutinées pour former des agrégats de plus grandes tailles. Après recuit, on constate que ces particules apparaissent bien définies et d'épaisseur assez homogène avec une répartition plus uniforme.

3.3.2. AFM

Les images AFM ont montré le type granulaire de la morphologie de surface des échantillons, comme illustré sur la figure 4-12 des films avant (a et b) et après le recuit thermique (c et d). La rugosité des films ainsi préparés variait autour de 140 nm et celle des films traités thermiquement était d'environ 73 nm. La surface du film s'est révélée être plus homogène après le traitement de recuit. Ce processus a également affecté l'épaisseur du film.

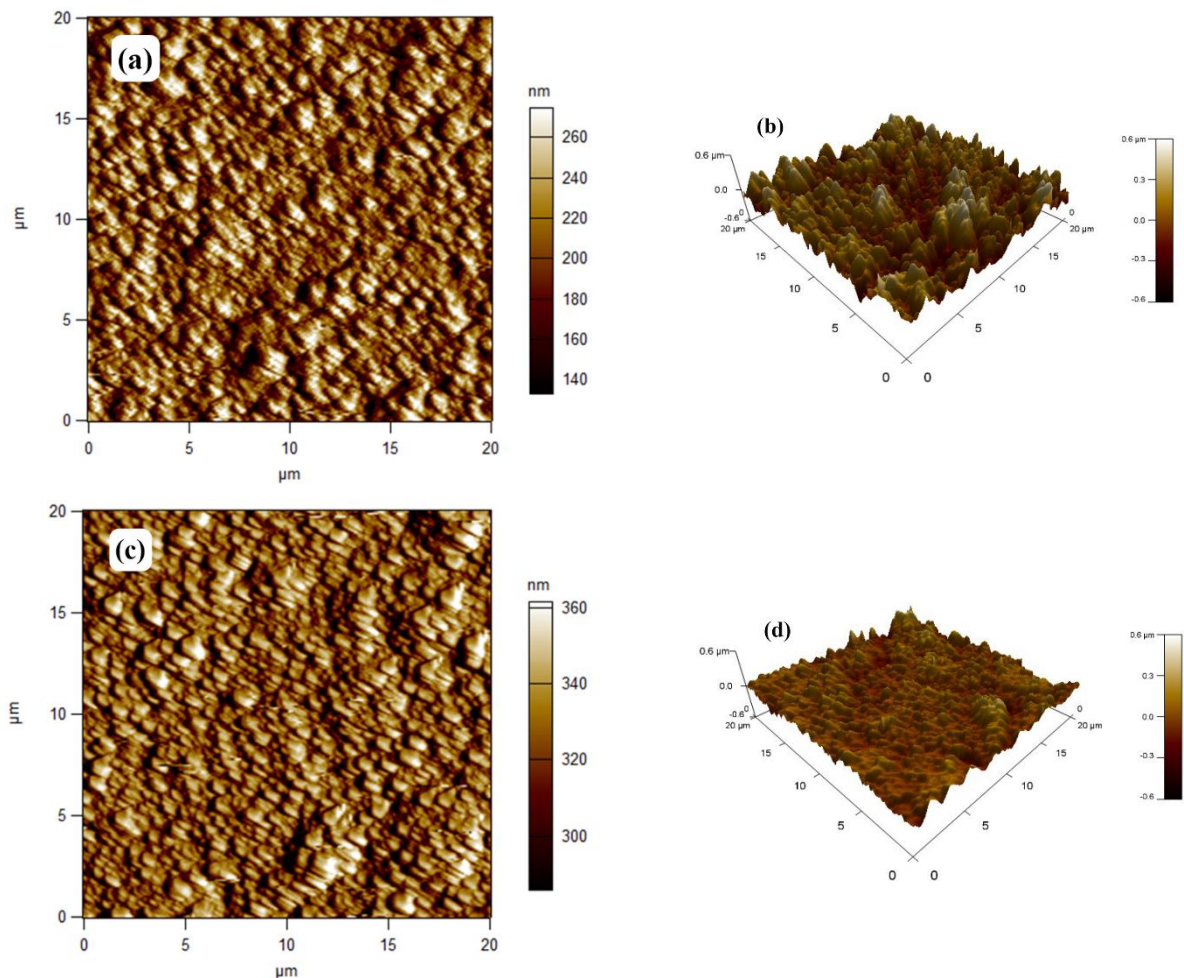


Figure 4-12 : *Images AFM de surface des films tels préparés (a et b) et après le traitement thermique (c et d).*

3.4. Analyse optique

3.4.1. Mesure de l'épaisseur

La figure 4-13 montre le profil typique d'un échantillon en couches minces de $\text{CuIn}(\text{Se},\text{S})_2$ électrodéposé sur un substrat de FTO/verre après avoir subi le recuit thermique. Ce profil a été mesuré en déplaçant un stylet laser sur la surface de l'échantillon. A partir de la figure, il est clair que la surface est uniforme, ce qui est conforme aux résultats du MEB et de l'AFM, et que l'épaisseur du film est de l'ordre de 1 μm .

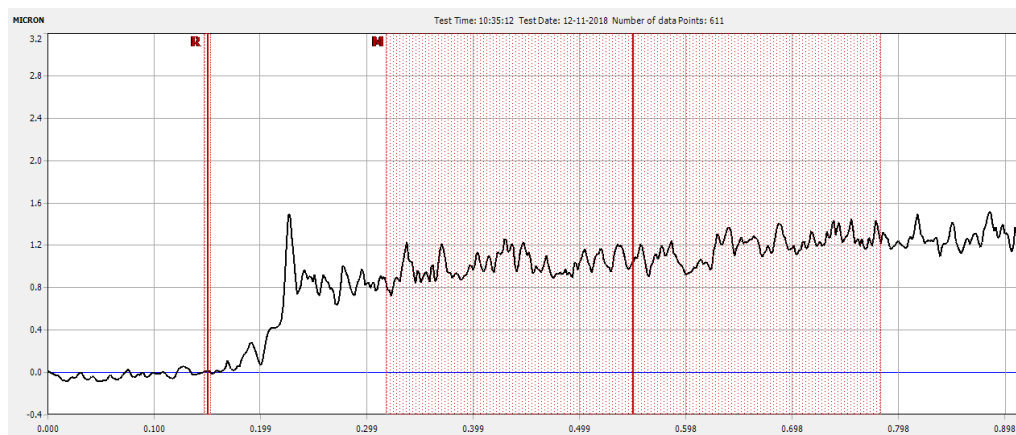


Figure 4-13 : Profil de surface d'un film de $\text{CuIn}(\text{Se},\text{S})_2$ ayant subi un recuit thermique.

3.4.2. Absorption UV-visible

La figure 4-14 montre le spectre de transmission UV-visible à la température ambiante d'un film de $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ ayant subi le recuit thermique. Ce spectre a été mesuré dans la gamme d'énergies des photons de 1 à 4 eV. Ceci a été obtenu en utilisant le spectrophotomètre Shimadzu UV1601. Le coefficient d'absorption est déterminé à partir du spectre mesuré de transmission à l'aide de la relation Beer-Lambert :

$$\alpha = 2.303 A / L_s \quad (4-3)$$

où L_s est l'épaisseur du film et A est l'absorbance, qui donnée par :

$$A = 2 - \log(\%T) \quad (4-4)$$

où $\%T$ est le pourcentage en transmission.

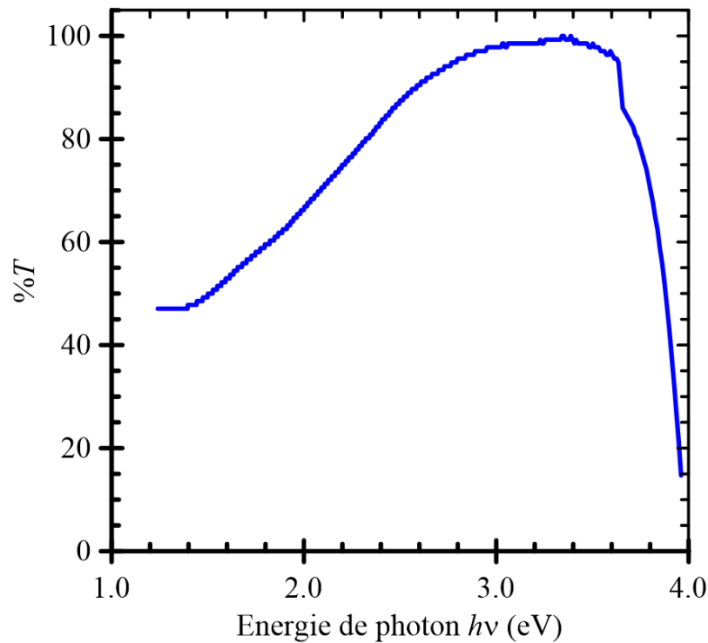


Figure 4-14 : *Spectre de transmission mesuré d'un film électrodéposé de $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ sur des substrats de verre revêtus de FTO (après recuit).*

En supposant une épaisseur du film de près de 1 μm , voir la figure 4-13, la dépendance spectrale du coefficient d'absorption sur l'énergie des photons est illustrée à la figure 4-15. Un coefficient d'absorption élevé, $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$, est indiqué auprès le bord fondamental, autour $h\nu = 1.2 \text{ eV}$.

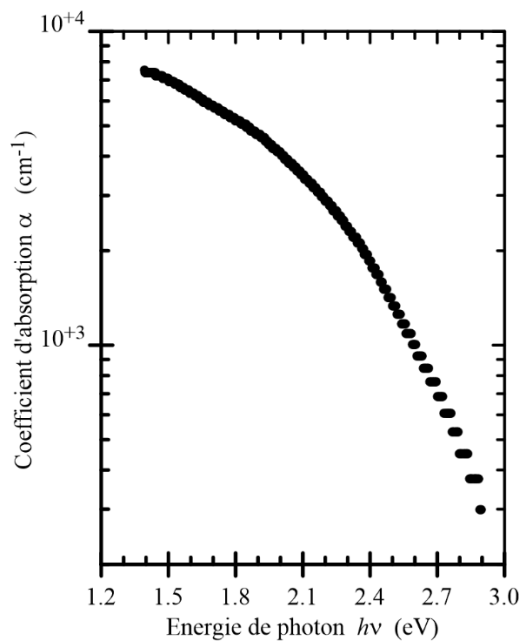


Figure 4-15 : *Dépendance spectrale du coefficient d'absorption du film (après recuit).*

L'énergie de la bande interdite a été déterminée à partir de la dépendance de $(\alpha h\nu)^2$ sur l'énergie des photons ($h\nu$), présentée dans la Figure 4-16. L'analyse du spectre expérimental indique que pour $h\nu > E_g$ (l'énergie de la bande interdite), le spectre d'absorption peut être décrit par la relation :

$$(\alpha h\nu)^2 = h\nu - E_g \quad (4-5)$$

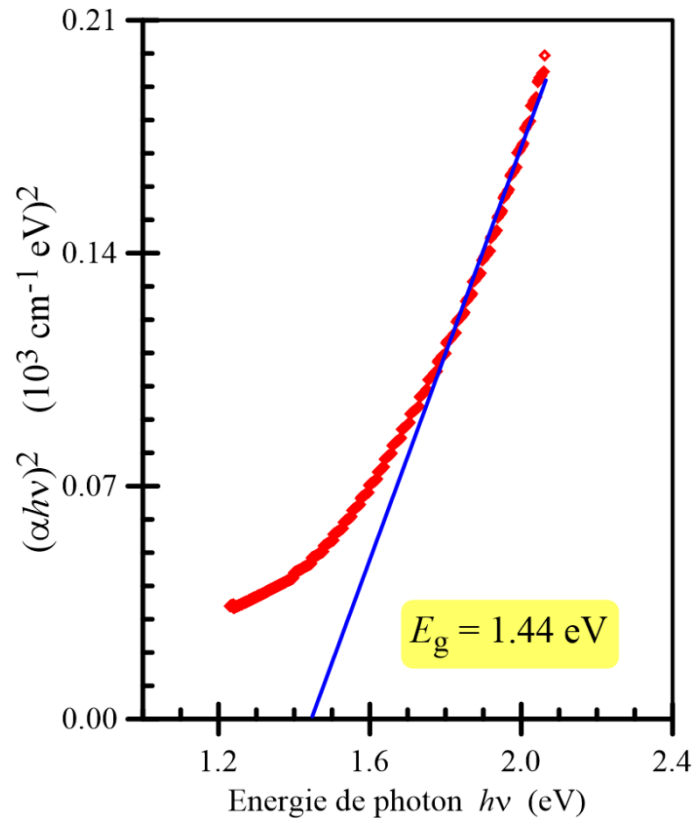


Figure 4-16 : *Dépendance spectrale de $(\alpha h\nu)^2$ sur l'énergie des photons ($h\nu$).*

Cela implique que le film est bande directe en accord. La valeur de l'énergie de gap est obtenue en extrapolant la droite à l'axe $Y = 0$. L'énergie de gap déterminée est $E_g = 1.44$ eV, sachant que les énergies de gap rapportées des alliages CuInSe₂ et CuInS₂ sont, respectivement, de 1.02 et 1.53 eV.

Il est important de souligner que cette valeur obtenue de E_g est optimale pour que le matériau soit utilisé comme couche absorbante dans les applications de dispositifs photovoltaïques [18].

4. Conclusion

Nous avons élaboré des couches minces de $\text{CuIn}(\text{Se},\text{S})_2$ sur des substrats de verre revêtu de FTO par la méthode d'électrodéposition en utilisant un système à trois électrodes en un seul bain. Les effets des paramètres électrochimiques sur la qualité des films ont été étudiés. Nous avons constaté que les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches élaborées sont fortement influencées par la température de recuit. La présence des éléments constitutifs de CISSe, Cu, In, Se et S, a été confirmée par les analyses XRF et EDX. L'analyse structurale a confirmé que les couches minces de $\text{CuIn}(\text{Se},\text{S})_2$ ont la structure chalcopyrite avec une orientation préférentielle (112). La taille moyenne des cristallites augmente avec le traitement thermique. La morphologie des surfaces des films présente des grains bien définis, leur distribution est uniforme et la rugosité était d'environ de 73 nm. L'énergie de la bande interdite obtenue $E_g = 1.44$ eV. Les propriétés des couches $\text{CuIn}(\text{Se},\text{S})_2$ ainsi élaborées sont adéquates pour la fabrication de cellules solaires.

Références

- [1] G.J. Conibeer, A. Willoughby (Eds.), *Solar cell materials developing technologies*, Wiley, Chichester, (2014).
- [2] S. Merdes, D. Abou-Ras, R. Mainz, R. Klenk, M.Ch. Lux-Steiner, A. Meeder, H.W. Schock, J. Klaer, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 21 (2013) p.88.
- [3] S. Lugo, Y. Sánchez, M. Neuschitzer, H. Xie, C. Insignares-Cuello, V. Izquierdo-Roca, Y. Peña, E. Saucedo, *Thin Sol. Films* 582 (2015) p.74.
- [4] M.H. Amerioun, M.E. Ghazi, M. Izadifard, B. Bahramian, *Eur. Phys. J. Plus* 131 (2016) p. 113.
- [5] C.R. Kim, S.Y. Han, C.H. Chang, T.J. Lee, S.O. Ryu, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) p. S383.
- [6] P.P. Hankare, K.C. Rathod, P.A. Chate, A.V. Jadhav, I.S. Mulla, *J. All. Comp.* 500 (2010) p. 78.
- [7] J. Lontchi, B. Khalfallah, M. Abaab, *Int. J. Renew. Ener. Res.* 6 (2016) p. 520.
- [8] A.H. Cheshme Khavar, A.R. Mahjoub, N. Taghavinia, *Sol. Ener.* 157 (2017) p. 581.
- [9] N. Schneider, M. Bouttemy, P. Genevée, D. Lincot, F. Donsanti, *Nanotechnol.* 26 (2015) no. 054001.
- [10] Y. Bourlier, O.C. Robbe, C. Lethien, P. Roussel, A. Pastre, M. Zegaoui, N. Rolland, M. Bouazaoui, R. Bernard, *Mat. Res. Bull.* 70 (2015) p. 137.
- [11] M. Kurihara, F. Hayashi, K. Shimizu, H. Wagata, T. Hirano, Y. Nakajima, H. Nishikiori, S. Oishi, K. Domen, K. Teshima, *Cryst. Eng. Comm.* 18 (2016) p. 3612.
- [12] T. Logu, K. Sankarasubramanian, P. Soundarrajan, J. Archana, Y. Hayakawa, K. Sethuraman, *J. Analyt. Appl. Pyrol.* 122 (2016) p. 230.
- [13] L. Li, G. Gao, Q. Li, Y. Ma, J. You, C. Liu, H. Wang, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) p. 2108.
- [14] A. Burgos, R.S. Schrebler, H. Gomez, F.A. Catano, R.E. Marotti, E.A. Dalchiele, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) p. 10543.
- [15] R. Guan, L. Cao, Q. Sun, Y. Cao, *J. Nanomater.* (2015) doi:10.1155/2015/678929.

- [16] Y. Lai, F. Liu, *Electrochim. Acta* 54 (2009) p. 3004.
- [17] R. Glang, L.I. Maissel, *Handbook of thin film technology*, McGraw-Hill, New York, (1970).
- [18] S. Siebentritt, *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* 95 (2011) p. 1471.

Conclusion Générale



Ce travail de thèse a pour but la synthèse et la caractérisation de couches minces semiconductrices de $\text{CuIn}(\text{Se},\text{S})_2$ destinées à la fabrication de cellules photovoltaïques. La synthèse de ces couches minces est par électrodéposition en une seule étape à partir d'un seul bain. Celui-ci contient une mixture de sels métalliques des constituants de CISSe, c-à-d le cuivre, l'indium, le sélénium et le soufre. Pour la préparation des solutions de départ, nous avons utilisé le chlorure de cuivre, CuCl_2 , le chlorure d'indium, InCl_3 , le chlorure de sélénium, SeCl_3 , et le thiosulfate de sodium, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Les films ont été déposés sur des substrats en verre revêtus d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO). Les dépôts se sont faits dans une cellule électrolytique fermée à température ambiante et sans agitation mécanique.

Dans un premier temps, l'électrodéposition de l'alliage Cu-In-Se-S a été étudié en un milieu aqueux acide avec un $\text{pH} = 3.9$, et où le chlorure de potassium, KCl , a été ajouté à la solution comme électrolyte de support. Différentes études par voltampérométrie cyclique ont été réalisées afin d'étudier le comportement électrochimique des constituants individuellement. Des électrolytes ne contenant qu'un seul ion métallique actif montrent des traits caractéristiques de chaque couple rédox ion/métal. Le dépôt est effectué en mode potentiostatique.

L'étude voltamétrique des électrolytes contenant deux ions métalliques, tels que CuS , montre également la présence de pics de réoxydation caractéristiques de la phase déposée, ce qui est validé par l'analyse des dépôts par diffraction aux rayons X.

L'analyse des données des électrolytes quaternaires Cu-In-Se-S montre que ceux-ci présentent un comportement similaire à celui de l'électrolyte Cu-S pour les potentiels plus positifs, et l'augmentation de la réduction d'indium aux potentiels plus négatifs. Le dépôt simultané des quatre éléments est possible dès -0.7 V/ECS , et la composition devient stable sur une large plage de potentiels, entre -1 et -1.2 V/ECS . A partir de là, le dépôt a été réalisé à un potentiel de -1.1 V/ECS pendant une durée de temps de 30 minutes à température ambiante.

Les films ont été traités thermiquement dans une atmosphère sous vide à une pression de 10^{-6} mbar et à une température de 300°C pendant une heure. La structure et les phases de la cristallinité des films ont été analysées au moyen d'un diffractomètre aux rayons X, de marque

Bruker, qui a révélé la formation de la structure chalcopyrite suite au processus de recuit thermique.

L'analyse de la composition des films à l'aide de deux techniques différentes, XRF et EDX, a révélé que tous les films étaient déficients en Cu, riches en In et que la teneur en (Se+S) était proche de la stœchiométrie. Le rapport de stœchiométrie de valence x dans $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ des échantillons est trouvé égal à 0.34.

La morphologie des surfaces des films a été contrôlée à l'aide de deux techniques différentes, MEB et AFM. Les images MEB ont montré des grains bien définis et uniformément répartis à la suite du traitement thermique. L'AFM a indiqué que la rugosité des films avant le recuit était d'environ 140 nm, et après le traitement thermique de 73 nm.

Le spectre de transmission spectrale dans la gamme d'énergies des photons de 1 à 4 eV a été mesuré. La dépendance spectrale du coefficient d'absorption a été déterminée à partir des mesures de transmission. Ceci a permis d'extraire l'énergie du gap. Ainsi, l'énergie de la bande interdite obtenue, $E_g = 1.44$ eV, est très adéquate pour les applications photovoltaïques.

En perspective, nous pouvons, d'un part, d'envisager une maîtrise de la composition des composés $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ en reconsidérant les paramètres électrochimiques tels que la concentration, le temps de dépôt et les paramètres de recuit. D'autre part, nous devons passer à l'étape suivante représentée par la fabrication de cellules solaires.

Au fait, la réalisation de cellules solaires à base du matériau absorbeur $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ en utilisant la voie électrochimique reste l'un de nos principaux futurs objectifs.

Annexes



Annexe A : Production Scientifique

Annexe B : Article

Annexe A



Production Scientifique

Production Scientifique

Article

- ✚ **Haithem Bouima**, Ameer Zegadi, Fatima Zohra Satour, Ahmed Zouaoui, Abdelouaheb Hassam, "CuIn(Se,S)₂ thin films synthesis and characterization from a single-bath electrodeposition method", Journal of Electronic Materials 48(6), 4099-4106 (2019). DOI: 10.1007/s11664-019-07176-9

Communication Internationale

- ✚ **H. Bouima**, B. Bellaghma, B. Khaniche, B. Belhouki, A. Hassam et A. Zegadi, "Elaboration et caractérisation de couches minces de CuInSe₂ par voie électrochimique", Int. Conf. Optics ICO2013, Sétif (Algérie), du 21 au 23 avril, (2013). <http://www.univ-setif.dz>

Annexe B



Article

CuIn(Se,S)₂ Thin Films Synthesis and Characterization from a Single-Bath Electrodeposition Method

**Haithem Bouima, Ameer Zegadi,
Fatima Zohra Satour, Ahmed Zouaoui &
Abdelouaheb Hassam**

Journal of Electronic Materials

ISSN 0361-5235

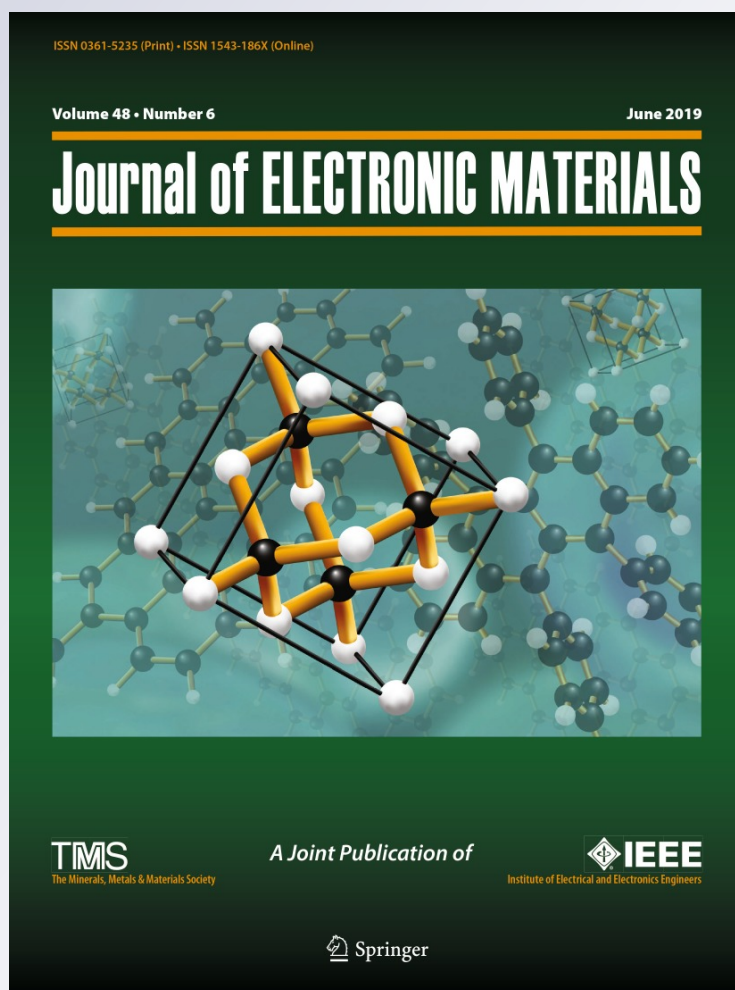
Volume 48

Number 6

Journal of Elec Materi (2019)

48:4099-4106

DOI 10.1007/s11664-019-07176-9



Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by The Minerals, Metals & Materials Society. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".



CuIn(Se,S)₂ Thin Films Synthesis and Characterization from a Single-Bath Electrodeposition Method

HAITHEM BOUIMA,¹ AMEUR ZEGADI,^{1,3} FATIMA ZOHRA SATOUR,¹
 AHMED ZOUAOUI,¹ and ABDELOUAHEB HASSAM²

1.—Laboratoire: Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semiconducteurs (LCCNS), Département d'Electronique, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 19000 Sétif, Algeria. 2.—Laboratoire: Systèmes Intelligents (LSI), Département d'Electronique, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 19000 Sétif, Algeria. 3.—e-mail: ameur_zegadi@yahoo.fr

The manner in which CuIn(Se,S)₂ thin films were synthesized using a one-step electrodeposition method from an electrolyte bath is described. These were deposited on fluorine-doped tin oxide-coated glass substrates. Cyclic voltammetry was used to assess the deposition process. The films were post-annealed in a vacuum atmosphere at 300°C for 1 h. The characterization techniques used in this study were x-ray diffraction, x-ray fluorescence, scanning electron microscopy, atomic force microscopy and UV-visible absorption spectroscopy. The characterization results show that the films have a good morphology, good crystalline structure, a high absorption coefficient close to the band edge, and bandgap energy of 1.44 eV. These properties are suitable for quality solar cell applications.

Key words: CuIn(Se,S)₂, thin films, electrodeposition, cyclic voltammetry, solar cells

INTRODUCTION

Nowadays, there is a great motivation to reduce the exploitation of greenhouse gas resources like oil and carbon, while promoting the use of solar energy due to its cleanliness and renewability. For this reason, today's industry has been attempting to use solar systems by working towards extremely low-cost solar cells which currently are relatively expensive. As a result, many semiconductor materials are being studied for the fabrication of high-quality and low-cost solar cells. Cu-based chalcopyrite semiconductors are among the potential candidates because of their useful properties, such as direct optimal bandgap, high absorption coefficient, and high stability.¹

CuInSe₂ (CIS)-based quaternary compounds like CuIn(Se,S)₂, Cu(In,Ga)Se₂, Cu(In,Al)Se₂, Cu(In,Ga)S₂ are attracting great interest in recent

research for optoelectronic and photovoltaic applications.^{2–4} The chalcopyrite copper indium sulfur-selenide compounds CuIn(Se,S)₂ (CISSe) are highly absorbing materials (10^{-5} cm⁻¹ near the band edge) that can be used in the fabrication of thin film solar cells owing to their direct bandgap, which lies in the range of 1.05–1.67 eV, which is close to the optimal value for embracing the solar spectrum.^{2–6}

A difficult task to be resolved in synthesizing these ternary and quaternary alloys lies in finding ways of controlling their composition, phase and structure due to the various parameters involved in their preparation. Several techniques have been explored to prepare CISSe thin films aiming at optimizing their composition and thickness as well as their deposition conditions. Among these techniques are the chemical bath,⁶ vacuum evaporation,⁷ physical vapor deposition,⁸ electrochemical atomic layer deposition,⁹ sol-gel,¹⁰ flux-coating,¹¹ chemical spray pyrolysis¹² and electrodeposition.^{13–15} This last method has the advantages of being cheaper, no need for high-purity starting materials, gives a high yield and produces fewer

(Received September 16, 2018; accepted March 28, 2019; published online April 8, 2019)

polluting residues. Furthermore, the equipment used is simple and allows layer deposition on large-surface substrates with a certain flexibility in film thickness monitoring.

In this work, thin films of the alloy $\text{CuIn}(\text{Se},\text{S})_2$ have been synthesized on fluorine-doped tin oxide-coated glass substrates (FTO) using a single step electrodeposition method. Electrochemical studies using cyclic voltammetry of the constituents, and binaries as well as ternaries making up the CISSe have been investigated in order to find the optimal deposition conditions. To improve the films' crystallinity structure and phases, they were subjected to a heat treatment under vacuum at a pressure of 10^{-6} mbar at the temperature of 300°C for 1 h. Several characterization techniques have been employed to assess the properties of the films.

EXPERIMENTAL

The preparation of the films was carried out in a cell containing three electrodes: an auxiliary electrode (a platinum wire), a reference electrode (saturated calomel) and the working electrode. This last consisted of rectangular-shaped pieces of $10 \times 10 \text{ mm}^2$, which were cut from commercial FTO-coated glass slides, which were originally $100 \times 100 \text{ mm}^2$ and 2.3 mm thick having a surface resistivity of $7 \Omega/\text{sq}$. Prior to deposition, the substrates were washed with acetone in an ultrasonic bath. A mixture of 4 mM CuCl_2 , 4 mM InCl_3 , 4 mM SeCl_4 and 8 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ with a pH = 3.9 was used in preparing the $\text{CuIn}(\text{Se},\text{S})_2$ thin films. An amount of 0.1 M KCl was added to the solution as a support electrolyte.

EC-Lab SP300 was used for the electrochemical depositions coupled to a computer in which the procedure was monitored by EC-Lab software. The deposition process of $\text{CuIn}(\text{Se},\text{S})_2$ was carried out by Chronoamperometry under a constant voltage of -1.1 V for 30 min at ambient temperature. A first assessment of the samples' properties was carried out and then they were heat-treated at 300°C for 1 h in a vacuum atmosphere (at a pressure of 10^{-6} mbar) prior to a second assessment. The characterizing techniques that have been employed include cyclic voltammetry, x-ray diffraction (XRD), x-ray fluorescence spectroscopy (XRF), scanning electron microscopy (SEM) coupled to an energy dispersive system (EDX), atomic force microscopy (AFM) and UV-visible absorption spectroscopy.

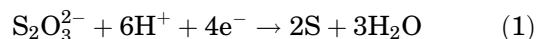
RESULTS AND DISCUSSION

Electrochemical Analysis

The deposition process of Cu-In-Se-S and the mechanism of formation of $\text{CuIn}(\text{Se},\text{S})_2$ thin films have been analyzed by electrochemical methods. The electrochemical behavior of the individual constituents was studied in order to find out the

appropriate processes that are necessary to prepare CISSe thin films.

To study the electrochemistry of copper on FTO/glass, we carried out a cyclic voltammetry of an aqueous solution of 4 mM copper chloride (CuCl_2) and 0.5 M KCl on the FTO electrode in which the pH of the solution was 3.9. The voltammogram shown in Fig. 1a recorded in a potential range -600 mV/SCE to $+600 \text{ mV/SCE}$ at a scanning speed of 20 mV/s is characterized by the presence of the reduction peak, in the vicinity of -125 mV , corresponding to the reduction of bivalent copper ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$) on FTO. At the return scan, an oxidation peak is observed in the vicinity of 180 mV , this corresponds to the oxidation of copper, which starts to being deposited on the FTO electrode surface. Figure 1b shows the voltammogram of an aqueous solution of 4 mM InCl_3 mixed to 0.5 M KCl on the FTO/glass electrode. The voltammogram clearly shows the presence of the peak reduction at -780 mV , which is due to the reduction of indium ($\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{In}^0$). At the return scan an oxidation peak is observed at -650 mV , corresponding to the oxidation of indium deposited on FTO/glass surface. Meanwhile, Fig. 1c shows the voltammogram in a bath containing 4 mM SeCl_4 and 0.5 M KCl on the FTO/glass electrode. For the Se solution, the curve has a remarkable cathodic peak at about -600 mV . This peak corresponds to the deposition of selenium through the reduction of ionic selenium ($\text{Se}^{4+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Se}^0$). On the other hand, there is no selenium oxidation pick, this phenomenon has already been observed before.¹⁶ Finally, Fig. 1d shows the voltammogram in a bath that contained 8 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and 0.5 M KCl with the pH = 3.9. Unlike the selenium voltammogram, that of sulfur has a similar behaviour as those of copper and indium with distinct reduction and oxidation peaks observed at -530 mV and -210 mV , respectively. The deposition of S on the FTO/glass electrode surface follows the following chemical reaction:



The deposition of binary compounds of CISSe have also been investigated by taking into account elemental components' voltammograms. For instance, we carried out a cyclic voltammetry of an aqueous solution that contained 4 mM CuCl_2 and 8 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mixed to 0.5 M KCl, pH = 3.9. The cycle, shown in Fig. 2, was recorded in the potential range -1000 mV/SCE to 600 mV/SCE at a scanning speed of 20 mV/s . From the voltammogram, the peak at 90 mV corresponds to the reduction of Cu, while the one at 610 mV is due to the reduction of S. In comparison to the deposition results obtained of the elemental constituents, given in Fig. 1a and d, we notice that the peak of Cu has moved towards positive potentials whereas that of S has moved closer to negative potentials. At the return scan, one

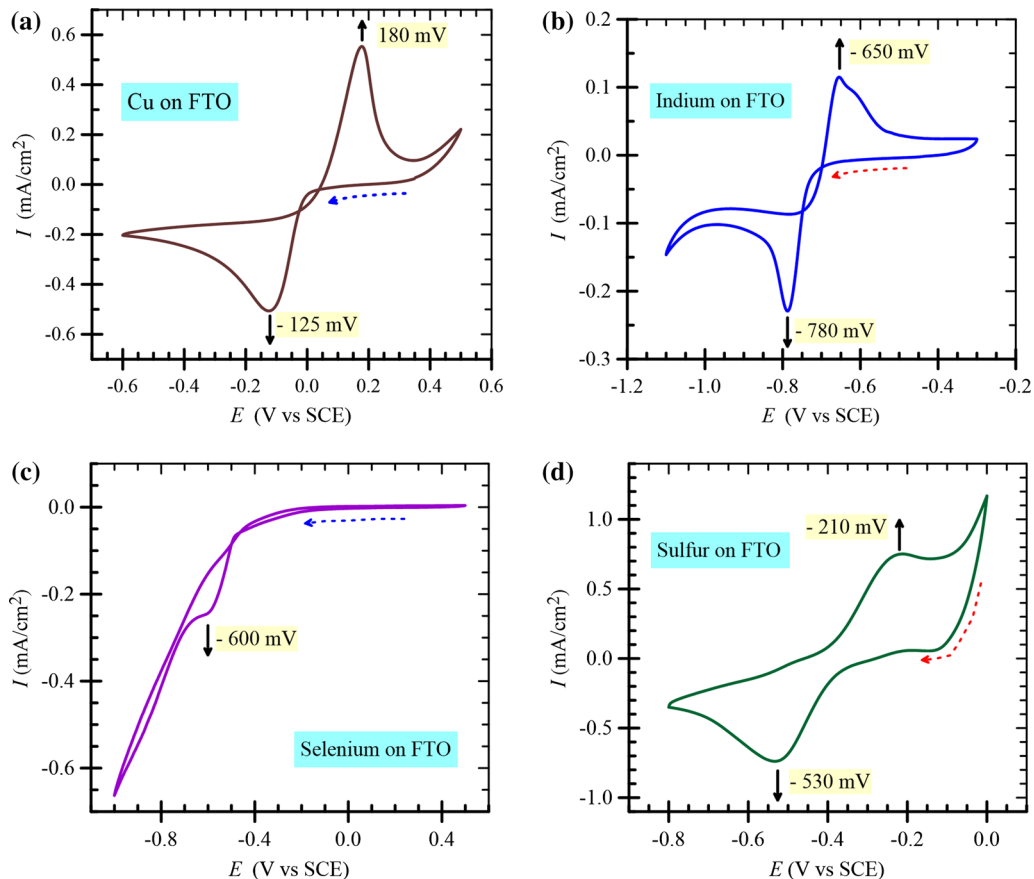


Fig. 1. Recorded voltammograms of copper (a), indium (b), selenium (c) and sulfur (d) on FTO-coated glass substrates at the scan rate of 20 mV/s.

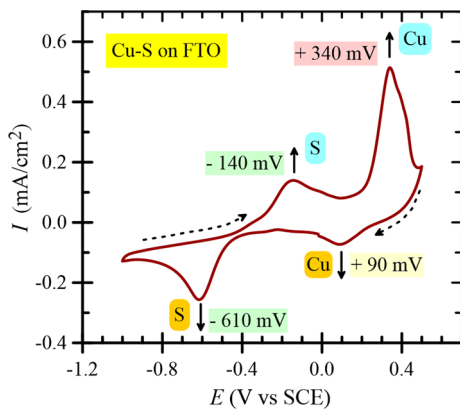


Fig. 2. Recorded voltammogram of the binary compound Cu-S on FTO-coated glass substrates at a scan rate of 20 mV/s.

notes the presence of two peaks of oxidation, the one of Cu is observed at 340 mV and that of S at -140 mV indicating the start of the film deposition according to the chemical reaction:

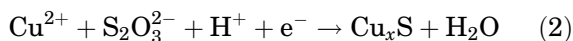


Figure 3a presents the cyclic voltammetry curve of an aqueous solution containing the metal salts of 4 mM CuCl₂, 4 mM InCl₃, 4 mM SeCl₄, and 8 mM

Na₂S₂O₃ together with 0.1 M KCl. Scanning in the cathodic region showed the presence of reduction peaks of the four constituents: copper, sulfur, selenium and indium at the respective potentials of -210 mV, -670 mV, -920 mV and -1180 mV, successively. In the reverse scan, two intense re-oxidation peaks are observed in the vicinity of $+55$ mV and 338 mV and are attributed to the oxidation of copper and sulfur, respectively. The two shoulders observed close to the potentials -155 and -330 mV are attributed to two stages of indium oxidation. Their low intensity is due to its very negative reduction potential. With repeated scans, a slight modification of the potentials of the reduction and re-oxidation peaks of the species is observed (Fig. 3b). This is due to surface changes of the working electrode, which is the FTO/glass substrate.

CISSe Thin Films Preparation

Once the electrochemical analysis has been carried in which a decision has been made on the applied potentials of the different constituents of CISSe as well as on other parameters related to the deposition growth, several films have been prepared, some of which have been subjected to the

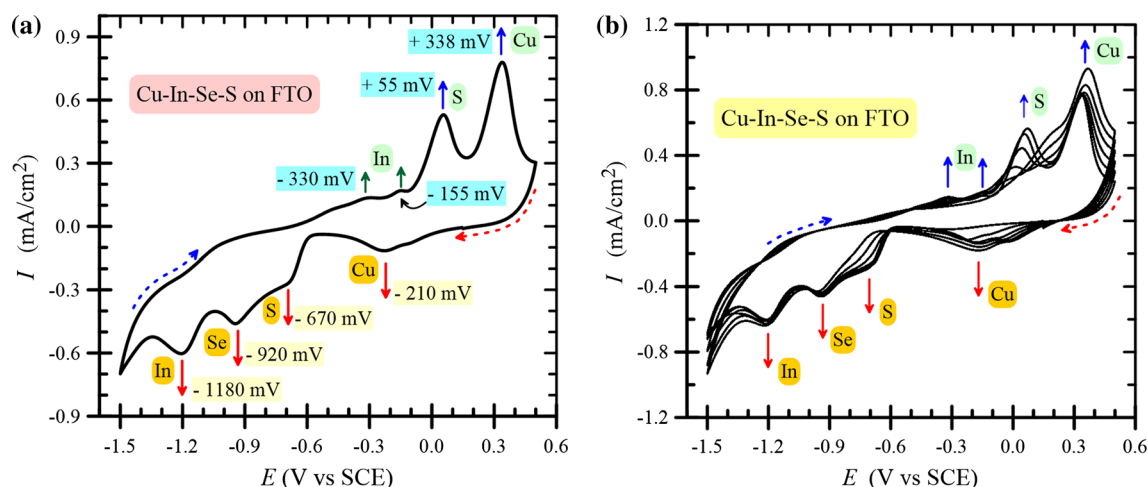


Fig. 3. Recorded voltammograms of the quaternary compound CuInSeS on FTO-coated glass substrates at the speed rate of 20 mV/s: (a) single scan and (b) multi-scan.

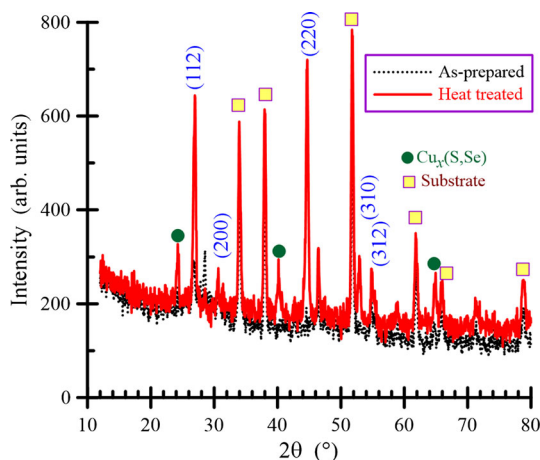


Fig. 4. XRD patterns prior and after the heat treatment of CuIn(S,Se)_2 thin film specimens.

heat treatment in a vacuum environment at 300°C for 1 h.

CISSe Thin Films Characterization

XRD Analysis

The films' crystallographic structure and phases were investigated by x-ray diffraction using a Bruker diffractometer. X-rays were produced from a $\text{CuK}\alpha$ radiation source, having a wavelength of 1.541874 Å. The scanning was carried out between 10° and 80°. A typical XRD spectrum of an as-electrodeposited film is shown in Fig. 4, which is compared to the one of a post-annealed sample. In the as-prepared specimen, we observe the presence of peaks with crystal plane indices (112), (200), (220) and (312) belonging to the quaternary CISSe, though their intensities are submerged by those of the substrate and some secondary phases. Nevertheless, it is a clear indication that the crystal has

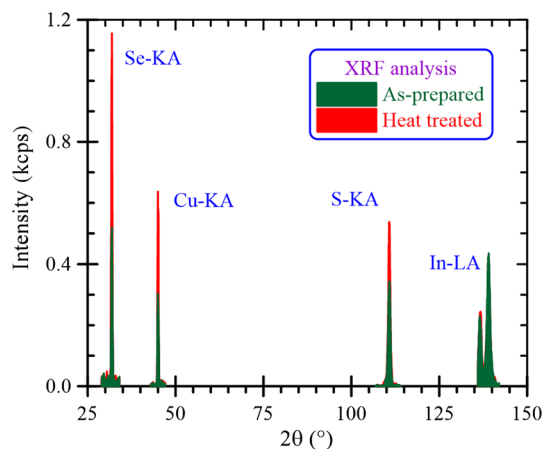


Fig. 5. Comparative XRF spectra plots of electrodeposited CuIn(S,Se)_2 films before and after heat treatment.

been well formed. After the heat treatment process, more peaks of the compound phases are detected and it can be seen that the intensity of the diffraction peaks has increased, an indication of an improved crystallinity of the films.¹⁷

Elemental Composition Measurements

Two measuring techniques were used in the determination of the constituents' atomic percent content of the samples. XRF using the equipment ZSX Primus IV was first employed on samples prior and after the heat treatment. The second technique, used only on treated samples, was EDX of a SEM (JEOL JSM-7001F). These analyses allow a quantitative and qualitative evaluation of the chemical constituents contained in the prepared samples.

XRF Analysis The chemical compositions of several films were examined using XRF. Figure 5 shows the as-detected individual peaks of the constituents

making up the CISSe with varying intensities and thus confirming the electrodeposition of the compound CuIn(Se,S)₂ on the FTO-coated glass substrates. The figure also shows comparative plots of XRF spectra as measured of an electrodeposited film before and after the heat treatment process. It is observed that the individual constituents' content is affected by looking to the peak intensities following the process of annealing to which the film has been subjected. The XRF results of a few films before and after the post-annealing treatment are presented in the composition triangle of Fig. 6 and given in detail in Table I. Also included in the table are the detected atomic percentage contents of (S and Se), the ratio (S/Se) as well as the ratio of valence stoichiometry, x , in the chemical composition of the compound CuIn(S _{x} Se _{$1-x$})₂. It is worth mentioning that average values are given here of the contents obtained of several spots on each sample surface. The post-annealing treatment has clearly improved the samples, in general, their compositions are approaching the alloy stoichiometric one. All the samples were deficient in copper and rich in both indium and the set (S + Se). The determined x from the present prepared solution with the pH set to 3.9 is approximately 0.34.

EDX Analysis Here, only the chemical composition of the annealed films has been examined using EDX. The obtained results of the atomic contents of different constituents of the same films which were previously examined using XRF are depicted in the composition triangle of Fig. 6. The details of the analysis are presented in Table I. A significant improvement in elemental composition has been noticed. The obtained EDX results are nearly similar to those of XRF. They reveal that the samples are Cu-deficient and rich in both indium

as well as the set (S + Se). Herei the compound CuIn(S _{x} Se _{$1-x$})₂ samples again indicate x near 0.34.

Morphology Analysis

SEM In Fig. 7 are views of electrochemically-deposited CuIn(Se,S)₂ layers on FTO-coated glass substrates before, (a), and after, (b), annealing. In both cases, we observe grains with sizes between 200 and 500 nm distributed uniformly over the entire surface of the substrate. The presence of these grains, however, seems to indicate that CISSe particles are agglutinated to form aggregates of larger sizes. After annealing, it can be seen that these particles appear well defined and of fairly homogeneous thickness with a more uniform distribution.

AFM The AFM pictures showed the granular type of the samples surface morphology, as illustrated in Fig. 8 of the films prior to annealing (a and b) and after the heat treatment process (c and d). The as-prepared film roughness varied around 140 nm and that of the heat-treated films was around 73 nm. The film surface turned out to be more homogeneous after the post-annealing treatment. This process has also affected the film thickness.

Optical Properties

Figure 9 shows the room temperature UV–visible transmission spectrum of a post-annealed CuIn(S,Se)₂ thin film measured in the photon energy range of 1–4 eV. This was obtained using a spectrophotometer (Shimadzu UV1601). The absorption coefficient has been determined from the measured transmission spectrum using the Beer–Lambert relationship:

$$\alpha = 2.303A/L_s \quad (3)$$

where L_s is the film thickness and A is the absorbance, which is given by:

$$A = 2 - \log(\%T)$$

where $\%T$ is the transmission percentage.

The films' thickness, which were nearly 1 μm , has been measured using a KLA-Tencor D-500 profilometer. The spectral dependence of the absorption coefficient on the photon energy is illustrated in Fig. 10. A high absorption coefficient, $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$, is indicated near the fundamental edge, $h\nu = 1.2 \text{ eV}$.

The bandgap energy has been determined from the plot of the dependence of $(\alpha h\nu)^2$ on the photon energy ($h\nu$), as shown in Fig. 11. Analyzing the experimental spectrum indicates that, for $h\nu > E_g$, the bandgap energy and the absorption spectrum can be described by the relationship:

$$(\alpha h\nu)^2 = h\nu - E_g \quad (4)$$

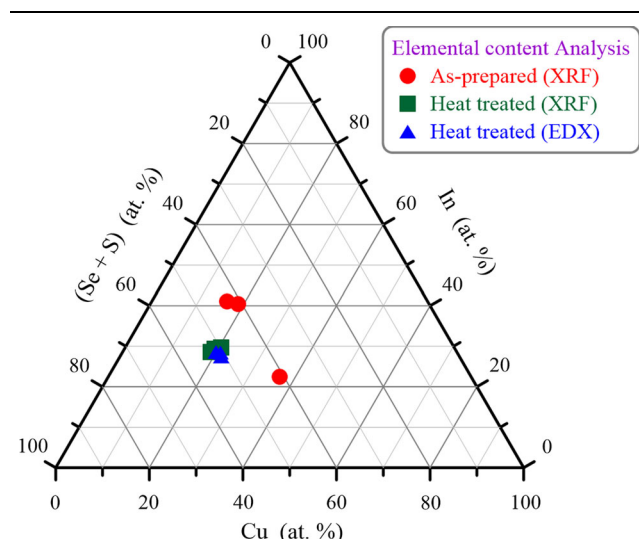
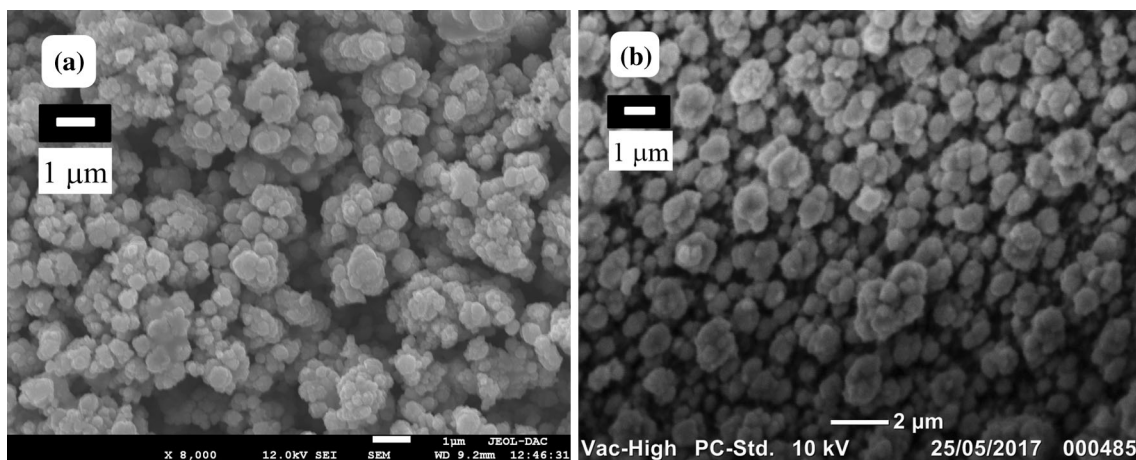


Fig. 6. Triangular diagram representation of XRF and EDX results of CuIn(Se,S)₂ thin films before and after the heat treatment process.

Table I. XRF and EDX measured elemental contents in electrodeposited $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ thin films before and after the heat treatment process

Sample	$\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ elemental composition (at.%)						x
	Cu	In	S	Se	S + Se	S / Se	
XRF							
As-electrodeposited							
S1	18.8	40.4	13.35	27.45	40.8	0.49	0.327
S2	36.6	22.4	11.7	29.3	41.0	0.40	0.285
S3	16	41.1	19.7	23.1	42.8	0.85	0.46
After annealing							
S1	18.8	28.54	18.4	34.26	52.66	0.54	0.349
S2	19.2	29.4	17.5	33.9	51.40	0.52	0.34
S3	20.6	29.64	17.86	31.9	49.76	0.56	0.358
EDX							
After annealing							
S1	20.04	28.52	16.2	35.24	51.44	0.46	0.314
S2	21.06	28.45	17.3	33.19	50.49	0.52	0.342
S3	21.62	27.4	17.4	33.58	50.98	0.52	0.341

Fig. 7. SEM images taken of an as-prepared (a) electrodeposited $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$ film surface and after being vacuum heat-treated (b).

This implies that the film has a direct gap, in agreement with reported values. The value of the gap energy is obtained by extrapolating the straight line to the Y -axis = 0. The determined gap energy is $E_g = 1.44$ eV knowing that the reported gap energies of the alloys CuInSe_2 and CuInS_2 are 1.02 eV and 1.53 eV, respectively.

It is important to highlight that this obtained value of the gap is optimal for the material to be used as the absorber layer in photovoltaic device applications.¹⁸

CONCLUSIONS

Thin films of the quaternary alloys $\text{CuIn}(\text{Se,S})_2$ have been synthesized using the electrochemical deposition method from a single bath which contained metal salts CuCl_2 , InCl_3 , SeCl_4 and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

The films were deposited on glass substrates coated with fluorine-doped tin oxide at $\text{pH} = 3.9$ and a scanning speed rate of 20 mV/s. The electrochemical properties of Cu-In-Se-S were studied using the cyclic voltammetry technique. The films were post-annealed in a vacuum atmosphere at the pressure of 10^{-6} mbar and a temperature of 300°C for 1 h. The films' crystallinity structure and phases were investigated using XRD, which revealed the formation of a chalcopyrite structure following a post-annealing treatment process. Analysis of the composition of the films using two different techniques, XRF and EDX, revealed that all the films were Cu-deficient and In-rich and that the content of (Se + S) was close to stoichiometry. The valence stoichiometry ratio x in $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ of the samples was found to be 0.34. The morphology of the film surfaces was checked using two different techniques, SEM and

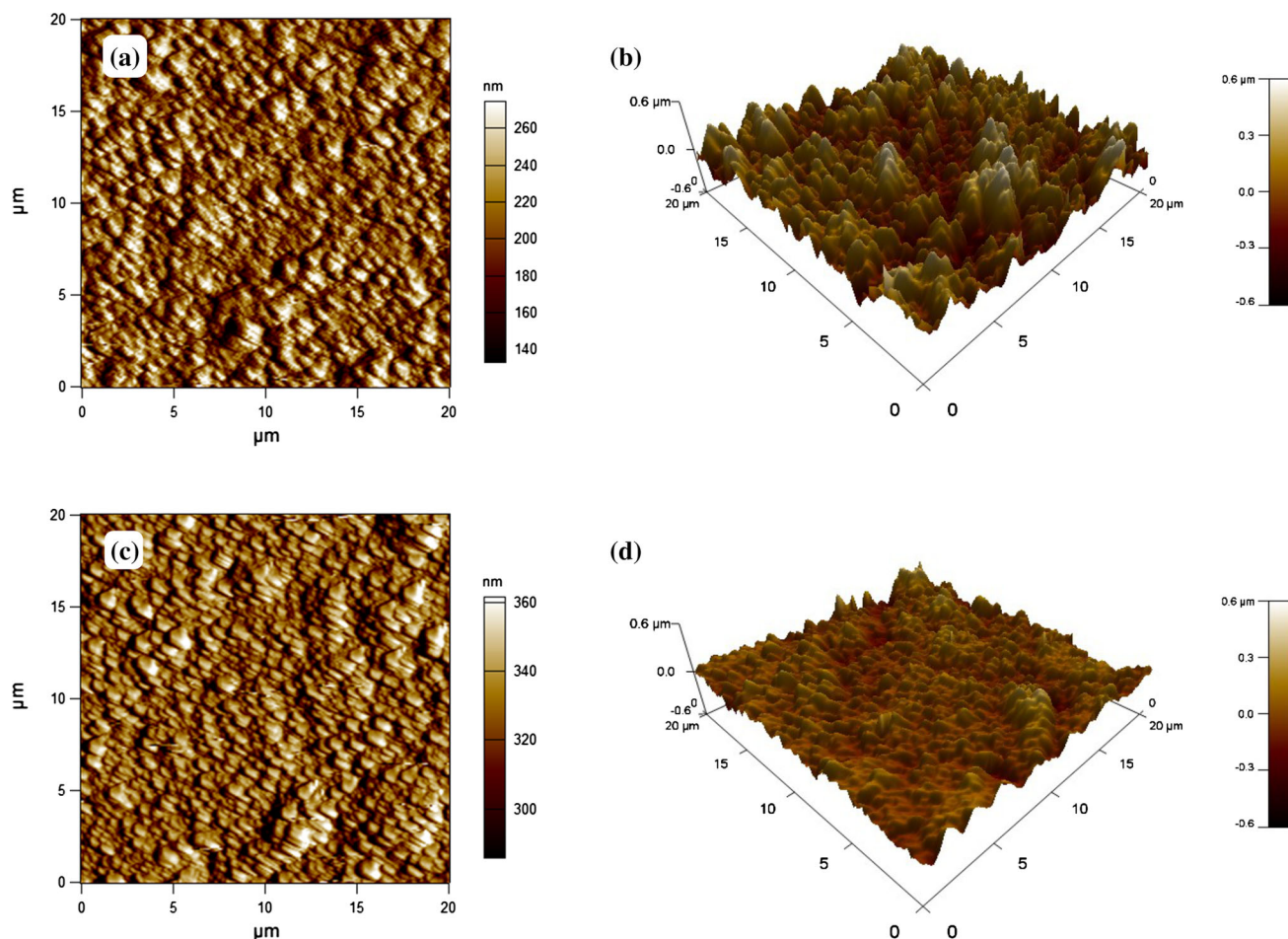


Fig. 8. Surface AFM images of as-prepared films (a, b) and after the heat treatment process (c, d).

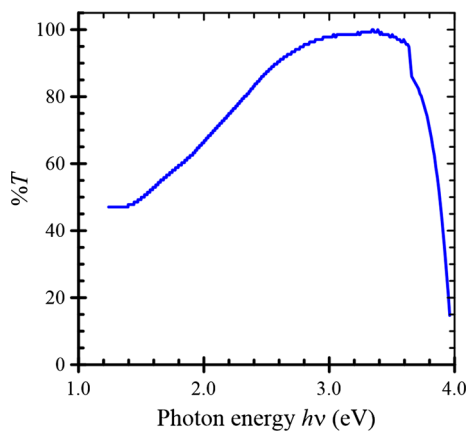


Fig. 9. Measured spectral transmission spectrum of a post-annealed electrodeposited near-stoichiometric CuIn(S,Se)₂ thin film on FTO-coated glass substrates.

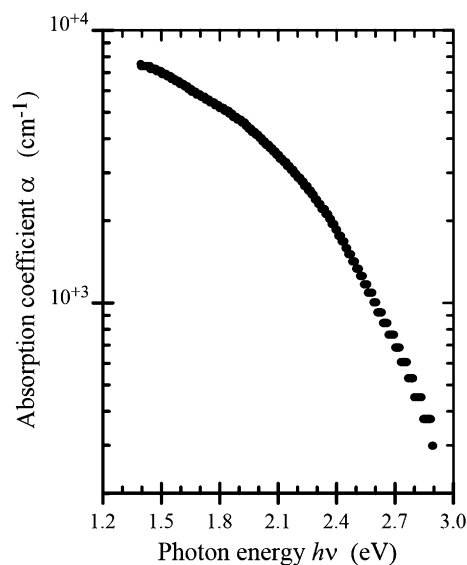


Fig. 10. Calculated spectral dependence of the absorption coefficient of the post-annealed thin film.

AFM. The SEM images showed well-defined and uniformly distributed grains following the heat treatment. The AFM indicated that the roughness of the as-prepared films was around 140 nm, which after the heat treatment went down to 73 nm. The

spectral transmission spectrum in the photon energy range 1–4 eV has been measured. The absorption coefficient spectral dependence has been

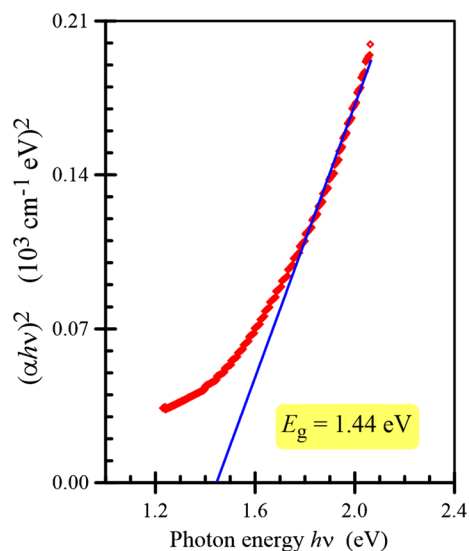


Fig. 11. Spectral dependence of $(\alpha h\nu)^2$ on the photon energy.

calculated from the transmission data and the gap energy has been determined. The obtained bandgap energy, $E_g = 1.44$ eV, is very optimal for solar cell applications.

REFERENCES

1. G.J. Conibeer and A. Willoughby, eds., *Solar Cell Materials Developing Technologies* (Chichester: Wiley, 2014).
2. S. Merdes, D. Abou-Ras, R. Mainz, R. Klenk, MCh Lux-Steiner, A. Meeder, H.W. Schock, and J. Klaer, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 21, 88 (2013).

3. S. Lugo, Y. Sánchez, M. Neuschitzer, H. Xie, C. Insignares-Cuello, V. Izquierdo-Roca, Y. Peña, and E. Saucedo, *Thin Sol. Films* 582, 74 (2015).
4. M.H. Amerioun, M.E. Ghazi, M. Izadifard, and B. Bahramian, *Eur. Phys. J. Plus* 131, 113 (2016).
5. C.R. Kim, S.Y. Han, C.H. Chang, T.J. Lee, and S.O. Ryu, *Curr. Appl. Phys.* 10, S383 (2010).
6. P.P. Hankare, K.C. Rathod, P.A. Chate, A.V. Jadhav, and I.S. Mulla, *J. Alloys Compd.* 500, 78 (2010).
7. J. Lontchi, B. Khalfallah, and M. Abaab, *Int. J. Renew. Energy Res.* 6, 520 (2016).
8. A.H. Cheshme Khavar, A.R. Mahjoub, and N. Taghavinia, *Sol. Energy* 157, 581 (2017).
9. N. Schneider, M. Bouttemy, P. Genevée, D. Lincot, and F. Donsanti, *Nanotechnology* 26, 054001 (2015).
10. Y. Bourlier, O.C. Robbe, C. Lethien, P. Roussel, A. Pastre, M. Zegaoui, N. Rolland, M. Bouazaoui, and R. Bernard, *Mater. Res. Bull.* 70, 137 (2015).
11. M. Kurihara, F. Hayashi, K. Shimizu, H. Wagata, T. Hirano, Y. Nakajima, H. Nishikiori, S. Oishi, K. Domen, and K. Teshima, *CrystEngComm* 18, 3612 (2016).
12. T. Logu, K. Sankarasubramanian, P. Soundarajan, J. Archana, Y. Hayakawa, and K. Sethuraman, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 122, 230 (2016).
13. L. Li, G. Gao, Q. Li, Y. Ma, J. You, C. Liu, and H. Wang, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27, 2108 (2016).
14. A. Burgos, R.S. Schrebler, H. Gomez, F.A. Catano, R.E. Marotti, and E.A. Dalchiele, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10, 10543 (2015).
15. R. Guan, L. Cao, Q. Sun, and Y. Cao, *J. Nanomater.* (2015). <https://doi.org/10.1155/2015/678929>.
16. Y. Lai and F. Liu, *Electrochim. Acta* 54, 3004 (2009).
17. R. Glang and L.I. Maissel, *Handbook of Thin Film Technology* (New York: McGraw-Hill, 1970).
18. S. Siebentritt, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95, 1471 (2011).

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Résumé

Les cellules solaires à base de couches minces des composés Cu(In,Ga)(Se,S)_2 préparées par un dépôt sous vide ont atteint des rendements de conversion importants. Afin de réduire les coûts de production, d'autres techniques de dépôts sont envisagées. L'une d'elles, déjà utilisée à l'échelle industrielle, est l'électrodéposition. Dans ce travail, on décrit la manière dont des couches minces de CuIn(Se,S)_2 ont été synthétisées en utilisant un procédé d'électrodéposition en une étape à partir d'un bain d'électrolyte contenant les sels métalliques des constituants (Cu, In, Se et S). Les couches minces ont été déposées sur des substrats de verre revêtus d'oxyde d'étain dopé au fluor. La voltamétrie cyclique a été utilisée pour optimiser les paramètres électrochimiques de dépôt tels que le pH, les concentrations des sels, l'agent de complexation, et le potentiel de dépôt. Quelques couches minces ont subi un traitement de post-recuit dans une atmosphère sous vide à une pression de 10⁻⁶ mbar à la température de 300°C pendant une heure. Les techniques de caractérisation utilisées dans cette étude étaient la diffraction aux rayons X (DRX), la fluorescence aux rayons X (XRF), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM) et la spectroscopie d'absorption UV-Visible. Les résultats de la caractérisation montrent que les films ont une bonne morphologie, une bonne structure cristalline, un coefficient d'absorption élevé proche du bord fondamental et une énergie de bande interdite de 1.44 eV. Ces propriétés conviennent aux applications de cellules solaires de haut rendement.

Mots clés : CuIn(Se,S)_2 ; Cu(In,Ga)Se_2 ; Cellules solaires; Electrodeposition; Couches minces; Voltamétrie cyclique.



Title: Elaboration and characterization of Cu(In,Ga)(Se,S)_2 thin films intended for photovoltaic.

Abstract

Solar cells based on thin films of Cu(In,Ga)(Se,S)_2 compounds prepared by vacuum deposition have attained significant conversion efficiencies. In order to reduce production costs, other deposition techniques are being considered. One of them, already used on an industrial scale, is the electrodeposition method. In this work, we describe how CuIn(Se,S)_2 thin films were synthesized using a one-step electrodeposition process from a single electrolyte bath containing the metal salts of the constituents (Cu, In, Se and S). The thin films were deposited on glass substrates coated with fluorine doped tin oxide (FTO). Cyclic voltammetry was used to optimize the electrochemical deposition parameters such as pH, salt concentrations, complexing agent, and deposition potential. A few films have undergone post-annealing treatment in a vacuum atmosphere at a pressure of 10⁻⁶ mbar at the temperature of 300°C for one hour. Characterization techniques used in this study were X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), and UV-Visible absorption spectroscopy. The characterization results show that the films have a good morphology, a good crystal structure, a high absorption coefficient close to the fundamental edge and a band gap energy of 1.44 eV. These properties are suitable for high efficiency solar cell applications.

Keywords: CuIn(Se,S)_2 ; Cu(In,Ga)Se_2 ; Solar cells; Thin films; Electrodeposition; Cyclic voltammetry.



العنوان: إعداد وتخصيص طبقات رقيقة من Cu(In,Ga)(Se,S)_2 مخصصة للخلايا الضوئية.

المخلص

حققت الخلايا الشمسية الرقيقة لمركبات Cu(In,Ga)(Se,S)_2 المحضرة بواسطة الترسيب بالفراغ كفاءة تحويل كبيرة. من أجل خفض تكاليف الإنتاج، يجري النظر في تقنيات للترسيب مختلفة. واحدة منهن، وهي حالياً تستخدم على نطاق صناعي، هو الترسيب الكهروكيميائي. في هذا العمل، نوصف كيف تم تصنيع طبقات رقيقة من المركب CuIn(Se,S)_2 باستخدام تقنية الكهروكيميائية من خطوة واحدة في حمام موحد يحتوي على الأملاح المعدنية للمكونات (Cu, In, Se, S). رسبت الطبقات الرقيقة على ركائز زجاجية مطلية بأكسيد القصدير المقوى بالفلور (FTO). تم استخدام قياس التوتر الدوري (Cyclic voltammetry) لتحسين معلمات الترسيب الكهروكيميائية مثل الرقم الهيدروجيني (pH)، تركيزات الأملاح، عامل التركيب، وتوتر الترسيب. خضع عدد من الطبقات الرقيقة لعلاج التسخين في جو فراغ عند ضغط 10⁻⁶ mbar عند درجة حرارة 300°C لمدة ساعة واحدة. تقنيات التخصيص المستخدمة في هذه الدراسة كانت الأشعة السينية (XRD)، فليوريسونس بالأشعة السينية (XRF)، الفحص المجهر الإلكتروني (SEM)، الفحص المجهر للقوة الذرية (AFM) والتحليل الطيفي الضوئي للامتصاص UV-Visible. تظهر نتائج التخصيص أن للرقائق تشكل وهيكل بلوري جيداً، ومعامل امتصاص عالٍ بالقرب من الحافة الأساسية وطاقة فجوة شريط (Gap) تبلغ 1.44 eV. هذه الخصائص مناسبة لتطبيقات الخلايا الشمسية عالية الكفاءة.

كلمات مفتاحية: CuIn(Se,S)_2 ؛ Cu(In,Ga)Se_2 ؛ خلايا شمسية؛ رقائق رقيقة؛ الترسيب الكهروكيميائي؛ التوتر الدوري.