

Spécialité: Energie Solaire Matériaux et systèmes (SOLMATS)

figure	nom	page
Fig1a	Structure zinc blende ZnS du CuInSe ₂	8
Fig1b	Structure chalcopyrite du CuInSe ₂	8
Fig2	variation du coefficient d'absorption de CuInSe ₂ , CdTe, GaAs, CdS, a-Si : H, mono-Si en fonction de l'énergie incidente	9
Fig3	dispositif expérimental de dépôt	15
Fig4	circuit électronique d'un potentiostat/galvanostat	15
Fg5a	Adsorption et réduction des ions cuivre II	18
Fig5b	Formation du Cu _{2-x} Se	19
Fig5c	Formation du CuInSe ₂	20
Fig5d	Grain de CuInSe ₂ dans un milieu pauvre en cuivre	20
Fig5e	Grains de CuInSe ₂ dans un milieu riche en cuivre	20
Fi6a	Variation de la composition des couches minces CuInSe ₂ en fonction de la concentration des ions Se ⁴⁺	23
Fig6b	variation des rapports atomiques Se/Cu et In/Cu dans les couches minces CuInSe ₂ en fonction de la concentration des ions Se ⁴⁺ .	24
Fig7a	variation de la composition des couches minces CuInSe ₂ en fonction de la concentration des ions Cu ²⁺	25
Fig7b	Variation des rapports atomiques Se/Cu et In/Cu dans les couches minces CuInSe ₂ en fonction de la concentration des ions Cu ²⁺	26
Fig8a	spectre Raman des couches minces CuInSe ₂ préparées pour différentes valeurs de [Se ⁴⁺]	27
Fig8b	spectre Raman des couches minces CuInSe ₂ préparées pour différentes [Cu ²⁺]	28
Fig8c	spectre Raman des couches minces CuInSe ₂ préparées pour différentes valeurs de [Se ⁴⁺] et [Cu ²⁺] avec le même rapport [Se ⁴⁺]/ [Cu ²⁺]	29
Fig9	Images de couches minces CuInSe ₂ préparées avec différentes valeurs de [Se ⁴⁺]	29
Fig10	Images des couches minces CuInSe ₂ préparées avec différentes valeurs de [Cu ²⁺]	31
Fig11	Images des couches minces CuInSe ₂ préparées pour différentes valeurs de [In ³⁺] avec [Cu ²⁺] ; [Se ⁴⁺] constantes	32
Fig12	Images des couches minces CuInSe ₂ préparées avec différentes valeurs de [Se ⁴⁺] et [Cu ²⁺] et pour le même rapport [Se ⁴⁺]/ [Cu ²⁺]	33

Liste des symboles

Spécialité: Energie Solaire Matériaux et systèmes (SOLMATS)

symbole	nom	unité
ν	fréquence du photon incident	Hz
E_g	Energie du gap optique	eV
α	Coefficient d'absorption	cm ⁻¹
A	Constante de proportionnalité	eV.cm ⁻²
Q	Quantité d'électricité	C
I	Intensité du courant	A
M	Masse molaire de la substance déposée	g.mol ⁻¹
m	Masse de la substance déposée	g
t	Temps de dépôt	s
n	Nombre de mole	mol
F	Constante de faraday	C.mol ⁻¹
R	Constante des gaz parfait	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
T	Température absolue	K
E	Potentiel de dépôt	V
E°	Potentiel d'équilibre	V
mM	mili molaire	10 ⁻³ mol.L ⁻¹
pH	Potentiel d'hydrogène	Sans dimension
β	Rapport des flux de diffusion	Sans dimension
k	Constante de proportionnalité	Sans dimension
J	Flux de diffusion	mol.L ⁻¹ .cm ⁻²
h	Constante de plank	J.S
[Se ⁴⁺]	Concentration des ions sélénium	mol.L ⁻¹
[Cu ²⁺]	Concentration des ions cuivre	mol.L ⁻¹
[In ³⁺]	Concentration des ions indium	mol.L ⁻¹

Liste des abréviations

Fig : figure

UV : ultraviolet

Ox : oxydant

EDS : énergie de dispersion spectroscopique

Red : réducteur

MEB : microscopie électronique à balayage

C_{Ox} : concentration de l'oxydant

CIS : diséniure de cuivre et d'indium

C_{Red} : concentration du réducteur

a-Si : H : silicium amorphe hydrogéné

mono-Si : silicium mono cristallin

SOMMAIRE.....6

Spécialité: Energie Solaire Matériaux et systèmes (SOLMATS)

INTRODUCTION GENERALE	7
CHAPITRE I: PROPRIETES DES COUCHES MINCES CuInSe ₂	8
I.1 Propriétés structurales.....	9
I.2 propriétés optiques.....	10
I.3 propriétés électriques.....	10
CHAPITRE II : ELABORATION DES COUCHES MINCES CuInSe ₂ PAR METHODE D'ELECTRODEPOSITION.....	12
II.1 principe d'électrodéposition.....	13
II.2 Schéma du dispositif.....	14
II.3 Protocole expérimental.....	16
CHAPITRE III : MECANISME D'EVOLUTION MICROSTRUCTURALE DES COUCHES MINCES CuInSe ₂	17
III.1 Adsorption et réduction des ions Cu ²⁺	18
III.2 Formation du Cu _{2-x} Se.....	19
III.3 Formation du CuInSe ₂	20
CHAPITRE IV : CARACTERISATION DES COUCHES MINCES CuInSe ₂	22
IV.1 Caractérisation compositionnelle.....	23
IV.2 Caractérisation structurale.....	26
IV.3 Caractérisation morphologique.....	30
CONCLUSION GENERALE.....	35

Spécialité: Energie Solaire Matériaux et systèmes (SOLMATS)

INTRODUCTION GENERALE

La consommation d'énergie a considérablement augmenté au cours du vingtième siècle marqué par un développement fulgurant des technologies. Une grande partie de cette énergie est produite à partir des combustibles fossiles qui sont couteux, polluant et existent en quantité limitée. Ce problème sérieux auquel l'humanité est confronté a beaucoup préoccupé les chercheurs qui se sont investis dans d'autres modes de production d'énergie dont le photovoltaïque.

L'énergie photovoltaïque est obtenue par la conversion de la lumière solaire en énergie électrique à l'aide de dispositif à semi conducteur appelé cellule photovoltaïque. En effet, les meilleurs rendements en photovoltaïque ont été obtenus avec les cellules classiques au silicium caractérisées par une courte durée de vie mais aussi une technologie couteuse et complexe. Pour contrer ces difficultés qui gangrènent le développement du photovoltaïque les chercheurs ont exploré les cellules à couches minces.

Les cellules à couches minces sont fabriquées avec des semi conducteurs ternaires et quaternaires dont le plus prometteur est le disélénure de cuivre et d'indium ($CuInSe_2$) noté CIS. Les cellules solaires fabriquées avec ce matériau sont très stables. Elles sont également marquées par une longue durée de vie et un bon rendement 19%. Ce semi conducteur peut être élaboré en phase liquide et en particulier par électrodéposition. C'est une technique non couteuse et facile à mettre en œuvre. Elle permet aussi d'élaborer de large surface et ne nécessite ni vide ni température élevée. Elle sera utilisée dans le cadre de notre travail où l'objectif est de suivre l'évolution microstructure des couches minces $CuInSe_2$ préparées par électrodéposition.

Ce travail sera développé suivant quatre chapitres.

Le premier chapitre sera consacré aux propriétés structurale, électrique et optique et le deuxième chapitre portera sur la méthode d'élaboration des couches minces $CuInSe_2$ qui est ici l'électrodéposition où nous ferons l'économie du principe, du schéma du dispositif et du protocole expérimentale.

Ensuite le troisième chapitre sera réservé au mécanisme d'évolution microstructural des couches minces constitué de l'adsorption et de la réduction des ions Cu^{2+} , de la formation du $Cu_{2-x}Se$ et du $CuInSe_2$.

Et enfin le quatrième chapitre sera axé sur la caractérisation compositionnelle, structurale et morphologique des couches minces $CuInSe_2$.

Chapitre I

PROPRIETES DES COUCHES MINCES CuInSe₂

Introduction

Le disélénium de cuivre et d'indium (CuInSe_2) est un matériau qui appartient à la famille des semi conducteurs ternaires I-III-IV₂. Il est caractérisé par un certain nombre de propriétés parmi lesquelles on peut citer les propriétés structurale, optique et électrique que nous allons étudier dans ce chapitre.

I.1 Propriétés structurales

Le CuInSe_2 se cristallise sous deux formes structurales qui sont la structure Zinc Blinde ZnS et la structure chalcopyrite.

La structure zinc Blinde ZnS appartient aux réseaux cubiques face centré. Les cations (atomes de cuivre et d'indium) sont alors répartis sur les sites du réseau en formant des tétraèdres et les anions (atome de sélénium) au centre de ces tétraèdres (figure 1a) [4].

La structure chalcopyrite CuInSe_2 est une géométrie tétragonale. Elle est une superposition de structure Zinc Blinde (figure 1b) caractéristique des composés binaires II-VI, qui résulte d'une substitution ordonnée des atomes métalliques Zinc blinde de valence 2 par deux métaux de valence moyenne 2 [4, 2, 3]. La maille élémentaire de cette structure contient huit atomes dont deux atomes de cuivre, deux atomes d'indium et quatre atomes de sélénium. Un atome de sélénium fait deux liaisons avec un atome de cuivre et deux liaisons avec un atome d'indium [4, 5]. En réalité la symétrie tétragonale de la structure chalcopyrite est vérifiée dans le cas où le rapport $\frac{c}{a}$ est égal à 2, ce qui est idéale car on assiste toujours à une distorsion tétragonale qui résulte d'un arrangement atomique et est mesurée par le rapport $(2 - \frac{c}{a})$ où on note conventionnellement a petite arrête et c longue arrête.

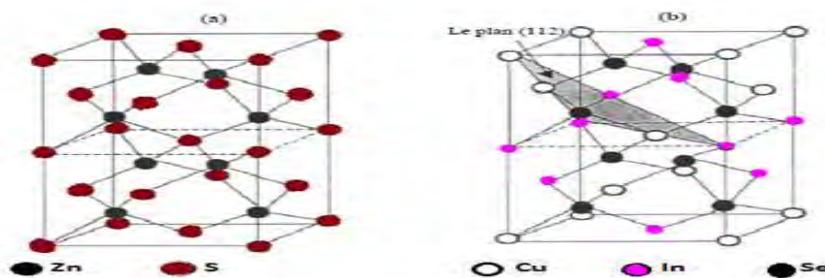


Fig1a: Structure Zinc blende ZnS du CuInSe_2

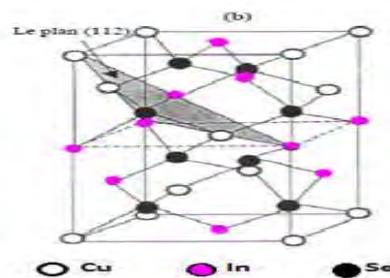


Fig1b : Structure chalcopyrite du CuInSe_2

I.2 Propriétés optiques

Le rendement d'une cellule solaire dépend de ses propriétés optiques telles que le gap optique et le coefficient d'absorption de la couche absorbante.

Le CuInSe_2 est une couche absorbante qui a une bande de transition directe de l'ordre de 1.04 eV [6,7]. Il a un coefficient d'absorption α très élevé (supérieur à 10^5 cm^{-1} dans le domaine du visible et du proche infrarouge [4,9]) comparativement aux autres semi-conducteurs comme indiqué sur la figure3 où sa transition directe et son gap optique E_g sont liés par la relation suivante [10] $(\alpha h\nu)^2 = A^2(h\nu - E_g)$ où ν est la fréquence du photon incidente, A une constante de proportionnalité et h la constante de plank

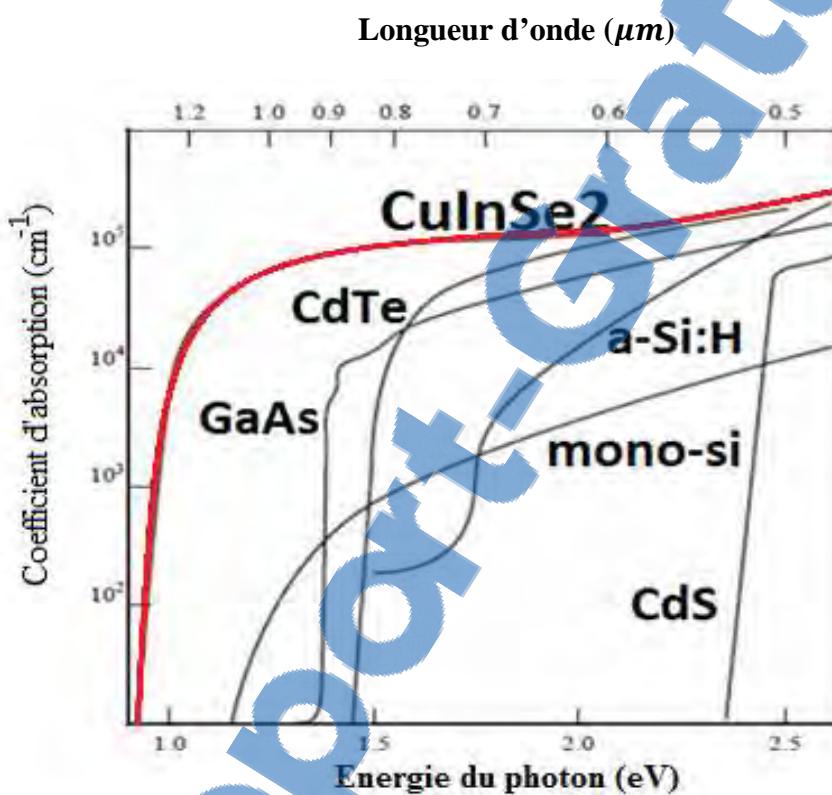


Fig2 : variation du coefficient d'absorption de CuInSe_2 , CdTe, GaAs, CdS, a-Si : H, mono-Si en fonction de l'énergie incidente

I .3 Propriétés électriques

Les propriétés électriques du CuInSe_2 ont fait l'objet de plusieurs études. Ces études ont montré que la conductivité électrique de ce matériau dépend de sa composition stoechiométrique mesurée par les rapports suivants : $\frac{\text{Cu}}{\text{In}}$ et $\frac{\text{Se}}{\text{Cu} + \text{In}}$

Spécialité: Energie Solaire Matériaux et systèmes (SOLMATS)

Cette dépendance électrique du CuInSe₂ de sa composition stœchiométrique donne la possibilité de le doper sans incorporation d'impuretés intrinsèques. On peut alors obtenir un semi conducteur de type p ou n suivant un excès ou un défaut de sélénium. Mais d'autres études ont montré que les atomes de sélénium se comportent généralement dans le CuInSe₂ comme des donneurs et conduisent à une conduction de type n [13,14] et que les couches minces CuInSe₂ qui présentent un excès d'indium et des lacunes de cuivre se comportent le plus souvent comme un semi conducteur de type p [15].

$\frac{Se}{Cu + In} > 1$		$\frac{Se}{Cu + In} < 1$	
$\frac{Cu}{In} > 1$	$\frac{Cu}{In} < 1$	$\frac{Cu}{In} > 1$	$\frac{Cu}{In} < 1$
Type p avec une résistivité faible	Type p avec une résistivité moyenne ou type n avec une résistivité forte	Type p avec une résistivité faible	Type p avec une résistivité forte ou type n avec une résistivité faible

Type de conduction dans CuInSe₂ en fonction des rapports ($\frac{Cu}{In}$ et $\frac{Se}{Cu + In}$) [4]

Conclusion

Le CuInSe₂ se cristallise essentiellement en phase chalcopyrite. Il a un coefficient d'absorption élevé et peut se comporter comme un semi conducteur de type n ou p selon la proportion de Cu, In et Se.

Chapitre II

ELABORATION DES COUCHES MINCES CuInSe₂ PAR METHODE D'ELECTRODEPOSITION

Introduction

Spécialité: Energie Solaire Matériaux et systèmes (SOLMATS)

L'électrodéposition est une méthode électrochimique de déposition des couches minces. Pour étudier cette méthode nous allons faire dans ce chapitre l'économie du principe, de la présentation du dispositif et du protocole expérimentale.

II. 1 Principe d'électrodéposition

L'électrodéposition est une méthode de déposition d'une substance chimique sur une électrode. Elle est basée sur le principe de l'électrolyse qui est une décomposition chimique due au passage d'un courant électrique dans une solution électrolytique. Le phénomène d'électrolyse est régi par la loi de Faraday qui stipule que la quantité de matière obtenu par électrolyse ne dépend que de l'intensité du courant I et du temps d'électrolyse t

$$Q = It \quad \text{et} \quad m = \frac{ItM}{nF}$$

Q : quantité d'électricité en coulomb(C)

I : intensité du courant en ampère (A)

t : temps de réaction en seconde(s)

m : masse de la substance déposée en gramme(g)

M : masse molaire de la substance déposée en gramme par mole (g/mol)

n : nombre de moles d'électrons nécessaire pour former une mole de produit de masse molaire M

F : constante de faraday égale à 96500C/mol

Elle se fait suivant une réaction d'oxydo réduction traduite par l'équilibre électrochimique suivante [11] : $O_x + ne \rightleftharpoons Re$

Ox : espèce oxydante, Re espèce réductrice, n le nombre d'électron transférés et le potentiel de dépôt E est déterminé par la relation de Nernst ainsi définie :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Re}}$$

E° potentiel d'équilibre mesuré par rapport à l'électrode de saturation

F : constante de faraday et est égale à 96500C/mol

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue

n : le nombre d'électron

C_{Ox} et C_{Re} les concentrations respectives des espèces Ox et Re dans la solution.

Spécialité: Energie Solaire Matériaux et systèmes (SOLMATS)

Ce potentiel peut être déterminé aussi expérimentalement en mesurant la différence de potentiel ΔE entre cette électrode et l'électrode de référence et dans ce cas la réaction d'oxydo réduction aura lieu dans le cas où ΔE est différente de zéro.

L'électrodéposition du CuInSe_2 est très compliquée du fait que les différents éléments qui le composent n'ont pas le même potentiel d'équilibre de dépôt. La déposition se fait alors individuellement pour chaque élément [11, 4,12].

Pour le cuivre



$$E = E_{Cu}^0 + \frac{RT}{2} \ln \frac{C_{Cu^{2+}}}{C_{Cu}}$$

Pour l'indium



$$E = E_{In}^0 + \frac{RT}{3F} \ln \frac{C_{In^{3+}}}{C_{In}}$$

Pour le sélénium



$$E = E_{Se}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{C_{SeO_2}}{C_{Se}} + \frac{RT}{4F} \ln C_{H^+}$$

II.2 Schéma du dispositif

Le dispositif expérimental qui a été utilisé dans le cadre de ce travail est constitué :

- D'un potentiostat/galvanostat Princeton Applied Research Modèle 2273 équipé d'un calorimètre et d'une cellule électrochimique constituée d'un bêcher de 250 ml dans laquelle plongent trois électrodes comme indique sur la figure3
- Une électrode au calomel saturé (ECS) utilisée comme électrode de référence.
- Une plaque de platine de dimension 3cm × 3cm utilisée comme contre électrode ou électrode auxiliaire
- Une lame de verre de dimension 1cm× 1 cm recouverte d'oxyde d'étain dopé de fluore ou FTO ($\text{SnO}_2 : \text{F}$) servant d'électrode de travail [1].

électrode de travail

contre électrode de Pt

électrode de référence

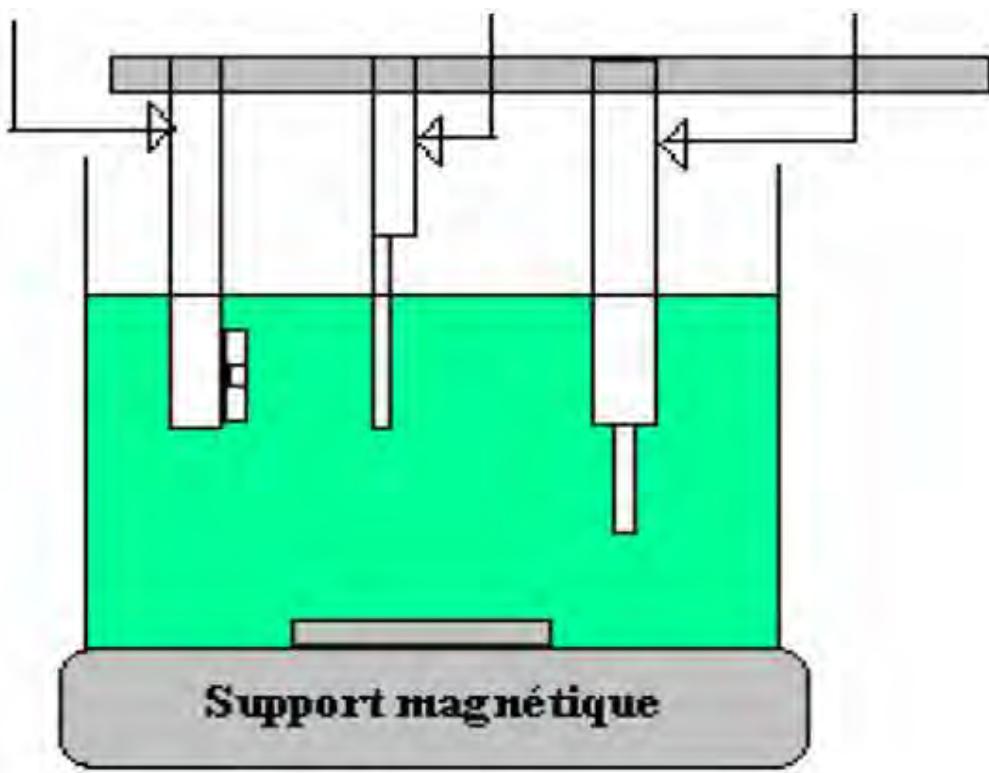


Fig3 : dispositif expérimental de dépôt [11]

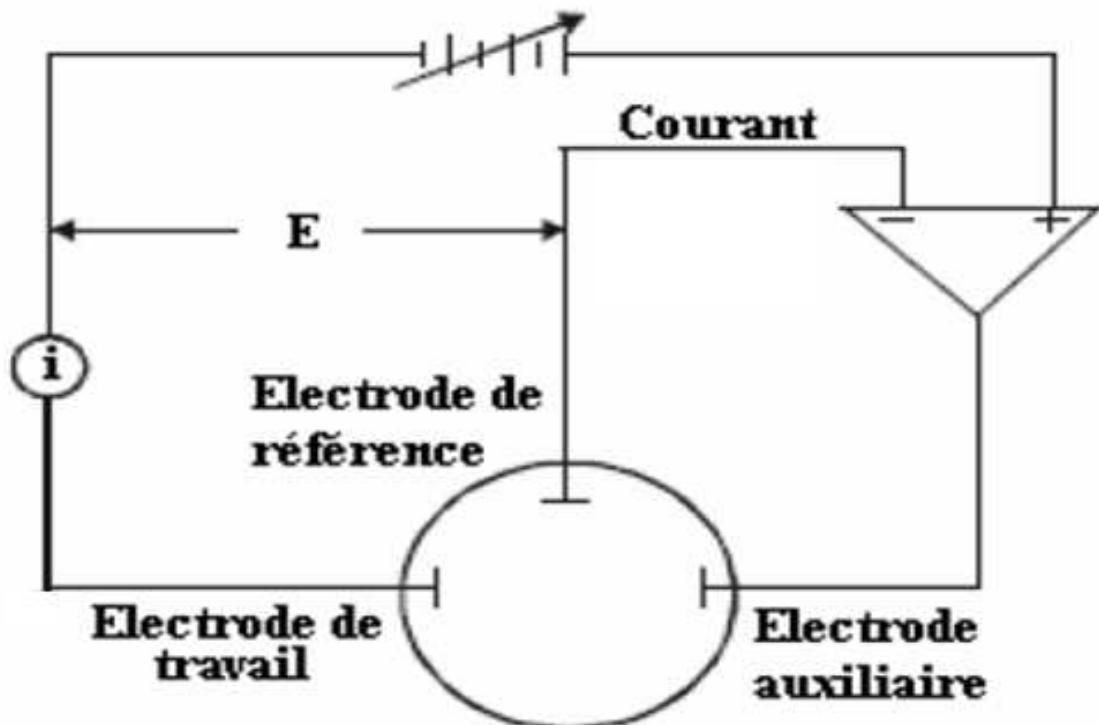


Fig4 : circuit électronique d'un potentiostat/galvanostat [11]

II.3 Protocole expérimental

Les expériences qui ont conduit aux résultats expérimentaux dont nous avons fait usage dans ce document ont été réalisée avec le sulfate de cuivre II penta hydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), le sulfate d'indium III ($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$), le dioxyde de sélénium (SeO_2), le sulfate de potassium (K_2SO_4) et l'acide sulfurique (H_2SO_4). L'eau doublement distillée a été utilisée durant toute l'expérience pour rincer les différents matériaux et l'oxyde d'étain dopé de fluor ou FTO ($\text{SnO}_2 : \text{F}$), un transparent commerciale en verre conducteur ($15\Omega^{-2}$) est utilisé comme substrat. Il est nettoyé par traitement dans une chaude solution de détergent pendant une heure suivi d'un traitement par ultrason successive de trente minutes dans un bain d'acétone, d'isopropanol et d'éthanol. La plaque de FTO nettoyée est ensuite rincée par l'eau doublement distillée avant la déposition. Le CuInSe_2 est électro déposé dans un bain électrolytique simple contenant 1.28 mM de SeO_2 , 1.00 mM de CuSO_4 , 0.8 mM de $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ et 3.0mM de K_2SO_4 . Le potentiel de l'électrode de référence a été fixé au potentiel de l'électrode normal d'hydrogène (ENH) $E^\circ = 0.64$ V et tous les autres potentiels ont été calculés par rapport à ce potentiel. Ainsi le potentiel appliquée était de -0.95V par rapport à ECS alors que la charge d'électrodéposition a été fixée à 2.5C.cm^{-1} et la température d'électrodéposition à 60°C sans aucune excitation. Et enfin les couches minces CuInSe_2 obtenues ont été caractérisées par EDS, MEB et spectroscopie Raman.

Conclusion

L'électrodéposition est une méthode simple et facile à réalisée car elle ne nécessite ni vide ni haute température. Elle est non couteuse. Elle permet de traiter de grandes surfaces et d'obtenir des cellules de hautes qualités avec un bon rendement. C'est donc une méthode prometteuse pour les applications industrielles. Cependant elle est confrontée à des difficultés telles que la contamination des couches due au dispositif à trois électrodes, l'uniformité des couches liée à la variation du courant électrique, la variation du pH dans le milieu...

Chapitre III

MECANISME D'EVOLUTION MICROSTRUCTURALE DES COUCHES MINCES CuInSe₂

Introduction

Les couches minces CuInSe₂ se présentent sous différentes phases microstructurales au cours de leur formation. On note trois principales phases qui sont la nucléation, la croissance et le grossissement caractérisées respectivement par l'adsorption et la réduction des ions Cu²⁺, la formation du Cu_{2-x}Se et la formation du CuInSe₂.

III.1 Adsorption et réduction des ions Cu²⁺

L'adsorption est la liaison de réactifs à la surface d'un catalyseur. Un catalyseur est une espèce chimique qui a pour rôle d'accélérer une réaction chimique possible. Dans notre cas le catalyseur est la cathode, les réactifs adsorbés sont les ions Cu²⁺, Se⁴⁺ et In³⁺. La réaction qui se passe à la surface de la cathode est une réaction électrochimique.

Une réduction est un phénomène chimique au cours de laquelle une espèce chimique capte un ou plusieurs électrons.

Au cours du dépôt les ions de cuivre atteignent la surface de l'électrode où ils occupent des positions plus stables et se séparent de leurs liguant (molécule d'eau ou agents complexant), ils sont adsorbés. Ces ions adsorbés sont ensuite réduits à la surface de l'électrode.

Le transport de ces ions vers la surface de l'électrode se fait grâce à la diffusion due au gradient de concentration, à la migration due au champ électrique appliqué et au courant de convection. Les ions Cu²⁺ qui sont à la surface de la cathode sont réduits, ceci crée une différence de concentration et donc une diffusion comme indiqué sur la figure 5a [1].

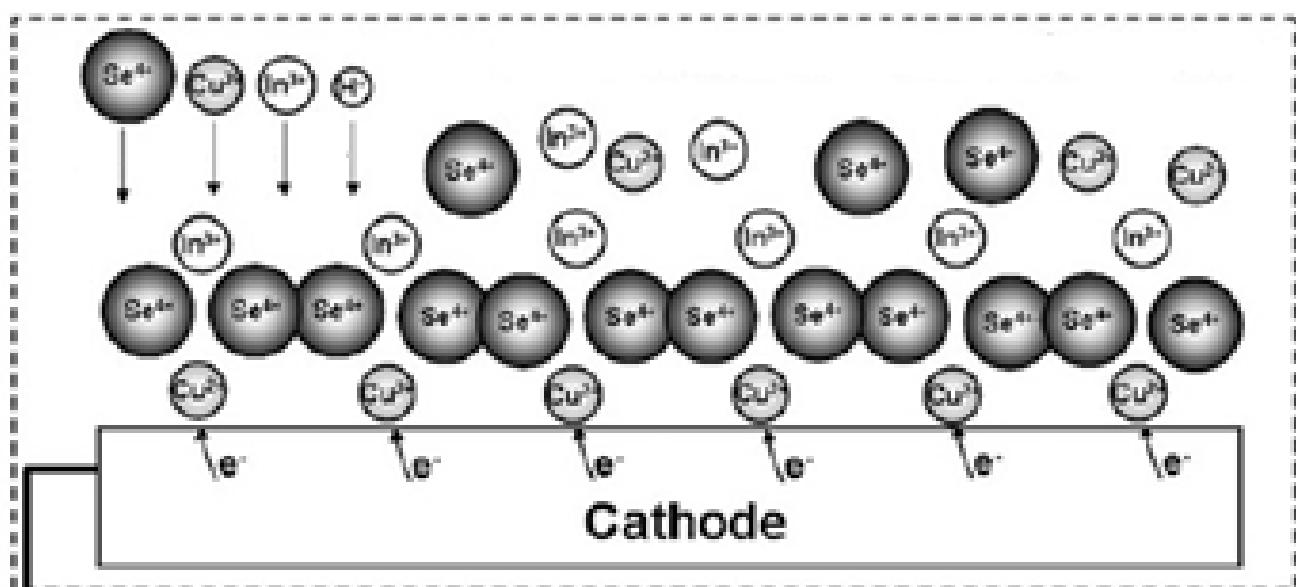


Figure5a : Adsorption et réduction des ions cuivre II

III.2 Formation du Cu_{2-x}Se

Le fait que la concentration des ions Se^{4+} (1,28mM) soit largement plus élevée que celle des ions In^{3+} (0,8mM) explique leur abondance au voisinage de la surface de la cathode où ils sont réduits. Ainsi le cuivre Cu et le sélénium Se réagissent de façon spontanée pour donner le composé Cu_2Se qui est une étape initiale des réactions. Le sélénium de cuivre peut générer des phases secondaires représentées par Cu_{2-x}Se si le milieu est pauvre en cuivre figure5b. Mais le sélénium de cuivre peut être aussi obtenu par une réaction entre le Cu déjà déposé et la solution d'ions Se^{4+} ou par une réaction entre le Se déjà déposé et la solution d'ion Cu^{2+} figure5b ([1] et [3]).

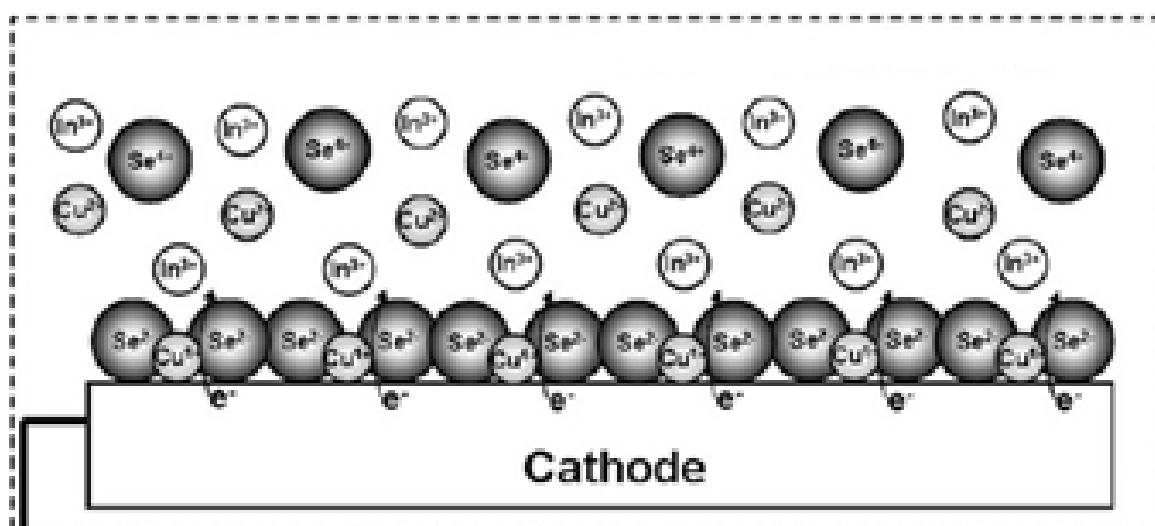
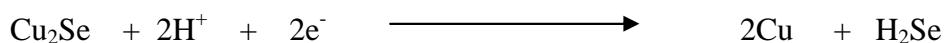


Figure5b : Formation du Cu_{2-x}Se

III. 3 Formation du CuInSe_2

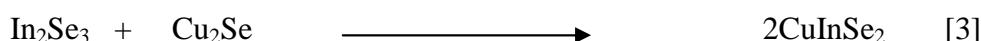
Le sélénium de cuivre formé se décompose pour donner du cuivre métallique et une phase dissoute de Se^{2-} constituée majoritairement de H_2Se lorsque le pH est voisin de 3.



Les ions In^{3+} en solution réagissent à leur tour avec le sulfure d'hydrogène (H_2Se) pour donner une phase secondaire In_2Se_3 .



Mais le mélange binaire $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{In}_2\text{Se}_3$ est moins stable que le CIS. Ceci entraîne une consommation rapide du sélénium d'indium au cours de la croissance des couches CIS fig5c [1].



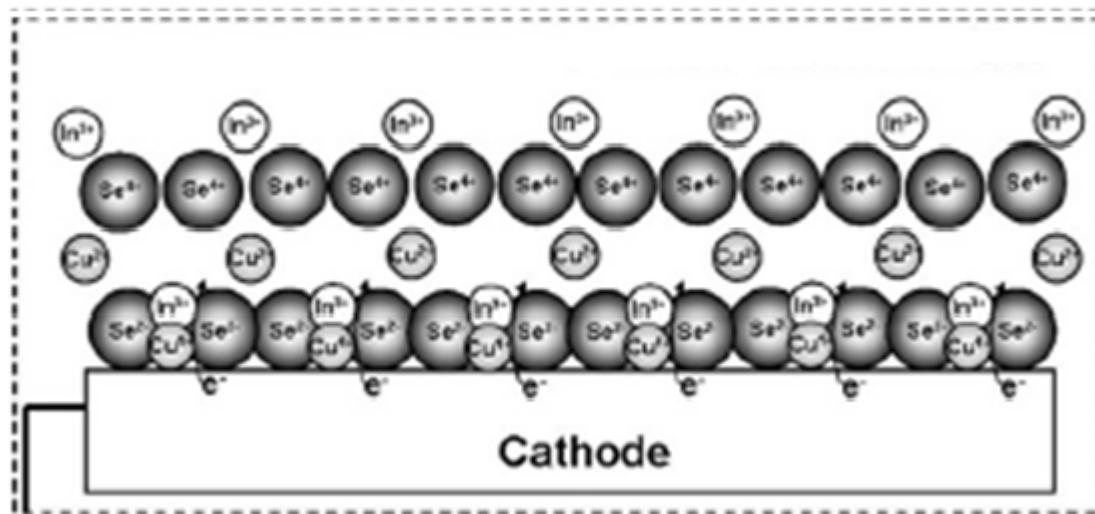


Figure5c : Formation du CuInSe₂

Il a été démontré que la composition des couches minces est contrôlée par le rapport des flux de diffusion de Se⁴⁺ et de Cu²⁺. Ce rapport est donné par $\beta = J_{Se}/J_{Cu}$. Il est aussi proportionnel au rapport des concentrations des ions sélénium et des ions cuivre.

$$\beta = K ([Se^{4+}]/[Cu^{2+}])$$

On assiste donc à deux types de couches minces selon les conditions expérimentales. Si la solution est pauvre en cuivre on obtient des couches minces CIS de petits grains avec des trous fig5d [1]. Par contre si la solution est riche en cuivre on obtient des couches minces de grandes tailles, compactes et bien cristallisés fig5e [1]

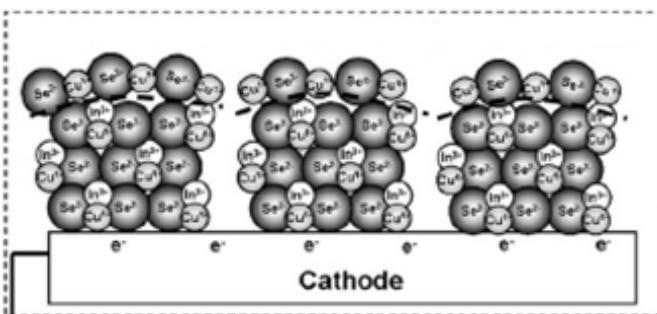


Fig5d Grains de CuInSe₂ dans un milieu

Pauvre en cuivre

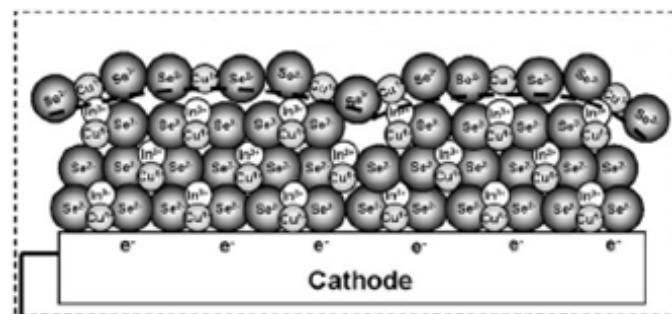


Fig5e Grains de CuInSe₂ dans un

milieu riche en cuivre

Conclusion

L'évolution microstructurale des couches minces CuInSe₂ est constituée des étapes suivantes:

- L'adsorption et la réduction des ions Cu²⁺

Spécialité: Energie Solaire Matériaux et systèmes (SOLMATS)

- La formation de l'étape initiale des réactions Cu_2Se
- La formation de phase secondaire In_2Se_3
- La réaction du mélange binaire $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{In}_2\text{Se}_3$

Il faut noter que des couches minces compactes et de grandes tailles sont obtenues lorsque le dépôt a eu lieu dans une atmosphère riche en cuivre.

Chapitre IV

CARACTERISATION DES COUCHES MINCES

CuInSe₂

Introduction

Les propriétés des couches minces CuInSe₂ étudiées au premier chapitre dépendent de plusieurs paramètres. Pour mettre en évidence ces propriétés nous allons étudier dans ce chapitre la composition, la structure et la morphologie des couches minces CuInSe₂ en utilisant comme technique de caractérisation l'EDS, la spectroscopie Raman et le MEB en faisant varier la concentration des précurseurs.

IV-1 caractérisation compositionnelle

Le détecteur EDS (énergie de dispersion spectroscopique) est utilisé en microanalyse X. C'est un monocristal au silicium dopé de lithium et polarisé. Il peut être utilisé dans le cas d'analyse élémentaire qualitative ou quantitative par détection des raies caractéristiques X des éléments d'un échantillon. En effet un analyseur multicanaux permet de reconstituer le spectre d'émission de l'échantillon. Le rapport de l'intensité d'un pic d'émission (hauteur ou aire) à celle d'un étalon donne en principe la concentration pondérale d'un élément dans l'échantillon [16].

Les constituants Cu, In et Se existent dans des proportions différentes dans les films CuInSe₂. Pour mettre en évidence la variation de la proportion de chaque constituant dans la composition des films nous avons étudié l'influence de la variation de la concentration d'un précurseur en fixant celles des autres et les résultats sont obtenus par EDS.

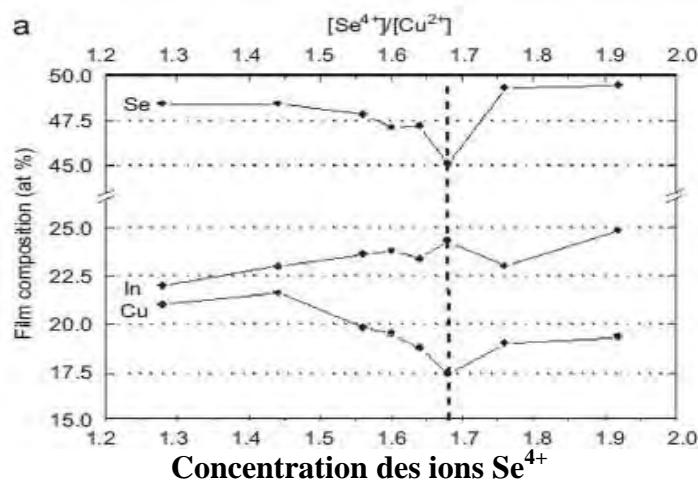


Figure6a : Variation de la composition des couches minces CuInSe₂ en fonction de la concentration des ions Se⁴⁺

Les courbes décrites à la Fig6a [1] montrent les observations suivantes :

- pour $[Se^{4+}] = 1,28\text{mM}$, $[Cu^{2+}] = 1\text{mM}$, $[In^{3+}] = 0,8\text{mM}$, les proportions de cuivre, d'indium et de sélénium dans le matériau sont respectivement 21%, 22,4% et 48%, soit le rapport $\frac{Se}{Cu+In} = 1,1$
- si on augmente la concentration des ions Se⁴⁺ de 1,28 à 1,92 mM en fixant celles des ions Cu²⁺ et In³⁺, on constate que la proportion d'indium augmente jusqu'à 25%

alors que les proportions de cuivre et de sélénium diminuent respectivement jusqu'à 17,5% et 45% avant de se stabilisées à 19% et 49%, soit le rapport $\frac{Se}{Cu+In} = 1,11$

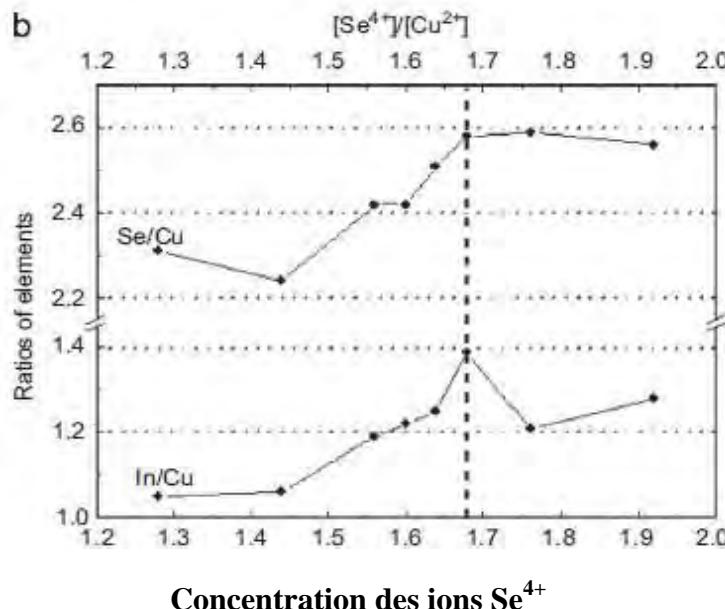


Fig6b : variation des rapports atomiques Se/Cu et In/Cu dans les couches minces CuInSe₂ en fonction de la concentration des ions Se⁴⁺.

Les courbes décrites à la figure 6b [1] montrent les observations suivantes :

- pour $[Se^{4+}] = 1,28\text{mM}$, $[Cu^{2+}] = 1\text{mM}$, $[In^{3+}] = 0,8\text{mM}$, les rapports Se/Cu et In/Cu prennent respectivement les valeurs 2,3 et 1,05
- Si on augmente la concentration des ions Se^{4+} de 1,28 à 1,92 en fixant celles des ions Cu^{2+} et In^{3+} on constate que ces rapports augmentent respectivement jusqu'à environ 2,58 et 1,3 en fluctuant.

Ces deux figures (fig6a et fig6b) montrent alors :

- qu'une augmentation de la concentration des ions sélénium entraîne une augmentation de la proportion d'indium et une diminution de celui de cuivre. Il faut noter qu'une légère augmentation de $[Se^{4+}]$ entraîne une diminution de la proportion de sélénium. Mais ce dernier augmente et devient constant lorsque la concentration des ions sélénium augmente considérablement. Donc pour diminuer la proportion de cuivre et de sélénium ou augmenter la proportion d'indium il faut augmenter la concentration des ions sélénium.
- qu'une augmentation de la concentration des ions sélénium entraîne une augmentation des rapports atomiques Se/Cu et In/Cu, donc une diminution de la proportion de cuivre et on obtient des couches minces présentant des lacunes de cuivre et un excès de sélénium et d'indium. Donc pour créer des couches minces caractérisées par un excès de sélénium et des lacunes de cuivre on augmente la concentration des ions sélénium.

- Les rapports $\frac{Se}{Cu+In}$ et In/Cu supérieurs à 1 montrent que les couches minces CuInSe₂ obtenues sont des semi conducteurs de type p avec une résistivité moyenne ou de type n avec une résistivité forte. Donc pour avoir des couches minces CuInSe₂ dont la conduction est de type p avec une résistivité moyenne ou n avec une résistivité forte on peut se placer dans des conditions expérimentales de telles sorte que $[In^{3+}]_{\text{initiale}} < [Cu^{2+}]_{\text{initiale}} < [Se^{4+}]_{\text{initiale}}$ et augmenter la concentration des ions sélénium.

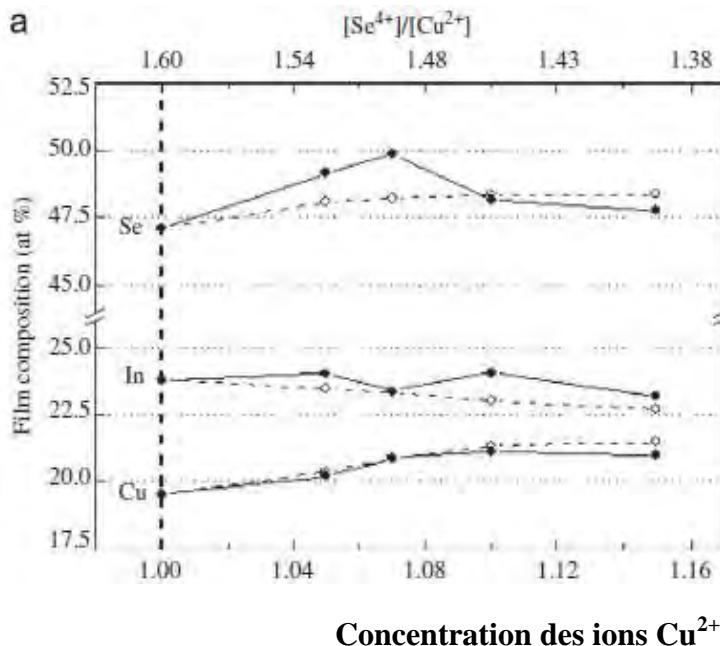


Fig7a : variation de la composition des couches minces CuInSe₂ en fonction de la concentration des ions Cu²⁺

Les courbes décrites à la figure 7a [1] ont permis de noter les observations suivantes :

- Pour $[Se^{4+}] = 1,28 \text{ mM}$, $[Cu^{2+}] = 1 \text{ mM}$, $[In^{3+}] = 0,8 \text{ mM}$, les proportions de cuivre, de sélénium et d'indium sont respectivement 19%, 47% et 24%, soit le rapport $\frac{Se}{Cu+In} = 1,09$
- Lorsqu'on augmente la concentration des ions cuivre de 1 à 1,16 mM en fixant celles des ions sélénium et d'indium, les proportions de cuivre, d'indium et de sélénium varient peu et prennent respectivement les valeurs finales 21%, 23% et 47,5%, soit le rapport $\frac{Se}{Cu+In} = 1,07$. Donc la concentration des ions cuivre influe peu sur la composition des couches minces CuInSe₂.

Les courbes décrites à la figure 7b [1] montrent les observations suivantes :

- Pour $[Se^{4+}] = 1,28 \text{ mM}$, $[Cu^{2+}] = 1 \text{ mM}$, $[In^{3+}] = 0,8 \text{ mM}$, les rapports Se/Cu et In/Cu sont respectivement 2,45 et 1,25.

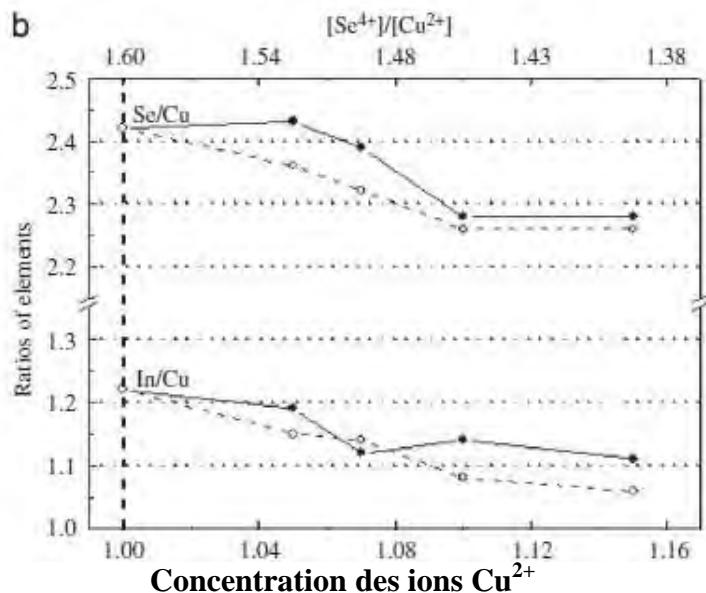


Fig7b : Variation des rapports atomiques Se/Cu et In/Cu dans les couches minces CuInSe₂ en fonction de la concentration des ions Cu²⁺

- Si on augmente la concentration des ions cuivre ces rapports diminuent respectivement jusqu'à 2,27 et 1,1, donc une augmentation de la proportion de cuivre et on obtient des couches minces CuInSe₂ caractérisées par un excès de sélénium et une absence de lacunes de cuivre.
- Les figures 7a et 7b montrent que les rapports $\frac{Se}{Cu+In}$ et In/Cu sont supérieurs à un 1, donc ces conditions expérimentales permettent d'obtenir des couches minces CuInSe₂ dont la conduction est de type p avec une résistivité moyenne ou de type n avec une résistivité forte.

Récapitulation

Les figures 6a, 6b, 7a et 7b montrent que la composition des couches minces CuInSe₂ dépend de la concentration des ions sélénium et faiblement de celle des ions cuivre. Cette composition ne peut être donc déterminée de façon absolue par le rapport [Se⁴⁺]/[Cu²⁺]. Pour obtenir des couches minces CuInSe₂ avec un type de conduction donné, il faut agir sur les concentrations initiales des précurseurs et sur la concentration des ions sélénium.

IV-2 Caractérisation structurale

La spectroscopie Raman a été découverte en 1928 par Sir C.V Raman qui fut le premier à s'intéresser au phénomène d'émission lumineuse inélastique. Ces expériences lui ont permis de noter que le rayonnement émis par des molécules bombardées contient :

- Des photons de même fréquence que ceux du rayonnement incident
- Des photons de fréquence différente de ceux du rayonnement incident

Spécialité: Energie Solaire Matériaux et systèmes (SOLMATS)

Mais il faut noter que le nombre de photon émis avec une longueur d'onde légèrement différente de la longueur d'onde incidente est relativement faible (un photon sur un million). Ce changement de fréquence appelée effet Raman est le principe de base de la spectroscopie Raman

L'analyse d'un matériau par spectroscopie Raman se fait par excitation de ce dernier par une puissante source lumineuse monochromatique Laser. Le matériau réemet à son tour une radiation qui sera collectée et analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux.

- Le premier très majoritaire est la diffusion Rayleigh où la radiation incidente est diffusée élastiquement
- Le deuxième est l'interaction d'un nombre limité de photons avec la matière qui peut absorber ou céder de l'énergie au photon incident, ce qui produit des radiations stockes ou anti stockes. Cette variation d'énergie nous renseigne sur les niveaux d'énergie de vibration ou de rotation des éléments du matériau, ce qui permet de déterminer sa structure [17].

La structure des couches minces CuInSe₂ a été déterminée dans le cadre de ce travail par spectroscopie Raman comme indiquée sur les figures (Fig8a, Fig8b et Fig8c) [1]

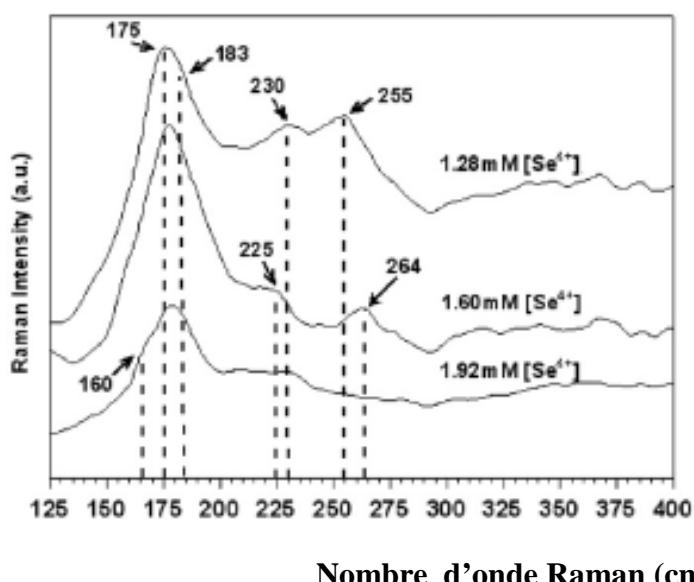


Fig8a : spectre Raman des couches minces CuInSe₂ préparées pour différentes valeurs de [Se⁴⁺]

Pour [Se⁴⁺] = 1,28mM :

- Le pic intense à 175cm⁻¹ est caractéristique de la phase chalcopyrite CuInSe₂. On note un décalage de ce pic lorsque la concentration des ions sélénium augmente (1,6 et 1,92mM).

Spécialité: Energie Solaire Matériaux et systèmes (SOLMATS)

- Le pic à 230cm^{-1} est caractéristique de l'atome de sélénium Se
- Le pic à 255cm^{-1} est caractéristique des composés Cu_{2-x}Se qui sont des phases secondaires.

Pour $[\text{Se}^{4+}] = 1,6\text{mM}$

- Le pic à 225cm^{-1} est caractéristique du composé CuSe qui est une phase secondaire.
- Le pic à 264cm^{-1} est caractéristique du composé Cu_2Se qui est une phase secondaire.

Pour $[\text{Se}^{4+}] = 1,92\text{mM}$ le pic obtenu à 160 cm^{-1} est caractéristique du composé CuIn_3Se_5 qui est une phase secondaire

Pour une grande concentration des ions sélénium (1,6 et 1,92mM), on obtient des couches avec des impuretés et des phases secondaires. Donc pour obtenir des couches minces CuInSe_2 fortement cristallisées en phase chalcopyrite il faut utiliser des solutions de faibles concentrations en ions sélénium (1,28mM) figure8a.

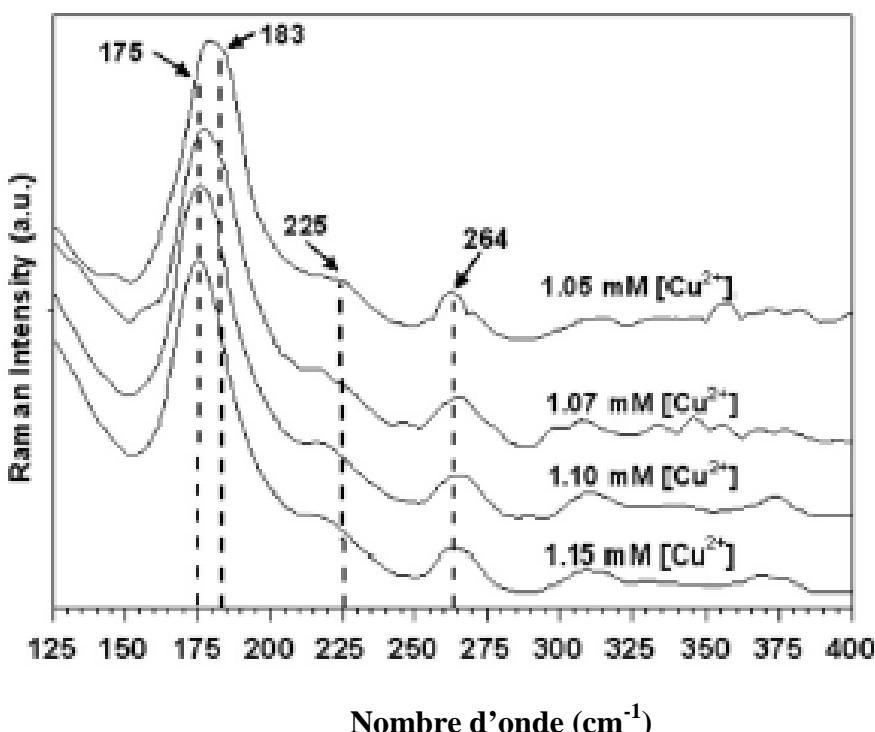


Fig8b : spectre Raman des couches minces CuInSe_2 préparées pour différentes $[\text{Cu}^{2+}]$

Pour $[\text{Cu}^{2+}] = 1,15\text{mM}$, le pic obtenu à 175cm^{-1} est caractéristique de la phase chalcopyrite des couches minces CuInSe_2 . On note également un décalage de ce pic lorsqu'on diminue la concentration des ions cuivre. Le pic observé à 225 cm^{-1} pour $[\text{Cu}^{2+}] = 1,05\text{ mM}$ est caractéristique de Se et le pic observé à 264cm^{-1} pour toutes les concentrations est caractéristique de la phase secondaire Cu_2Se .

On obtient alors des couches minces CuInSe_2 cristallisées en phase chalcopyrite pour de grandes concentrations de Cu^{2+} , avec moins d'impureté mais la bande est moins intense figure 8b.

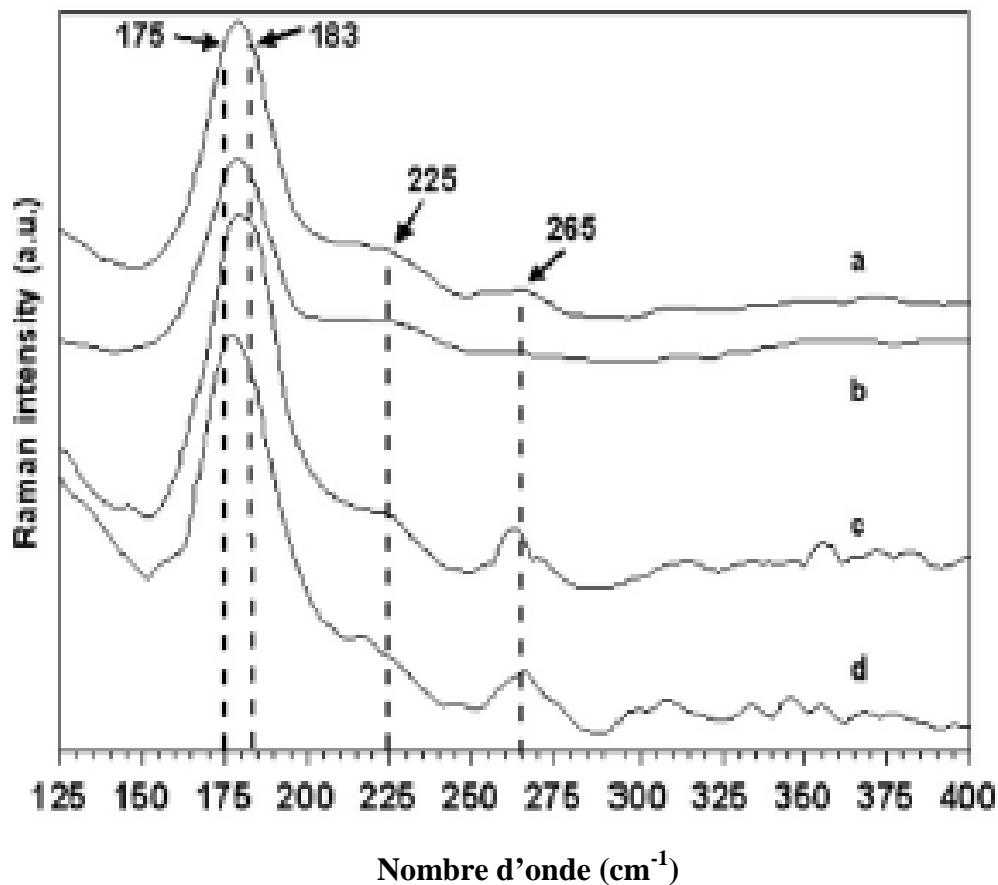


Fig8c : spectre Raman des couches minces CuInSe_2 préparées pour différentes valeurs de $[\text{Se}^{4+}]$ et $[\text{Cu}^{2+}]$ avec le même rapport $[\text{Se}^{4+}]/[\text{Cu}^{2+}]$

- a) $[\text{Se}^{4+}] = 1,56 \text{ mM} ; [\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \text{ mM} ; [\text{Se}^{4+}]/[\text{Cu}^{2+}] = 1,56$
- b) $[\text{Se}^{4+}] = 1,52 \text{ mM} ; [\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \text{ mM} ; [\text{Se}^{4+}]/[\text{Cu}^{2+}] = 1,52$
- c) $[\text{Se}^{4+}] = 1,025 \text{ mM} ; [\text{Cu}^{2+}] = 1,60 \text{ mM} ; [\text{Se}^{4+}]/[\text{Cu}^{2+}] = 1,56$
- d) $[\text{Se}^{4+}] = 1,05 \text{ mM} ; [\text{Cu}^{2+}] = 1,60 \text{ mM} ; [\text{Se}^{4+}]/[\text{Cu}^{2+}] = 1,52$

Lorsque le rapport $[\text{Se}^{4+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ est élevé 1,56 le pic en phase chalcopyrite est un peu décalé de la valeur théorique caractéristique du nombre d'onde de ce pic (175 cm^{-1}).

Pour un rapport $[\text{Se}^{4+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ un peu plus petit 1,52 le pic se rapproche davantage de la valeur théorique caractéristique du pic en phase chalcopyrite. On observe aussi un pic à 225 cm^{-1} caractéristique du Se et un pic à 265 cm^{-1} caractéristique du Cu_2Se . Des couches

minces CuInSe₂ en phase chalcopyrite sont donc favorablement obtenus lorsque le rapport [Se⁴⁺]/ [Cu²⁺] est faible figure 8c

IV. 3 Caractérisation morphologique

Le premier microscope électronique à balayage date de 1938. Il est aujourd’hui un outil incontournable pour la caractérisation des matériaux. Son principe est basé sur l’interaction électron-matière. Il consiste à balayer la surface d’un échantillon par un faisceau d’électron monokinétique. Il se produit ainsi des interactions électron- matière détectées par un capteur qui contrôle la brillance d’un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d’électron. Parmi les interactions électron-matière on note : les électrons rétrodiffusés, les électrons secondaires, les électrons Auger, les photons visible (cathodoluminescence), les photons X … qui sont à la base de beaucoup d’application tel que le contraste atomique, la diffraction, la microanalyse, l’analyse de surface, la cathodoluminescence, la topographie… [16]

La morphologie des couches minces CuInSe₂ a été étudiée dans le cadre de ce travail par un microscope électronique à balayage (MEB) et les résultats sont donnés par les images indiquées sur les figures (Fig9 ; Fig10 ; Fig11 et 12) [1]

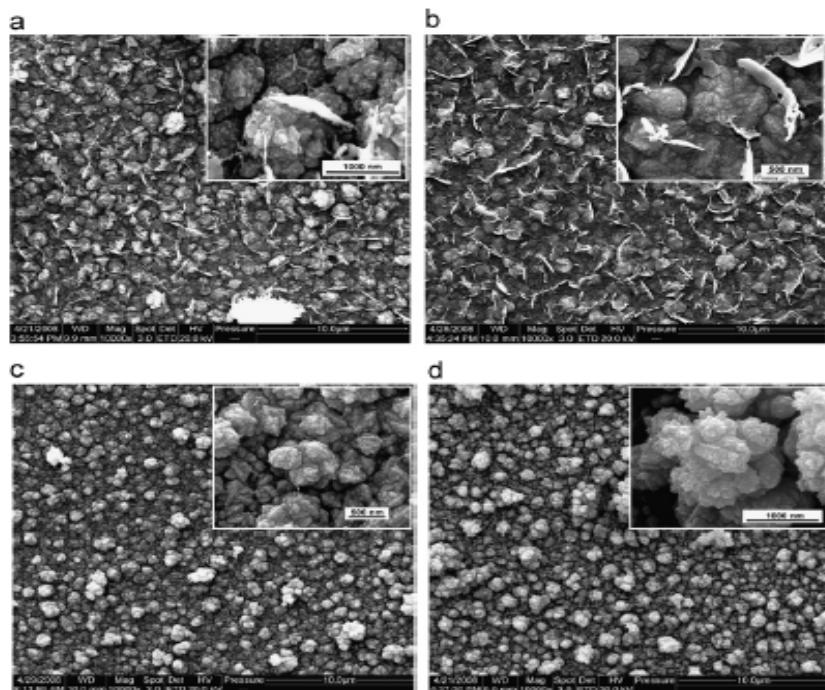


Fig9 : Images de couches minces CuInSe₂ préparées avec différentes valeurs de [Se⁴⁺]

Spécialité: Energie Solaire Matériaux et systèmes (SOLMATS)

a) $[\text{Se}^{4+}] = 1,28\text{mM}$; b) $[\text{Se}^{4+}] = 1,60\text{mM}$; c) $[\text{Se}^{4+}] = 1,68\text{mM}$; d) $[\text{Se}^{4+}] = 1,92\text{m}$

L'image de la figure 9a montre une microstructure polycristalline avec une dispersion des nodules de 500nm de diamètre environ. Ces nodules sont formés par une agglomération de nano grains d'environ 10nm de diamètre. Lorsque la concentration des ions Se^{4+} (figure 9b) augmente, les grains deviennent plus compacts alors que la morphologie reste intacte. Pour ces deux échantillons on note une croissance verticale de quelques structures garnis le long des joins de grain d'interconnexion dues au composé CuSe. Pour de grandes valeurs de la concentration des ions Se^{4+} (figures 9c et 9d) on observe un changement notable de la morphologie du cristal de nano grains en structure de cluster avec une disparition des structures garnis et une diminution du caractère compact des films.

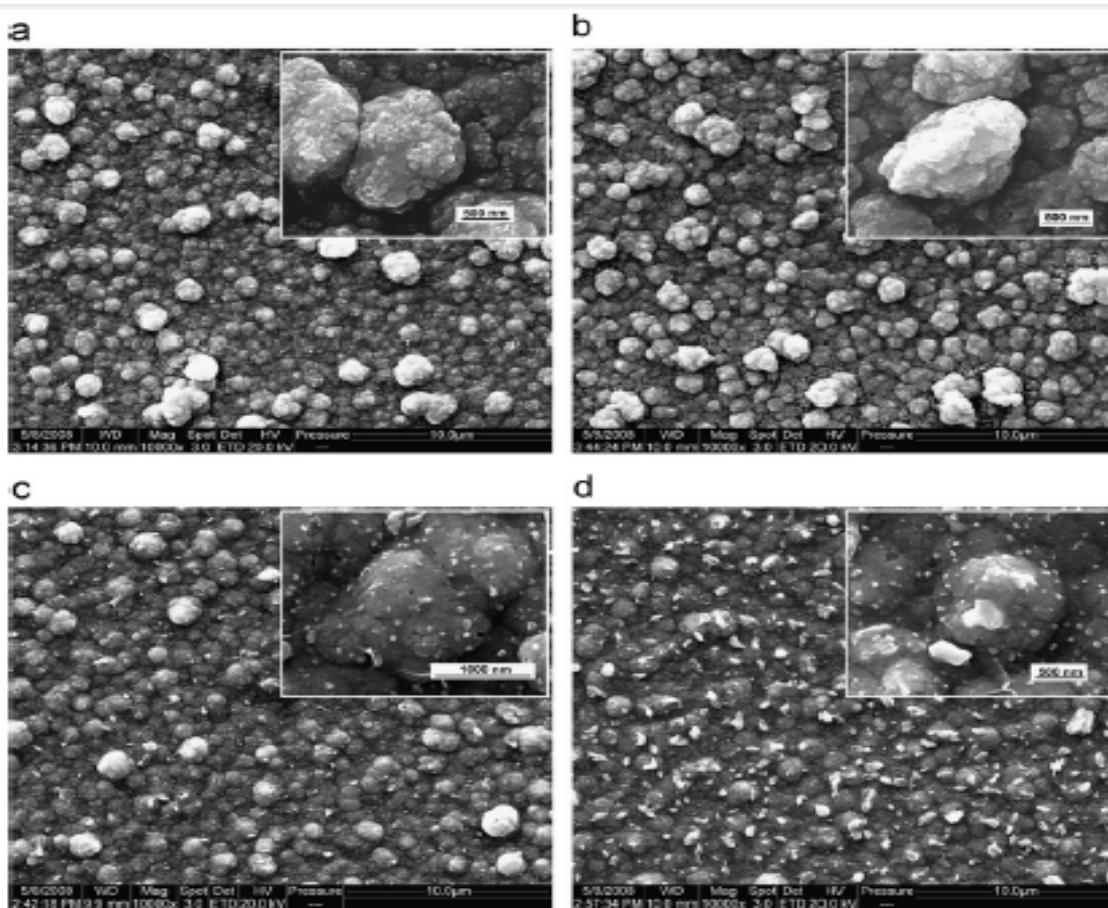


Fig10 : Images des couches minces CuInSe₂ préparées avec différentes valeurs de $[\text{Cu}^{2+}]$

a) $[\text{Cu}^{2+}] = 1,05\text{mM}$; b) $[\text{Cu}^{2+}] = 1,07\text{mM}$; c) $[\text{Cu}^{2+}] = 1,10\text{mM}$ d) $[\text{Cu}^{2+}] = 1,15\text{mM}$

Les images des figures 10a et 10b montrent des couches minces avec des grains de grandes tailles environ $1\mu\text{m}$ de diamètre, presque dépourvus de cristaux garnis. Lorsqu'on augmente la concentration des ions Cu^{2+} (fig10c et 10d) on observe des couches minces de grandes tailles, plus compact et l'apparition d'une nouvelle phase en nano cube.

Spécialité: Energie Solaire Matériaux et systèmes (SOLMATS)

Comparé aux films déposés par ajustement de la concentration des ions Se^{4+} , la morphologie des films est plus sensible à la variation de la concentration des ions Cu^{2+} car une petite variation suffit pour changer la morphologie.

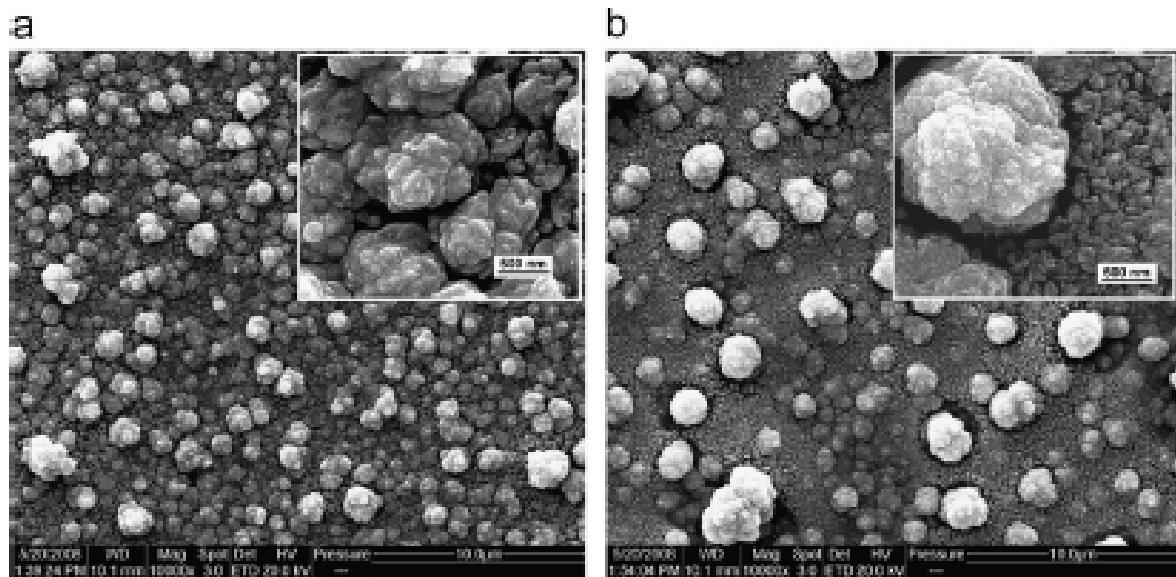


Fig11 : Images des couches minces CuInSe₂ préparées pour différentes valeurs de $[\text{In}^{3+}]$ avec $[\text{Cu}^{2+}]$; $[\text{Se}^{4+}]$ constantes

a) $[\text{In}^{3+}] = 2,0\text{mM}$; b) $[\text{In}^{3+}] = 1,2\text{mM}$

Les figures 11a et 11b montrent qu'une diminution de la concentration des ions In^{3+} de 3.00 à 2.00mM lorsque celles des ions Cu^{2+} et Se^{4+} restent constantes entraîne une disparition des cristaux garnis et une apparition de nano grains. On note également qu'une diminution de la concentration des ions In^{3+} jusqu'à 1.2mM produit un changement des grands cristaux en de petites nanoparticules majoritaires dans la composition des couches minces CuInSe₂. Ceci est une différence par rapport aux couches préparées dans des conditions du vide où on obtient de grands cristaux caractérisés par des lacunes d'indium. Alors l'effet de la concentration des ions In^{3+} sur la morphologie des couches dépend de la méthode utilisée.

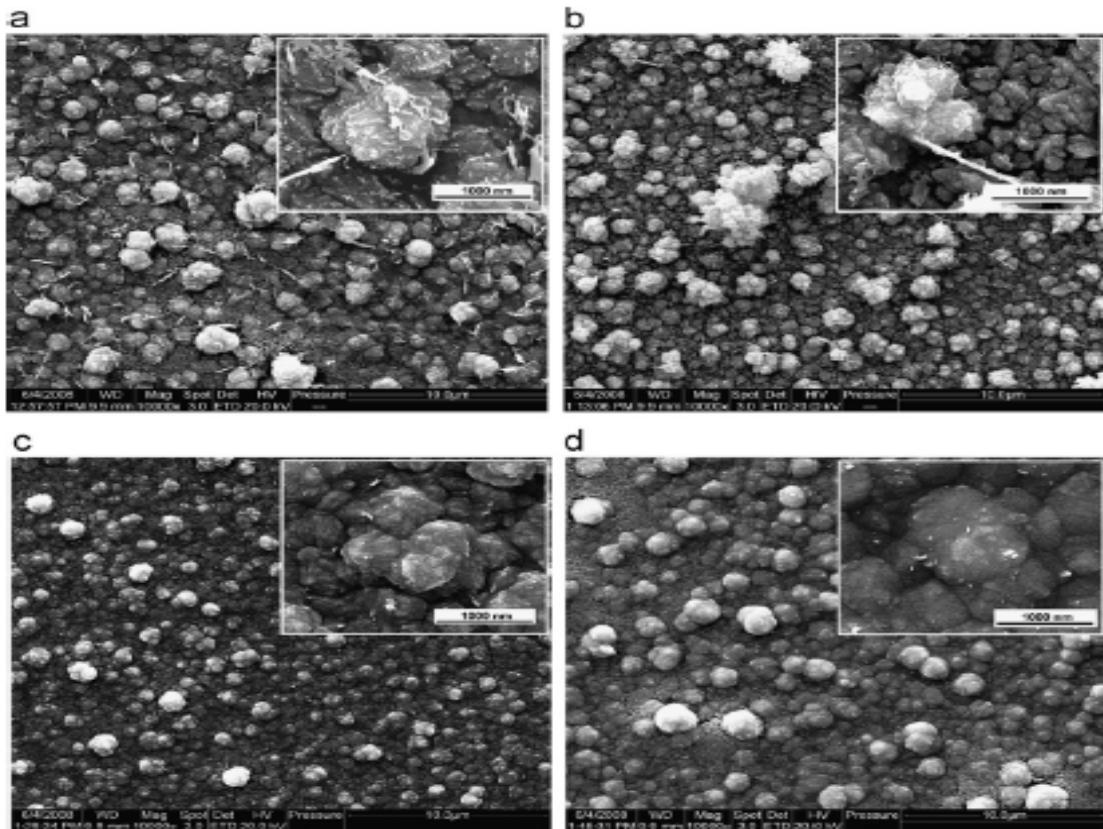


Fig12 Images des films CuInSe₂ préparés avec différentes valeurs de [Se⁴⁺] et [Cu²⁺] et pour le même rapport [Se⁴⁺]/ [Cu²⁺]

- a) [Se⁴⁺]=1,56mM ; [Cu²⁺]= 1,0mM ; [Se⁴⁺]/ [Cu²⁺]= 1,56 b) [Se⁴⁺]= 1,52mM ; [Cu²⁺]= 1,0mM ; [Se⁴⁺]/ [Cu²⁺]= 1,52 c) [Se⁴⁺]= 1,025mM ; [Cu²⁺]= 1,60mM ; [Se⁴⁺]/ [Cu²⁺]= 1,56 d) [Se⁴⁺]= 1,05mM ; [Cu²⁺]= 1,60mM ; [Se⁴⁺]/ [Cu²⁺]= 1,52

Pour un même rapport [Se⁴⁺]/ [Cu²⁺], les couches déposées avec une faible concentration des ions Se²⁺ (1.00mM) et une grande concentration des ions cuivres (confère figure 12a et 12c) présentent une morphologie compacte, des grains en chou fleur et des cristaux garnis intégrés sur les interfaces des joins de grains. Mais les couches déposées avec de faibles concentrations des ions Cu²⁺ et de grandes concentrations des ions Se⁴⁺ (figure 12b et 12cd) présentent une morphologie moins compacte avec des grains de grandes tailles. Donc les couches minces CuInSe₂ préparées pour un même rapport [Se⁴⁺]/ [Cu²⁺] en variant la concentration des ions Se⁴⁺ ou Cu²⁺ présente différentes phases structurales et morphologiques.

Spécialité: Energie Solaire Matériaux et systèmes (SOLMATS)

Conclusion

La composition des couches minces CuInSe₂ dépend fortement de la concentration des ions Se⁴⁺ et faiblement de celle des ions Cu²⁺. Elle ne peut être donc déterminée de façon absolue par le rapport [Se⁴⁺]/ [Cu²⁺]. Ses couches sont obtenues en phase chalcopyrite pour de grandes concentrations des ions Cu²⁺ ou de faibles concentrations des ions Se⁴⁺. La morphologie des couches est beaucoup plus compacte avec des grains de grandes tailles pour de grandes concentrations des ions Cu²⁺ et In³⁺. Des couches minces CuInSe₂ présentant une morphologie compacte et caractérisée par des grains de grandes tailles sont aussi obtenues pour de faibles concentrations des ions Se⁴⁺ et de grandes concentrations des ions Cu²⁺.

CONCLUSION GENERALE

Le semi conducteur CuInSe₂ en phase chalcopyrite présente beaucoup d'avantages. Son gap optique faible à bande de transition directe (1,04) et son coefficient d'absorption élevé dans le visible et le proche infrarouge permet d'absorber une large gamme du spectre solaire et la quasi-totalité des photons solaires incidents. Il a aussi l'avantage de se présenter sous forme d'un semi conducteur de type p ou n sans incorporation d'atomes étrangers mais suivant la proportion des différents éléments dans le composé.

Cette structure chalcopyrite du CuInSe₂ est obtenue favorablement pour de grandes concentrations des ions Cu²⁺ ou de faibles concentrations des ions Se²⁺ dans la solution lorsqu'il est élaboré par électrodéposition. La structure des couches minces CuInSe₂ dépend donc de la concentration initiale des ions Cu²⁺, Se⁴⁺ et In³⁺ alors que la composition des films dépend du rapport [Se⁴⁺]/ [Cu²⁺].

La morphologie des films est caractérisée par de larges grains, de grandes tailles et compacts pour de grandes concentrations des ions Cu²⁺ et In³⁺. Pour le même rapport [Se⁴⁺]/[Cu²⁺] on obtient des films dont les grains sont en choux fleurs et des cristaux garnis intégrant les interfaces des joins de grains pour de faibles concentrations des ions Se⁴⁺ et des couches minces de larges grains beaucoup plus compacts pour de grandes concentrations des ions Cu²⁺.

Ces résultats montrent qu'au cours de l'élaboration de l'absorbeur CuInSe₂ par électrodéposition on doit utiliser de faibles concentrations des ions Se⁴⁺ et de grandes concentrations des ions Cu²⁺ et In³⁺ pour espérer avoir des cellules solaires de bon rendement.

Cependant l'électrodéposition est une méthode de dépôt qui est confrontée à des difficultés bien qu'étant facile à mettre en œuvre. Le dispositif à trois électrodes donne des films contaminés et ne facilite pas la migration des ions, ce qui permet de recourir au dispositif à deux électrodes. La variation du courant électrique appliqué, du pH de la solution et l'état du substrat ont des conséquences sur l'uniformité du dépôt et donc diminue le rendement de la cellule.

Cette étude peut être élargie en faisant varier d'autres paramètres tels que la température d'électrodéposition, le potentiel de dépôt appliqué, le temps de recuit...

Spécialité: Energie Solaire Matériaux et systèmes (SOLMATS)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] www.elsevier.com/locate/solmat consulté 20 octobre 2012
- [2] B. Ndiaye. Mémoire de DEA. Physique et Applications. FST. UCAD. 2004
- [3] N. Mbaye. Mémoire de MasterII. Physique et Applications.FST. UCAD.2011
- [4] A. Bouraiou. Thèse. de doctorat. Fculté des sciences exectes. Université Mentourie-constantine. 2009
- [5] J. E. Jaffe. A. Zunguer .phys. And chem. Sol. 2003
- [6] O. Tesson et al optical Materials. 1998
- [7] <http://www.refletsdelaphysique.fr> ou <http://dx.doi.org/10.1051/refdp/2007060> consulté le 10 Janvier 2013
- [8] Y. P. Varshini. Physica. 1967
- [9] A. Aschour et al.Thin solid films. 2004
- [10] J. I Pankove optical Processin Semiconductors.Dower.New. York.1971
- [11] L. Nzoghe . Mendone. Thèse de doctorat. Université de Reims Champagne – Ardenne 2007
- [12] M. Faoum et al. Chim. Sci. Mat. 1998
- [13] L. Bechini. Thèse de doctorat. Université. Badji Makhtar Amaba Algérie. 2004
- [14] D. Cahen Tenary and multynary compounds.Proc 7th in Conf Colorado Materials Reasearch Society September. 1986
- [15] V. Chem Yuan. Thèse de doctorat. Université Mompellier. 1987
- [16] WWW.cmeba.univ-rennes1.fr consulté le 10 décembre 2012
- [17] M. Diem, Introduction to Vibrational Spectroscopy, John Wiley (1993).