

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR UNIVERSITY  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR



جامعة باجي مختار - عنابة

Année 2014

Faculté des Sciences  
Département de Physique

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT

*Thème*

**Croissance et étude du composé quaternaire  $\text{CuInGaSe}_2$  destiné à  
la fabrication des cellules solaires**

*Option: Physique des Semi-Conducteurs*

*Par*

Yacine KOUHLANE

Directeur de thèse: Allaoua CHIBANI      Professeur      Université d'Annaba

*Devant le jury*

Président: Abdelaziz DOGHMANE      Professeur      Université d'Annaba

Examineurs: Ahmed BOUCENNA      Professeur      Université de Sétif  
Mohamed Séghir BOUMAZA      Professeur      Université de Guelma

Membre invité: Bouzid HADJOUJIA      Professeur      Université d'Annaba

## DEDICACES

*Je dédie ce travail*

*A mon père et A ma mère,*

*Que dire que cite, ce que nous avons traversé, ce que nous traverserons, que d'aventures !*

*Votre générosité, votre gentillesse votre soutien et sacrifice pour moi dans les moments difficiles, vous avez impatiemment attendu le jour où ce travail sera achevé et, le voire enfin accompli.*

*Retrouves en ce modeste travail un des résultats de vos sacrifices et dévouement. Que Dieu vous protèges et vous garde pour nous.*

*A mes frères : LAMIR et ADNENE (les hommes de l'ombre)*

*Pour les encouragements et le soutien moral que vous m'avez toujours exprimés. Sans votre aide ce travail n'aurait jamais aboutit, Retrouvez dans ce manuscrit le témoignage de mon profond respect, de ma grande gratitude et éternel amour.*

*Une pensée au petit KIKI !*

### *Remerciements :*

Ce travail, a été réalisé au sein de l'équipe de la conversion photovoltaïque du laboratoire des Semi-conducteurs du département de Physique de l'université Badji Mokhtar de Annaba.

Mes remerciements vont tout d'abord au Professeur **CHIBANI Allaoua**, qui m'a proposé ce sujet et qui m'a accueilli au sein de son équipe, je le remercie également pour son soutien continu pas seulement au cours de la préparation du doctorat mais depuis presque 11 années, son éternelle bonne humeur, ses conseils précieux, qui m'ont servi et qui me serviront dans le future, et bien sur pour les compétences scientifiques qu'il m'a apportées pour la réalisation de ce mémoire.

Je tiens à remercier particulièrement le Professeur **HADJOUR-DOGHMANE Zahia** (Directrice du Laboratoire des Semi-conducteurs, Université Badji Mokhtar de Annaba), de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et de m'avoir donné les meilleures conditions pour la réalisation de ce travail.

Mes remerciements, vont également au Professeur **DOGHMANE Abdelaziz** (Université Badji Mokhtar de Annaba) pour avoir bien voulu juger ce travail, et pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury.

J'adresse, également mes remerciements au Professeur **BOUCENNA Ahmed** (Université Farhat Abbas de Sétif) qui me fait l'honneur de participer à ce jury en tant qu'examineur.

J'adresse, également mes remerciements au Professeur **BOUMAZA Mohamed Séghir** (Université du 08 Mai 1945 Guelma) qui me fait l'honneur de participer à ce jury en tant qu'examineur.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements et ma profonde gratitude au Professeur **HADJOURDJA Bouzid** (Université Badji Mokhtar de Annaba), de m'avoir guidé, me conseiller, m'aider et qui n'a pas cessé de m'encourager, pour ses précieux conseils et son soutien indéfectible. Tout au long des étapes pour la réalisation de ce mémoire et plus encore, et enfin, de m'avoir fait l'honneur de participer au jury de Thèse en tant que membre invité.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent au Professeur **CHOUIAL Baghdadi** (Université Badji Mokhtar de Annaba) pour la patience et l'amabilité dont il a fait preuve tout au long de la réalisation de ce mémoire, pour avoir mobilisé son temps et ses compétences pour me soutenir et permettre a ce mémoire à se concrétiser. Veuillez trouver dans ce modeste manuscrit le témoignage de ma grande reconnaissance, l'expression de ma haute considération et mon profond respect.

Je n'oublierai pas de remercier : le Pr. **M. KECHOUANE** (Université USTHB Alger), Pr. **S. ABAIDIA** (Université de Boumèdes), Mr **B. GASMI** (Université de Biskra), Pr. **A. TRIKI** (Université de Annaba) et le Pr. **N. BENSLIM** (Université de Annaba), pour leurs aides, leurs soutien dans la réalisation de ce mémoire.

Pour finir, Je remercie les membres de l'équipe du laboratoire des Semi-conducteurs « Conversion Photovoltaïque » qui m'ont aidés à la réalisation de ce mémoire.

## ملخص

المركبات CIGS ( $\text{CuInGaSe}_2$ ) هي حاليا ذات الافضل أداء في سوق الخلايا الكهروضوئية. لكن الصعوبات التي تحدث على مستويات مختلفة من مراحل تطورها تنتج عينات متصدعة. ادى هذا لمنع تطورها علي نطاق واسع. في هذا العمل أجرينا مقارنة بين المناهج المختلفة لنمو CIGS، هذه المقارنة مكنتنا من فهم مجمل المراحل التي يمر بها المزيج قبل الوصول إلى المرحلة الكالكوبيرايت المطلوبة وتحديد أفضل أسلوب لتحقيق الرباعي. وبعد إدخال عدة تعديلات على مخطط الدور الحراري للنمو CIGS، توصلنا إلي التحسين الامثل لوسائط التحضير. ومنه تم الحصول علي سبائك من  $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$  و  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  ذات مورفولوجيا جيدة.

استخدمت السبائك كمصدر لإيداع طبقات الرقيقة CIGS بواسطة تقنية (PVD) على طبقات الزجاج والفلوذا المقاوم للصدأ، وتم دراسة الخصائص الهيكلية، البصرية والكهربائية لسبائك والطبقات الرقيقة CIGS. وقد أكدت التحاليل الأشعة السينية طبيعة العينات انها ذات هيكل كالكوبيرايت.

وقد تم تحديد خصائص الفجوة  $E_g$  لسبائك CIGS باستخدام الطيف الضوئي ب: (1.39 eV - 1.23 eV) على التوالي من اجل ( $x = 0.2 - 0.5$ ).

القياسات الكهربائية في درجة حرارة الغرفة على السبائك تعطي قيم المقاومة (  $16 \Omega.\text{cm} - 108 \Omega.\text{cm}$  ) لنسب ( $x = 0.2 - 0.5$ ). وقد تم الحصول على نوع P لجميع العينات.

وأشارت قيم الفجوة والمقاومية للأفلام الرقيقة التي عدت من المركبات  $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$  انها مناسبة لتصنيع الخلايا الشمسية ذات الكفاءات العالية.

## Abstract

The compounds CIGS ( $\text{CuInGaSe}_2$ ) are currently the best performing materials in photovoltaic's market. But difficulties arise at different levels of their development stages provide samples cracked and bad qualities slowing the evolution of this type of compound. As such, a comparison between different approaches of CIGS development, have to understand the phases that's happen before reaching the desired chalcopyrite phase and determine the best technique to achieve the quaternary. After several modifications on the thermal cycle of CIGS growth, we obtain the optimum processing parameters. The samples of  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGS) with proportions of  $x = 0.2$  and  $0.5$ wer prepared with a good morphology.

The ingots were used as pre-reacted source materials for deposit thin film CIGS by physical evaporation technique ( PVD ) on glass substrates and stainless steel, structural, optical and electrical properties of the compounds  $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$  and  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  ingots and thin films are studied. The peaks obtained by X-ray diffraction is analyzed and shows that all prepared samples are of chalcopyrite structure.

Characterization by spectrophotometer was used to determine the CIGS ingots gap of : 1.23 and 1.39 eV respectively for the proportions  $x = 0.2$  and  $0.5$ .

The measurements at room temperature on the samples, gives values of resistivity  $16 \Omega.\text{cm}$  for  $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$  and  $108 \Omega.\text{cm}$  for  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ . The p-type was obtained for all samples.

The values of gap and resistivity of  $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$  thin films indicated that the prepared compounds are suitable for the manufacture of high efficiency solar cells.

## Résumé

Les composés CIGS ( $\text{CuInGaSe}_2$ ) sont actuellement les matériaux les plus performants sur le marché du photovoltaïque.

A ce titre, dans ce travail, une comparaison entre les différentes approches d'élaboration du CIGS, ont permis de comprendre les différentes phases que traversent le composé avant d'atteindre la phase chalcopyrite voulue, et de déterminer la technique la plus adaptée à la réalisation du quaternaire. Après plusieurs modifications sur le cycle thermique de croissance du CIGS, on aboutit aux paramètres d'élaboration optimums. Les échantillons de  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGS) avec des proportions de  $x = 0,2$  et  $0,5$  élaborés se présentent avec une bonne morphologie.

Les lingots ont été utilisés pour déposer des films minces par une technique d'évaporation physique (PVD) sur des substrats de verre et inox, les propriétés structurales, optiques et électriques de composés  $\text{CuIn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Se}_2$  et  $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$  en lingots et des films minces sont étudiées. Les pics obtenus par diffraction de rayons X sont analysés et montrent que les échantillons préparés sont de structure chalcopyrite.

La caractérisation par spectrophotomètre a permis de déterminer le gap des lingots CIGS à 1.23 et 1.39 eV respectivement pour les proportions  $x=0.2$  et  $0.5$ .

Les mesures à température ambiante sur ces derniers, ont données des valeurs de résistivités de 16  $\Omega\cdot\text{cm}$  pour le  $\text{CuIn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Se}_2$  et de 108  $\Omega\cdot\text{cm}$  pour le  $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$ .

Les porteurs majoritaires sont de type p pour tous les échantillons obtenus.

Les valeurs de gap et de résistivité des films minces indiquent que les composés  $\text{CuIn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Se}_2$  élaborés sont appropriés pour la fabrication de cellules solaires à haut rendement.

## Liste des Symboles

Symbole	Titre
$q$	charge de l'électron.
$h$	constante de Planck
$\nu$	Fréquence
$E_g$	Energie de transition (le gap)
$N_d$	concentration des donneurs.
$N_a$	concentration des accepteurs.
$E_{c_n}, E_{c_p}$	niveau d'énergie de la bande de conduction
$E_{F_n}, E_{F_p}$	niveau de Fermi.
$E_{v_n}, E_{v_p}$	niveau d'énergie de la bande de valence.
$V_d$	potentiel.
$\alpha$	absorption
$\tau(\lambda)$	transmission
$R$	réflexion
$E$	champ électrique
$\rho$	résistivité
$\sigma$	conductivité
$\Phi_{\lambda t}$	flux transmis
$R_L$	charge.
$V$	potentiel mesuré entre les bornes de la charge.
$R_S$	résistance série.
$R_{sh}$	résistance shunt.
$I_L$	photo-courant.
$k$	constante de Boltzmann.
$T$	température.
$n$	coercition du courant de la diode dans l'obscurité.
$I_0$	courant de saturation inversé.
$I$	courant.
$V_m$	potentiel maximum.
$I_m$	courant maximum.
$V_{oc}$	potentiel dans le cas du circuit ouvert ( $I = 0$ ).
$I_{sc}$	courant dans le cas d'un court circuit ( $V = 0$ ).
$\eta$	rendement photovoltaïque.
$P_{max}$	puissance maximale.
$FF$	facteur de forme.
$M$	masse atomique molaire.
$m$	masse en (g).
$t$	temps.
$(hkl)$	indices de miller.
$\lambda$	longueur d'onde.

## Abréviations :

CIS : Le diséleniure de cuivre d'indium  
CGS : Cuivre Gallium Sélénium  
CIGS,  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ,  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  : Cuivre Gallium Indium Sélénium,  
SDS : SEMICONDUCTOR DEVICE SIMULARTOR  
QUCS: QUITE UNIVERSAL CIRCUIT SIMULATOR  
PV : Photovoltaïque  
Cz: Czochralski  
BH: Bridgman horizontal  
BV: Bridgman vertical  
NF : Technique de refroidissement normal  
FD : Fusion directe sous vide (Direct vacuum fusion)  
CVD : Dépôt chimique en phase vapeur  
PVD : Dépôt physique en phase vapeur  
APCVD : Le dépôt CVD sous pression atmosphérique  
LPCVD : Le dépôt CVD a basse pression  
PECVD : Le dépôt CVD assisté plasma  
LCVD : Le dépôt CVD a radiation laser  
ALD : Le dépôt par couche atomique  
CSVT : Technique de transport de vapeur dans un espace fermé  
DTA : Differential thermal analysis  
DRX, (XRD) : Diffraction des rayons X  
GIXRD : Diffraction rayon X en incidence rasante  
JCPDS : Joint Commitie on Powder Diffraction Standards  
MEB : Microscope électronique à balayage  
SEM: Scanning Electron Microscopy  
SS: Stainless steel, inox steel  
OTC : Oxyde transparent conducteur  
UV-VIS-NIR : Ultra Violet- Visible- Proche infrarouge  
AFM : Atomic Force Microscopes

## Index des Figures et Tableaux

Figures :

### Chapitre 1

#### Notions générales sur les cellules photovoltaïques

**Figure 1.1 :** Schéma de bande d'énergies pour les électrons dans un solide.

**Figure 1.2 :** Deux matériaux semi-conducteurs destinés à former la jonction P-N.

**Figure 1.3 :** Image du logiciel représentant les deux semi-conducteurs de Si destinés à former la jonction P-N ainsi que leurs niveaux d'énergies avant le dopage.

**Figure 1.4 :** Dopages des Semi-Conducteurs.

**Figure 1.5 :** Formation de la jonction P-N.

**Figure 1.6 :** Représentation des différents niveaux d'énergies suite à la formation de la jonction P-N par le Logiciel SDS.

**Figure 1.7 :** Circuit équivalent de la cellule solaire idéal sous éclairement.

**Figure 1.8 :** Deux exemples : a) Une cellule solaire CIGS. b) la représentation du circuit équivalent de cette cellule réel.

**Figure 1.9 :** Représentation du passage du courant du point de génération jusqu'aux contacts dans une cellule solaire.

**Figure 1.10 :** Diagramme du courant I en fonction du potentiel V

**Figure 1.11:** Effet de l'irradiation sur la courbe I-V [3].

**Figure 1.12:** Effet de la température sur la courbe I-V [3].

**Figure 1.13 :** Montage d'un circuit équivalent d'une cellule PV par logiciel QUCS.

**Figure 1.14 :** Insertion des équations dans le logiciel QUCS pour la réalisation de la simulation.

**Figure 1.15 :** Courbe I-V de la cellule CIGS simulé par le logiciel QUCS.

**Figure 1.16 :** Courbe courant-tension (I-V) de la cellule CIGS : a) réelle mesurée par le centre NREL [8] b) simulation obtenue par le logiciel QUCS pour une température de cellule  $\approx 25^\circ\text{C}$  et une irradiation =  $1000 \text{ W/m}^2$ .

**Figure 1.17:** Simulation de la courbe I-V pour différentes valeurs d'irradiation : 500, 750 et  $1000 \text{ W/m}^2$  avec une température de cellule  $\approx 25^\circ\text{C}$ .

**Figure 1.18:** Simulation de la courbe I-V pour différentes températures de cellule : 0, 25 et  $50^\circ\text{C}$  avec une irradiation =  $1000 \text{ W/m}^2$ .

### Chapitre 2

#### Technique de croissance de semi-conducteurs en lingots et couches minces

**Figure 2.1 :** Schéma représentant le système de croissance de lingots élaborés par Verneuil [1].

**Figure 2.2 :** Schéma de la technique Cz pour le tirage de cristaux en fil (K) de la source en fusion (Sch) [2].

**Figure 2.3 :** Technique d'encapsulation liquide Cz.

**Figure 2.4 :** Technique VCz.

**Figure 2.5 :** Technique de la zone fondue (FZ).

**Figure 2.6 :** Rotative Bridgman méthode (RBM).

**Figure 2.7 :** Technique de refroidissement normal (NF).

**Figure 2.8 :** Répartition des atomes vaporisés d'une source ponctuelle ainsi que la distribution de l'épaisseur du film formé sur une surface plane au-dessus de la source

**Figure 2.9 :** Configurations de source résistive [24].

**Figure 2.10 :** Illustration de la technique de déposition LCVD [29].

**Figure 2.11 :** Technique de transport chimique à courte distance dans un espace fermé (CSVT).

## Chapitre 3

### Optimisation des paramètres d'élaboration des lingots $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ destinés à être déposés en couches minces

**Figure 3.1 :** Stratégie d'optimisation.

**Figure 3.2 :** Représentation des trois cycles utilisés par : a) Lam et al. [5], b) Ahmed [6], c) Yoshino et al. [7].

**Figure 3.3 :** Schéma théorique du cycle de température en fonction du temps.

**Figure 3.4 :** Exemple d'adhésion de solidification du Gallium sur les parois internes des tubes.

**Figure 3.5 :** Balance électronique.

**Figure 3.6 :** four utilisé pour le séchage des tubes.

**Figure 3.7 :** (a) scellé du tube chargé par une torche  $\text{H}_2/\text{O}_2$  sous vide (b) exemple de tube ou ampoule scellée.

**Figure 3.8 :** Représentation schématique du four [16].

**Figure 3.9 :** Montage utilisé pour la prise de mesure ou étalonnage du four.

**Figure 3.10 :** Profil de la température en fonction de la distance  $x$ .

**Figure 3.11 :** Schéma représentant le montage utilisé pour la croissance.

**Figure 3.12 :** Schéma du premier cycle de température en fonction du temps.

**Figure 3.13 :** Photo de tube après extraction du four.

**Figure 3.14 :** Echantillon  $\text{CuInGaSe}_2$  élaboré en utilisant le 1<sup>er</sup> cycle de croissance.

**Figure 3.15 :** Photo représentant le dépôt rouge sur les parois intérieures supérieures du tube.

**Figure 3.16 :** Distance entre les plans réticulaires ( $d_{hkl}$ ).

**Figure 3.17 :** Schéma décrivant le principe de la diffraction des rayons X.

**Figure 3.18 :** Configurations du diffractomètre pour les caractérisations des lingots.

**Figure 3.19 :** Diagramme de diffraction de rayons X d'échantillon  $\text{CuInGaSe}_2$  élaboré par le 1<sup>er</sup> cycle.

**Figure 3.20 :** Diagramme de diffraction de rayons X de la poudre rouge.

**Figure 3.21 :** Diagramme de phase du  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ .

**Figure 3.22 :** Modification du schéma du cycle ( $T=f(t)$ ) : Partie échauffement.

**Figure 3.23 :** Modification du schéma du cycle ( $T=f(t)$ ) : Partie fusion.

**Figure 3.24 :** Modification du schéma du cycle ( $T=f(t)$ ) : Partie cristallisation.

**Figure 3.25 :** Modification du schéma du cycle ( $T=f(t)$ ) : Partie refroidissement.

**Figure 3.26 :** Schéma du cycle de température en fonction du temps optimisé.

**Figure 3.27 :** Photo de tube après extraction du four élaboré suivant le cycle optimisé.

**Figure 3.28 :** Echantillon  $\text{CuInGaSe}_2$  élaborée par le cycle optimisé.

**Figure 3.29 :** Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon  $\text{CuInGaSe}_2$  élaboré.

**Figure 3.30 :** Représentation idéale de la réflexion et transmission.

**Figure 3.31 :** Transmission donnée par la solution CIGS.

**Figure 3.32 :** Résultat d'absorption des lingots CIGS.

**Figure 3.33 :** Graphs  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  pour l'estimation de l'énergie de bande interdite des échantillons  $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$  et  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ .

**Figure 3.34 :** Echantillon de forme quelconque.

**Figure 3.35 :** Mesurer la résistivité d'un disque plat.

**Figure 3.36 :** Schéma de la Mesure de l'effet Hall sur un échantillon rectangulaire.

**Figure 3.37 :** Tronçonneuse utilisée pour la découpe des échantillons CIGS pour les mesures électriques.

**Figure 3.38 :** Image de la surface de l'échantillon CIGS suite à la découpe.

**Figure 3.39 :** A gauche la Machine de polissage à droite le porte échantillon.

**Figure 3.40:** Surface des échantillons CIGS suite aux étapes de polissages.

**Figure 3.41 :** Représentation de : (a) mesure de l'épaisseur (b) porte-échantillon et (c) schéma du système de mesure électrique.

## Chapitre 4

### Dépôt de couches minces de $\text{CuIn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Se}_2$ et $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$

**Figure 4.1 :** Exemple d'échantillon prélevé de la zone médiane du lingot CIGS.

**Figure 4.2 :** Schéma du système utilisé pour la réalisation des couches CIGS.

**Figure 4.3 :** Exemple de couche CIGS à gauche : sur un substrat en verre à droite sur un substrat en inox (SS).

**Figure 4.4:** Configurations du diffractomètre pour les caractérisations des couches minces.

**Figure 4.5 :** Analyses (GIXRD) des films minces élaborés.

**Figure 4.6 :** Images par microscopie optique de la surface de couche CIGS.

**Figure 4.7 :** Schéma représentatif du microscope électronique à balayage.

**Figure 4.8 :** Vue en coupe par microscope électronique à balayage de couche mince CIGS.

**Figure 4.9 :** Vue en plan de films de  $\text{CuIn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Se}_2$  par microscope électronique à balayage.

**Figure 4.10 :** Image du microscope (a) optique (b) MEB, de la surface des nouveaux échantillons CIGS.

**Figure 4.11 :** Analyses (GIXRD) des nouveaux films minces CIGS élaborés.

**Figure 4.12 :** Les graphes (a) de transmission (T) et (b) de réflexion (R) des films  $\text{CuIn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Se}_2$  et  $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$ .

**Figure 4.13** Représentation des graphes d'absorption (a, b) et du graphe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  (c, d) respectivement des films (1)  $\text{CuIn}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Se}_2$  et (2)  $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$ .

**Figure 4.14 :** Schéma des mesures électriques pour les couches minces CIGS.

**Tableaux :**

## Chapitre 1

### Notions générales sur les cellules photovoltaïques

**Tableau 1.1 :** Rendement des semi-conducteurs utilisés dans l'industrie des cellules solaire réf. [1.4].

**Tableau 1.2 :** Paramètres reliant entre les unités (tension, courant et puissance) et la température de la cellule solaire [7].

## Chapitre 3

### Optimisation des paramètres d'élaboration des lingots $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ destinés à être déposés en couches minces

**Tableau 3.1 :** Propriétés physiques du Cuivre, Gallium, Indium et Sélénium.

**Tableau 3.2 :** Exemples Résultats de la pesée des éléments pour les lingots.

**Tableau 3.3 :** Valeurs des paramètres cristallins  $a$ ,  $c$  et le rapport  $c/a$  des lingots CIGS obtenus.

## Chapitre 4

### Dépôt de couches minces de $\text{CuIn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Se}_2$ et $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$

**Tableau 4.1 :** Résultats du gap mesuré pour les couches minces CIGS à température ambiante

## Table des Matières

Introduction Générale.....	1
Chapitre 1	
Notions générales sur les cellules photovoltaïques	
1. Introduction aux cellules photovoltaïques.....	5
1.1. Théorie générale .....	5
1.1.1. Le Semi-conducteur .....	5
1.1.2. Le modèle de bande.....	6
1.1.3. La jonction P-N.....	6
1.1.4. Le circuit équivalent d'une cellule PV .....	10
1.1.4.1. La résistance de masse (volume) de la couche p.....	11
1.1.4.2. La courbe courant-tension (I-V) .....	12
1.1.4.3. Les équations de modélisation de la cellule photovoltaïque.....	13
1.1.4.3.1. Réalisation de la simulation par le logiciel QUCS .....	16
A) Le montage du circuit.....	16
B) Insertion des équations pour la configuration de la Cellule.....	17
C) Résultats de la simulation par le logiciel QUCS .....	18
2. Conclusion.....	21
3. Références Chapitre 1.....	22
Chapitre 2	
Technique de croissance de semi-conducteurs en lingots et couches minces	
1. Introduction.....	24
2. Les techniques de croissance en lingots.....	24
2.1. Technique de Verneuil.....	24
2.2. Technique Czochralski.....	26
2.2.1. Technologies d'encapsulation liquide.....	27
2.2.2. Technologies Cz à vapeur contrôlée (VCz).....	28
2.3. Technique de la zone fondue (FZ).....	29
2.4. Technique de Bridgman.....	30
2.4.1. Bridgman horizontale.....	30
2.4.2. Bridgman verticale.....	30
2.4.3. Rotative Bridgman méthode (RBM).....	31
2.5. Technique de refroidissement normal (NF).....	32
2.6. Fusion directe sous vide (Direct vacuum fusion).....	32
3. Techniques de dépôt en couches minces.....	33
3.1. Méthode Physique (PVD) .....	33
3.1.1. Les principales catégories de traitement PVD .....	34
3.1.1.1. Dépôt par pulvérisation cathodique.....	34
3.1.1.1.1. Configuration de la pulvérisation.....	35
3.1.1.2. Dépôt par évaporation sous vide.....	35
3.1.1.2.1. Distribution de flux de matériau vaporisé.....	37
3.1.1.2.2. Les sources de vaporisation thermique .....	38
3.1.1.2.3. Les configurations de dépôt par évaporation.....	39
3.1.1.2.3.1. Evaporation Flash.....	39
3.2. Dépôt en phase vapeur chimique (CVD).....	40
3.2.1. Exemples de techniques de dépôt CVD.....	40
3.2.1.1. Le dépôt CVD sous pression atmosphérique (APCVD) .....	40

3.2.1.2.	Le dépôt CVD a basse pression (LPCVD).....	40
3.2.1.3.	Le dépôt CVD assisté par plasma (PECVD) .....	40
3.2.1.4.	Le dépôt CVD à radiation laser (LCVD) .....	41
3.2.1.5.	Le dépôt par couche atomique (ALD) .....	42
3.2.1.6.	Technique de transport de vapeur dans un espace fermé (CSVT) .....	42
4.	Conclusion.....	44
5.	Références Chapitre 2.....	45

### Chapitre 3

#### Optimisation des paramètres d'élaboration des lingots $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ destinés à être déposés en couches minces

1.	Introduction.....	48
2.	Stratégie d'optimisation des processus de croissance des lingots.....	49
3.	Les avancées des travaux initiaux.....	50
4.	Procédé d'élaboration des lingots CIGS .....	53
4.1.	Étapes de préparations des éléments de départ.....	53
4.1.1.	Les Propriétés.....	53
4.1.2.	Pesée et préparation stœchiométrique des mixtures.....	54
4.2.	Préparation des tubes en quartz.....	56
4.3.	Préparation du four d'élaboration.....	58
4.3.1.	L'étalonnage du four.....	60
5.	Mise en place du cycle de croissance du CIGS.....	61
5.1.	Résultats du 1 <sup>er</sup> cycle et discussion.....	63
5.2.	Caractérisation structurale par diffraction de rayon X (XRD).....	65
5.2.1.	Principe Diffraction des rayons X (XRD).....	65
5.2.2.	Le dispositif expérimental.....	67
5.2.3.	Quelques spécifications du diffractomètre.....	67
5.2.4.	Mesures et résultats de l'analyse par rayons X .....	68
6.	Deuxieme cycle de croissance .....	70
6.1.	Etape d'échauffement.....	70
6.2.	Étape de fusion.....	71
6.3.	Etape de cristallisation.....	72
6.4.	Etape de refroidissement.....	73
6.5.	Récapitulatif.....	73
7.	Résultats et discussions.....	74
7.1.	Caractérisation structurale par diffraction de rayons X.....	75
7.1.1.	Détermination des paramètres cristallins.....	76
7.2.	Caractérisations optique par spectrophotomètre (UV-VIS-IR).....	76
7.2.1.	Principe de la spectrophotométrie.....	76
7.2.1.1.	La transmission.....	77
7.2.1.2.	L'absorption.....	77
7.2.1.3.	La réflexion .....	78
7.2.1.4.	Relation entre la transmission, l'absorption et la réflexion.....	78
7.2.1.5.	Mesure de la transmission.....	78
7.2.1.6.	Mesure de l'absorption.....	78
7.2.1.7.	Mesure de la réflexion.....	79
7.2.1.8.	Mesure du gap ( $E_g$ ) optique .....	79
7.2.1.9.	Le dispositif expérimental .....	79
7.2.1.10.	Mesures et résultats de la caractérisation par spectrophotomètre....	80
7.3.	Caractérisation électrique .....	83

7.3.1. Principe de la méthode de Van der Pauw.....	83
7.3.2. L'effet Hall.....	85
7.3.2.1. Le coefficient de Hall.....	85
7.3.3. Le dispositif expérimental.....	86
7.3.4. Caractéristiques du système.....	87
7.3.5. Mesures de résistivité et détermination du type de conductivité.....	87
8. Conclusion.....	91
9. Références Chapitre 3.....	92

## Chapitre 4

### Dépôt de couches minces de $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$ et $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$

1. Introduction.....	95
2. Les étapes de réalisation des couches CIGS .....	96
2.1. Résultats des travaux initiaux .....	96
2.1.1. Les techniques physiques.....	96
2.1.1.1. La pulvérisation cathodique.....	96
2.1.1.2. La co-évaporation .....	96
2.1.1.3. Evaporation Flash .....	96
2.1.2. Les techniques chimiques.....	96
2.1.2.1. Les techniques CVD .....	96
2.1.2.2. L'électrodéposition .....	97
2.1.2.3. Le dépôt par injection d'encre semi-conducteur.....	97
2.1.2.4. La pulvérisation chimique (pyrolyse).....	97
2.1.2.5. L'épitaxie par jets moléculaires (MBE).....	97
2.2. Mise en place de la technique de dépôt .....	98
2.3. Sélection des éléments à déposer .....	98
2.4. Préparation des éléments.....	99
3. Résultats et discussion.....	101
3.1. Caractérisation par diffraction rayon X en incidence rasante (GIXRD) .....	101
3.2. Caractérisation optique .....	103
3.2.1. Microscopie photonique ou optique .....	103
3.2.2. Le dispositif expérimental .....	103
3.2.3. Analyse par microscope métallurgique optique .....	103
3.2.4. Analyse par microscope électronique à balayage .....	104
3.2.4.1. Microscopie électronique SEM ou MEB.....	104
3.2.4.2. Le dispositif expérimental.....	104
4. Optimisation de la qualité du dépôt des couches minces CIGS .....	107
4.1. Caractérisations par rayons X .....	108
4.2. Analyse par spectrophotomètre UV-VIS-NIR .....	109
4.3. Caractérisation électrique .....	111
5. Conclusion.....	112
6. Références Chapitre 4.....	113
Conclusion Générale.....	116
Recommandations futures.....	119

# Introduction Générale

Peu de temps après la découverte de l'effet photovoltaïque dans le silicium cristallin dans le milieu des années 1950, le remplacement des ressources énergétiques fossiles semblait être faisable et très attractif. Les efforts considérables de recherches ont commencé dans le monde entier et ont conduit à un grand nombre de publications pertinentes. Il semble donc très probable que des progrès importants seront effectués par l'utilisation de nouveaux matériaux de pointes et de leurs processus d'élaboration. Un certain nombre de matériaux tels que le silicium, l'arséniure de gallium, le tellure de cadmium et le cuivre indium gallium diséléniuré, sont à l'étude pour une récupération efficace de l'énergie solaire par l'intermédiaire de cellules solaires d'une manière rentable.

Bien que la famille des composés semi-conducteurs I-III-VI<sub>2</sub> semble être prometteuse pour une utilisation dans des dispositifs optoélectroniques. Il y a des membres de cette famille, comme le CuInGaSe<sub>2</sub> pour lesquels les informations concernant leurs propriétés électro-optiques sont rares. En outre, ces propriétés sont fortement dépendantes de leur structure et de leur composition qui sont à leur tour étroitement liées aux paramètres de croissance. Par conséquent, le choix de la méthode de traitement est très important pour obtenir des échantillons ayant de bonnes propriétés. Un certain nombre de techniques ont été utilisés afin de produire des lingots de ces matériaux. Les informations scientifiques qui en résultent peuvent susciter beaucoup d'intérêt.

De nombreuses avancées dans la technologie des lingots Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> ont été rendues possibles par la recherche fondamentale avec des descriptions qualitatives et quantitatives des phénomènes physiques et chimiques dans ces matériaux semi-conducteurs pour les applications photovoltaïques, montrant un potentiel considérable pour le succès du CIGS. Cependant, il est nécessaire de poursuivre les investigations afin de mieux comprendre les propriétés fondamentales de ce dernier. Dans cette optique, les objectifs de ce travail peuvent être résumés comme suit:

- L'étude de système d'élaboration a donné de bons échantillons massifs chalcopyrites CIGS de qualité, pour la réalisation de films minces.
- L'obtention d'une meilleure compréhension fondamentale de l'effet des paramètres d'élaboration sur les propriétés des lingots CIGS.
- L'amélioration de la reproductibilité en optimisant les conditions d'élaborations.

- La caractérisation complète de la composition : les propriétés structurales et électro-optiques en utilisant une variété de techniques analytiques.
- L'élaboration et l'évaluation des propriétés des films CIGS nécessaires à la fabrication future de cellules solaires.

Afin de répondre à ces objectifs, ce mémoire a été agencé de la manière suivante :

Le premier chapitre est une introduction aux principes fondamentaux des cellules solaires en générales et plus précisément les semi-conducteurs. En mettant en évidence les cellules utilisant des couches absorbantes en composés chalcopyrites  $\text{CuInGaSe}_2$ .

L'examen de quelques-unes des techniques les plus fréquemment employées dans la croissance des semi-conducteurs par capillarité, ainsi que les méthodes de dépôt PVD et CVD et leurs dérivés utilisés pour la croissance de couches absorbantes, tout en mettant en évidence leurs qualités et défauts, à fait l'objet du deuxième chapitre.

Il y a eu un certain nombre de perspectives employées par différents chercheurs pour atteindre l'objectif ultime de comprendre les propriétés du CIGS sous forme de lingots. Le troisième chapitre présente la littérature de recherche existante sur le  $\text{CuInGaSe}_2$ , passant en revue les conditions d'élaborations, suivi d'un travail expérimental où une considération particulière a été dirigée sur l'élaboration des lingots  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ . Pour l'amélioration et la reproductibilité des échantillons  $\text{CuIn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Se}_2$  et  $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$  obtenus, une stratégie d'optimisation des processus de croissance des lingots a été suivie. Les résultats obtenus sont caractérisés : structurellement, morphologiquement et électriquement. Les résultats des échantillons élaborés sont discutés et comparés aux résultats de la littérature existante, en vue de leur utilisation comme sources pour déposer des couches minces de  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  sur substrat rigide (verre) et flexible (inox).

Le quatrième chapitre décrit la réalisation des films CIGS déposés sur des substrats de verre et inox SS par une technique d'évaporation optimisée et adaptée pour des sources prélevées des lingots de  $\text{CuIn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Se}_2$  et  $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$ . Les couches de  $\text{CuIn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Se}_2$  et  $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$  obtenues ont été caractérisées par diffraction des rayons X (XRD), par spectrophotomètre (UV-VIS-NIR), par microscope métallographique et microscope électronique à balayage (MEB). De plus, des caractérisations électriques pour déterminer le type et la valeur de la conductivité ont été effectuées. Les résultats des deux proportions

seront comparés, pour sélectionner la proportion la plus idéale à la réalisation future de cellules solaires en couches minces CIGS.

Enfin, les conclusions et les recommandations futures sont considérées dans la conclusion générale.

# Chapitre 1

## *Notions générales sur les cellules photovoltaïques*

## 1. Introduction aux cellules photovoltaïques :

Ce chapitre est dédié à la compréhension des théories générales des cellules solaires, ou nous décrirons les semi-conducteurs, la jonction P-N et les cellules solaires avec leurs caractéristiques.

### 1.1. Théorie générale :

Le fonctionnement d'une cellule solaire peut être expliqué par plusieurs méthodes. Nous avons choisi la simulation pour comprendre son principe en sélectionnant deux logiciels gratuits : Le logiciel SEMICONDUCTOR DEVICE SIMULARTOR (SDS) [1] a été utilisé afin d'illustrer : le dopage d'un semi-conducteur, la formation de la jonction P-N et les différents niveaux d'énergies. Aussi, le logiciel QUITE UNIVERSAL CIRCUIT SIMULATOR (QUCS) [2] pour analyser le circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque et représenter la courbe spécifique courant-tension (I-V) et son comportement en fonction des paramètres de température et irradiation solaire.

#### 1.1.1. Le Semi-conducteur :

En 1839, Becquerel a observé que lorsque certains matériaux sont exposés à la lumière, ils produisent un courant électrique [3]. Ce qui est maintenant connu comme l'effet photovoltaïque, c'est le principe de base du fonctionnement des cellules photovoltaïques ou solaires. Les cellules solaires sont fabriquées à partir de matériaux semi-conducteurs. Ces matériaux agissent comme isolants à basse température, mais lorsque l'énergie ou la chaleur est disponible, ils deviennent conducteurs. A l'heure actuelle, la plupart des cellules solaires à base de silicium sont les plus communément utilisées. Toutefois, d'autres matériaux sont de plus en plus actifs et prennent des parts de marché dans la production d'énergies photovoltaïques. Le tableau 1.1 résume quelques différents types de semi-conducteurs dans cette industrie.

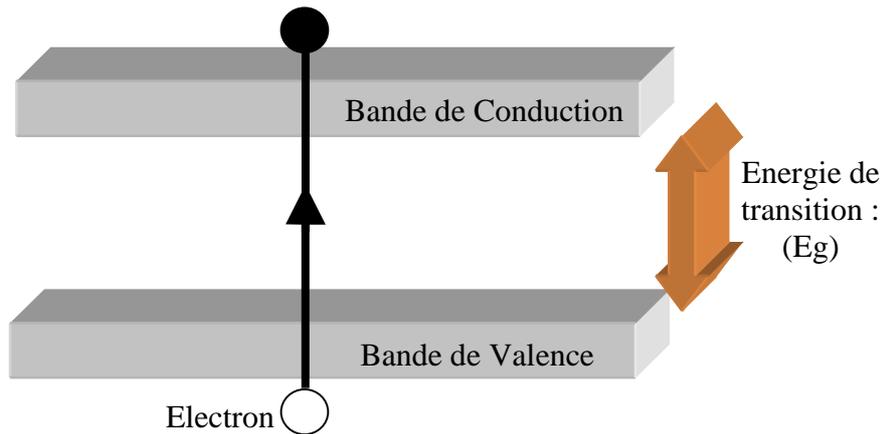
**Tableau 1.1 :** Rendement des semi-conducteurs utilisés dans l'industrie des cellules solaires [4].

Semi-conducteur	N° de jonction	Rendement
Silicium	1	27%
GaAs	1	29%
CIGS	1	19%
CdTe	1	16%
GaInP/GaAs/GaInAs	3	29%

Les propriétés électriques des semi-conducteurs peuvent être expliquées à l'aide du modèle des bandes. Ce modèle est décrit brièvement ci-dessous.

### 1.1.2. Le modèle de bande

Le modèle décrit le comportement de bandes semi-conductrices en termes de niveaux d'énergie entre les bandes de valence et de conduction. Ceci est illustré sur la figure 1.1.

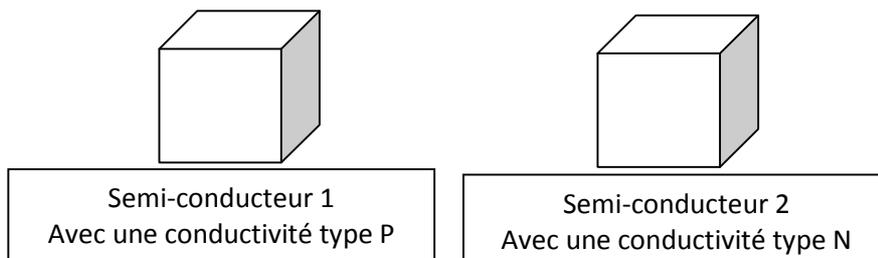


**Figure 1.1 :** Schéma de bande d'énergies pour les électrons dans un solide.

Les électrons ont des énergies de liaisons covalentes correspondantes à celles dans la bande de valence. Dans la bande de conduction, les électrons sont libres. La bande interdite correspond à l'énergie minimale nécessaire pour libérer un électron à partir d'une liaison covalente.

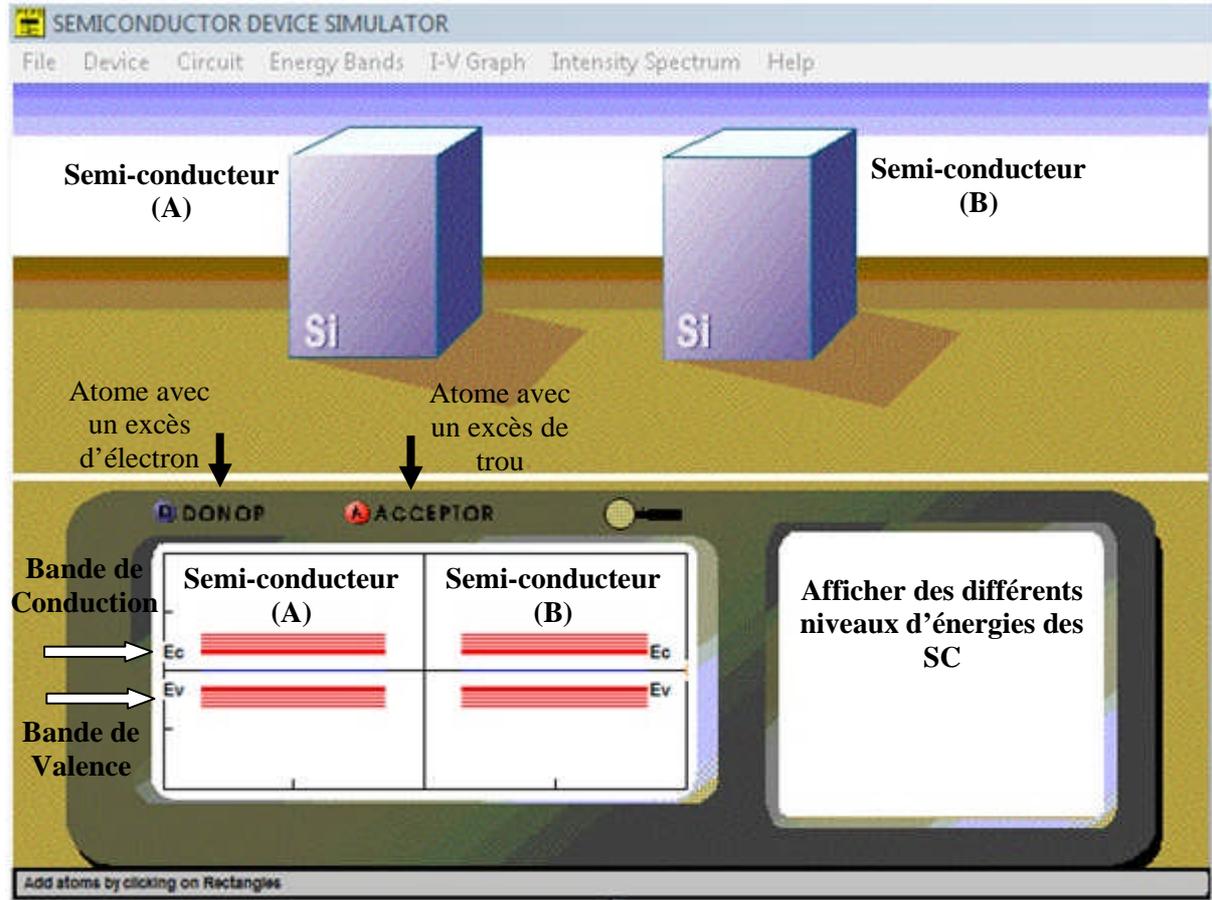
### 1.1.3. La jonction P-N

Une jonction P-N est formée par la jonction de deux matériaux semi-conducteurs de même nature ou différents : de type n et de type p, comme le montre la figure 1.2.



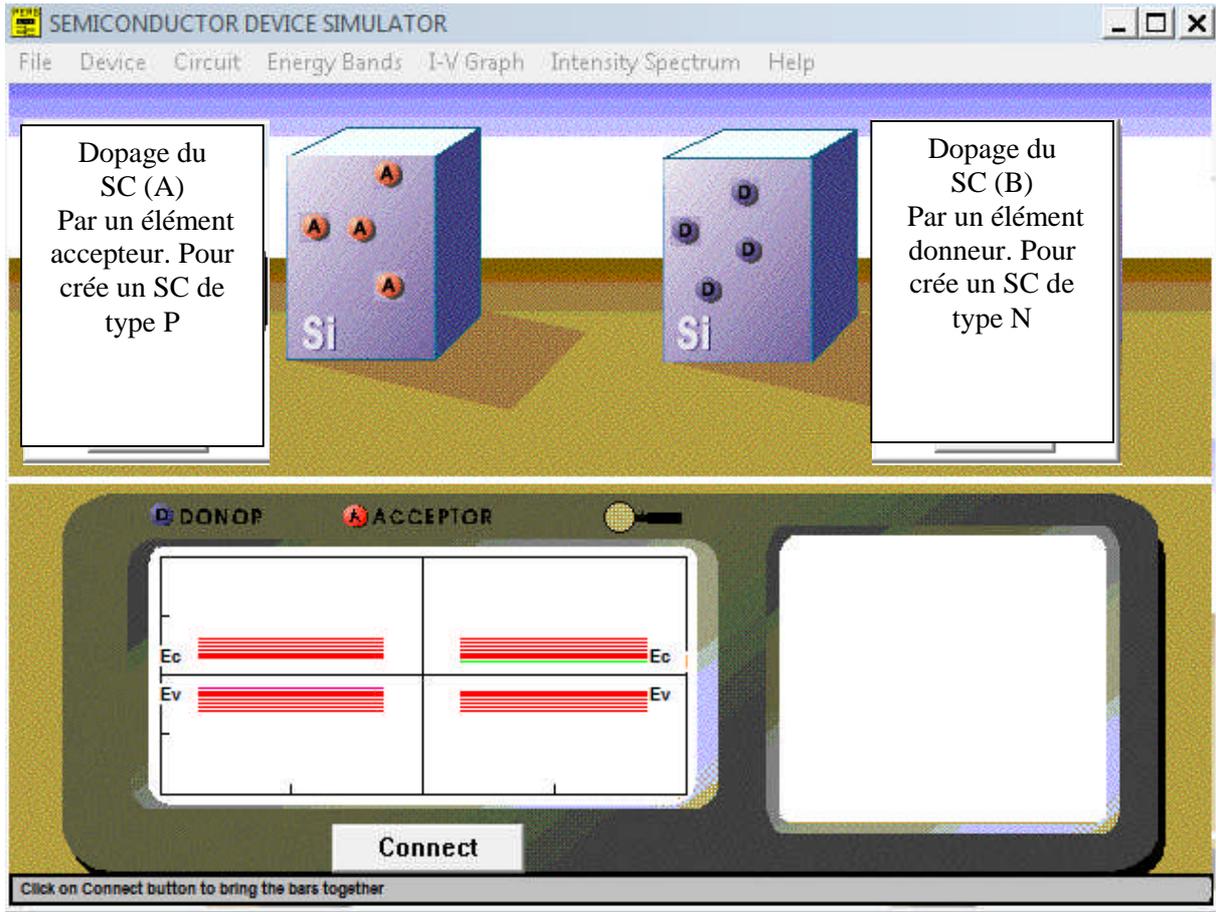
**Figure 1.2 :** Deux matériaux semi-conducteurs destinés à former la jonction P-N.

Le logiciel gratuit (SEMICONDUCTOR DEVICE SIMULARTOR) nous permet d'illustrer le processus de dopage du semi-conducteur et de voir les différents niveaux de bandes d'énergies, ainsi que la formation de la jonction P-N [1]. Le logiciel (SDS) permet aussi de régler la nature du semi-conducteur ainsi que quelques paramètres, telle que la température, la distance de la zone de jonction E et la concentration des porteurs (Fig. 1.3).



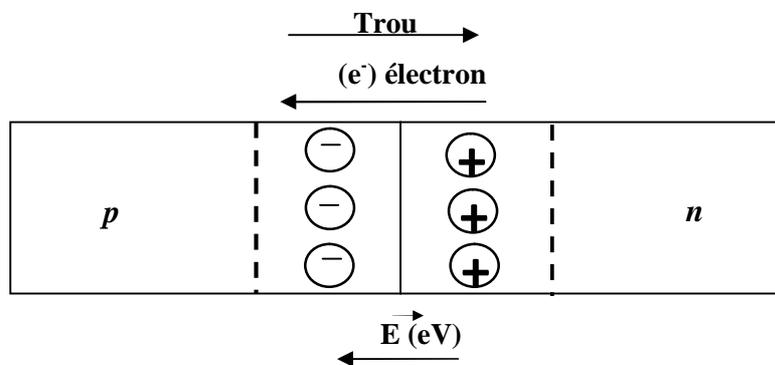
**Figure 1.3 :** Image du logiciel représentant les deux semi-conducteurs de Si destinés à former la jonction P-N ainsi que leurs niveaux d'énergies avant le dopage.

Il est possible de modifier l'équilibre des électrons et des trous dans un réseau cristallin du silicium en le dopant avec d'autres atomes [1]. Un atome en surplus d'électron est utilisé pour produire un matériau SC de type n. et avec moins d'électron produit un SC de type p. Ceci est illustré par la figure 1.4.

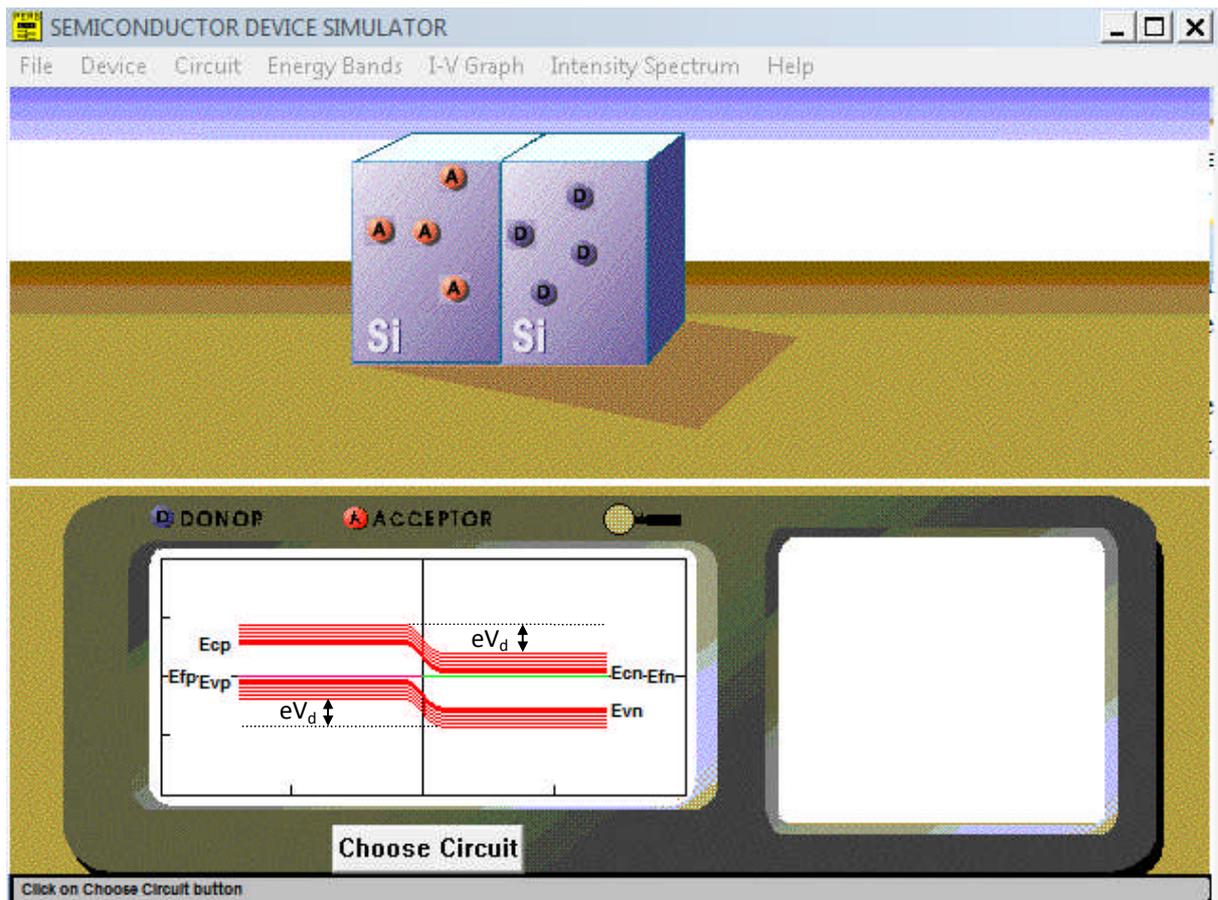


**Figure 1.4 :** Dopages des Semi-conducteurs.

Une jonction P-N est formée par la jonction de type n et de matériaux semi-conducteurs de type p, comme le montre la figure 1.5. Lorsqu'elles sont jointes, les trous en excès dans le matériau de type p passe par diffusion au matériau de type n, tandis que les électrons circulent par diffusion à partir du matériau de type n vers le matériau de type p. Les électrons et les trous laissent derrière eux des charges opposées. Un champ électrique ( $E$ ) se forme donc dans la région de déplétion autour de la jonction pour arrêter l'écoulement.



**Figure 1.5 :** Formation de la jonction P-N.



**Figure 1.6 :** Représentation des différents niveaux d'énergies suite à la formation de la jonction P-N par le Logiciel SDS.

Sur la figure 1.6, on désigne par :

$E_{cn}$  : plus bas niveau d'énergie de la bande de conduction dans la région n,

$E_{fn}$  : niveau de Fermi dans la région n,

$E_{vn}$  : plus haut niveau d'énergie de la bande de valence dans la région n,

$E_{cp}$  : plus bas niveau d'énergie de la bande de conduction dans la région p,

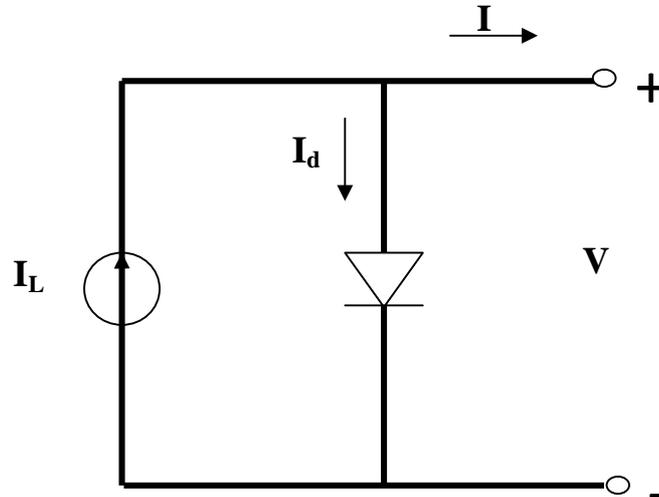
$E_{fp}$  : niveau de Fermi dans la région p,

$E_{vp}$  : plus bas niveau d'énergie de la bande de valence dans la région p,

$eV_d$  : barrière d'énergie que doit franchir l'électron pour participer à la conduction.

### 1.1.4. Le circuit équivalent d'une cellule PV :

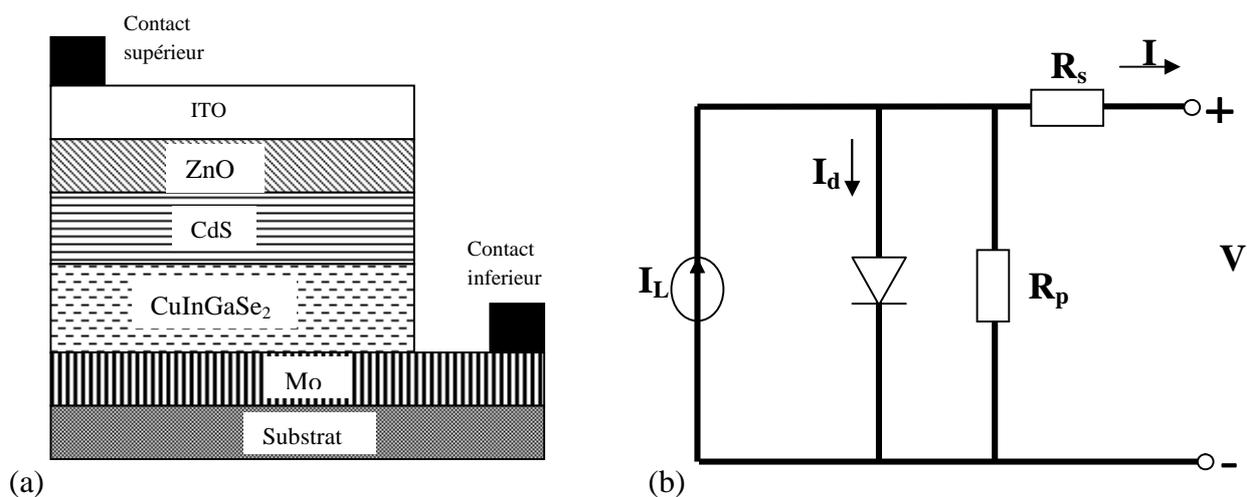
Le circuit équivalent d'une cellule idéale est constitué par une source de courant ( $I_L$ ) placé en parallèle avec une diode (Figure 1.7).



**Figure 1.7 :** Circuit équivalent de la cellule solaire idéal sous éclairage.

Où  $I_d$  : le courant qui traverse la diode formée par la jonction de type p (ex : dans notre cas la couche CIGS), et de type n la couche CdS ou bien la couche  $In_2S_3$  [5].

Il existe plusieurs circuits qui comprennent des résistances pour les effets réels d'une cellule photovoltaïque. Le circuit de la figure 1.8 est le plus couramment utilisé.



**Figure 1.8 :** Deux exemples : a) Une cellule solaire CIGS. b) la représentation du circuit équivalent de cette cellule réelle.

La cellule solaire est constituée des parties suivantes (figure 1.8 (a)) :

- 1) Un substrat flexible sur lequel se dépose les couches, ex : acier inoxydable SS.
- 2) Un contact ohmique en molybdène (Mo).
- 3) Une couche absorbante : CIGS.
- 4) Une couche standard CdS crée la jonction P-N avec la couche CIGS.
- 5) Une couche ZnO intrinsèque permet d'isoler la couche absorbante des contacts extérieurs.
- 6) Une couche d'oxyde transparente conductrice (OTC).
- 7) Un contact ohmique supérieur, ex : Ni-Al.

Sur la figure 1.8 (b) sont montrées la résistance série ( $R_s$ ) et la résistance parallèle ou (shunt)  $R_p$ . Ce sont des résistances parasites qui réduisent la qualité de la cellule photovoltaïque [6].

Les principaux facteurs de la résistance série ( $R_s$ ) sont la résistance de masse (volume) du matériau semi-conducteur, le contact métallique et les interconnexions, la recombinaison des paires électron-trou, et la résistance entre les contacts métalliques et le semi-conducteur [6].

La résistance parallèle ( $R_p$ ) est due à la jonction P-N non-idéale et des impuretés à proximité de la jonction, qui provoquent un court-circuit partiel de la jonction, en particulier à proximité des bords des cellules [3].

#### 1.1.4.1. La résistance de masse (volume) de la couche p:

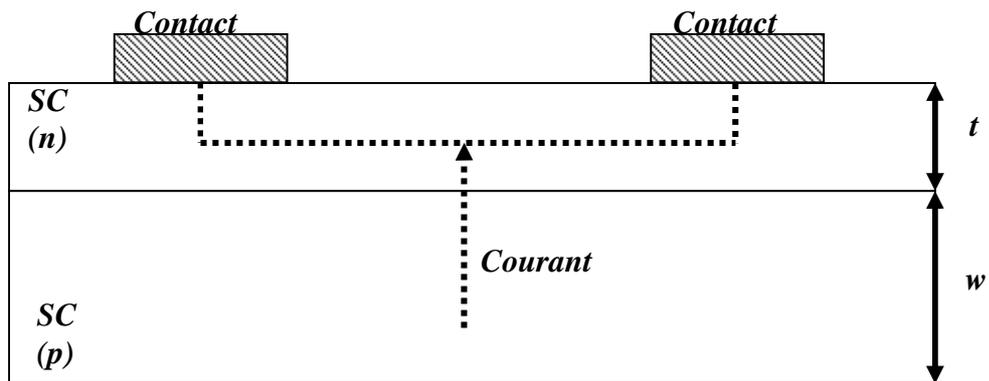
Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédant, il existe plusieurs types de perte qui entrent dans les deux résistances série ( $R_s$ ) et parallèle ou (shunt)  $R_p$ . Mais celle qui nous intéresse dans ce travail est la résistance de masse ( $R_b$ ) (Figure 1.9), car elle est liée directement aux propriétés électriques du composé CIGS que nous étudions dans ce travail.

Le courant généré, circule généralement perpendiculairement à la surface des cellules [6] à travers la couche absorbante, puis à travers la couche supérieure, jusqu'à ce qu'il soit collecté par le contact de la surface supérieure, comme représenté sur la figure 1.9. La résistance au courant du composant CIGS est essentielle pour la cellule. Elle définit la résistance de masse ( $R_b$ ).

$$R_b = \rho_b \frac{w}{A} \quad (1.1)$$

Où :

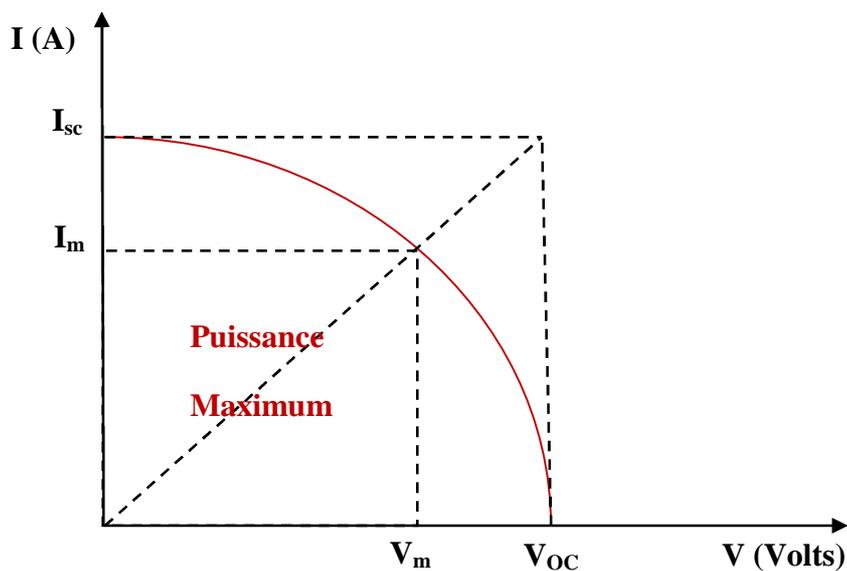
$w$  : l'épaisseur de la couche CIGS,  $\rho_b$  : la résistivité du composé chalcopyrite (cette propriété électrique du CIGS sera mesurée et discutée dans les chapitres (3 et 4) et  $A$  : la surface de la cellule.



**Figure 1.9 :** Représentation du passage du courant du point de génération jusqu'aux contacts dans une cellule solaire.

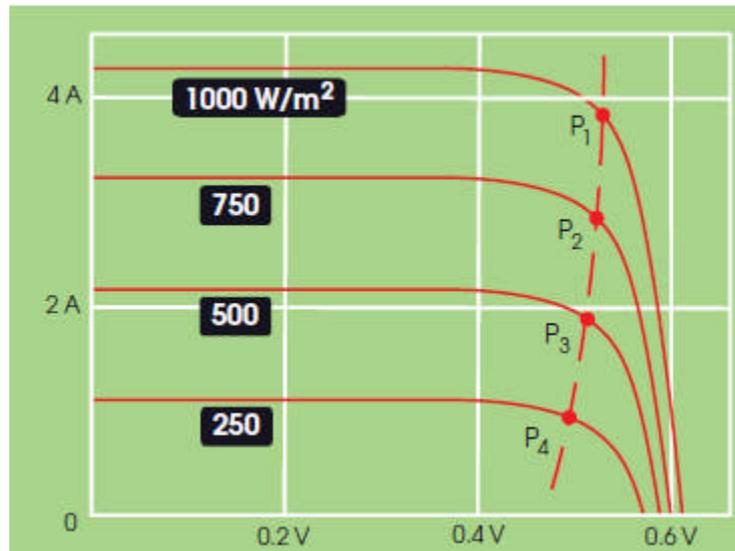
#### 1.1.4.2. La courbe courant-tension (I-V)

La courbe (I-V) (Figure 1.10) permet de déterminer les deux paramètres du circuit équivalent, caractéristique de la qualité de la cellule solaire.



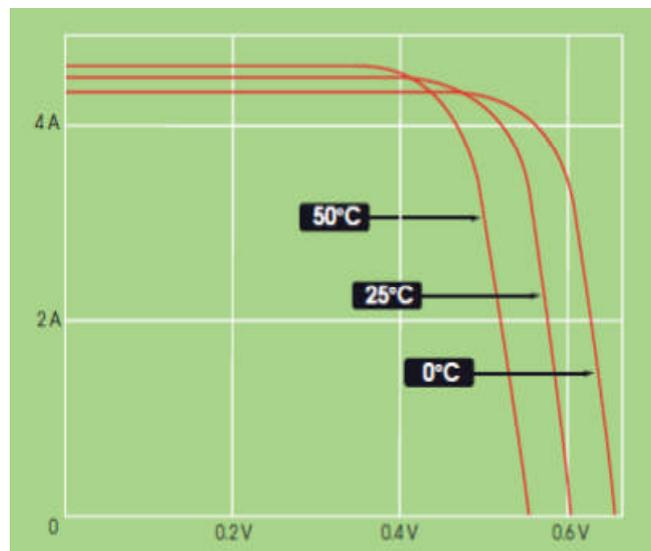
**Figure 1.10 :** Diagramme du courant I en fonction du potentiel V

Dans le cas d'un court circuit,  $I_{sc}$  : représente l'intensité maximale que peut produire une cellule photovoltaïque, elle est proportionnelle (Figure 1.11) à la quantité de lumière [3].



**Figure 1.11:** Effet de l'irradiation sur la courbe I-V [3].

Dans le cas d'un circuit ouvert,  $V_{oc}$  : représente la tension maximale que peut générer une cellule photovoltaïque. Cette caractéristique permet aux cellules solaires d'être adaptées pour le chargement des batteries et le stockage d'électricité [6]. La valeur de  $V_{oc}$  augmente de façon inverse à la température de la cellule solaire. Cet effet est illustré sur la figure 1.12.



**Figure 1.12:** Effet de la température sur la courbe I-V [3].

#### 1.1.4.3. Les équations de modélisation de la cellule photovoltaïque :

Aparicio et al. [7] ont utilisé le logiciel QUCS pour réaliser une simulation de la cellule photovoltaïque en silicium monocristallin. Nous avons respecté le même procédé de simulation suivi par Aparicio [7], mais nous avons utilisé comme cellule de référence : la cellule flexible en couche mince CIGS, élaborée par Pinarbasi et al. [8] de la société

SoloPower. Les équations nécessaires pour obtenir tous les paramètres qui définissent le modèle sont réalisées dans les conditions de mesure standard (SCM). L'équation 1.2 montre la valeur de l'intensité produite par la cellule photovoltaïque [7].

$$I = I_L - I_0 \left[ e^{\left( \frac{V+IR_S}{mV_t} \right)} - 1 \right] - \left[ \frac{V+IR_S}{R_p} \right] \quad (1.2)$$

$$V_t = \frac{kT}{q} \quad (1.3)$$

Où,

I : courant de sortie de la cellule photovoltaïque,

V: tension de sortie de la cellule photovoltaïque,

$I_L$ : courant photo-généré,

$I_0$ : courant de saturation de la diode,

$R_s$ : résistance série,

$R_p$ : résistance en parallèle,

m: facteur de diode idéale,

$V_t$ : thermo-tension, montrée dans l'équation 1.3 (où: k est la constante de Boltzmann, q est la charge de l'électron, et T la température).

L'équation 1.3 peut être simplifiée en donnant une grande valeur à  $R_p$  (par exemple 100 k $\Omega$ ) le dernier terme de l'équation peu être négligé. De plus,  $I_L$  est considéré comme égal au courant de court-circuit dans le système SCM ( $I_{SC\_SCM}$ ), [7]. On obtient alors l'équation 1.4.

$$I = I_{SC\_SCM} - I_{0\_SCM} \left[ e^{\left( \frac{V+IR_S}{mV_t} \right)} - 1 \right] \quad (1.4)$$

La valeur de  $I_0$  est obtenue pour le system SMC ( $I_{0\_SMC}$ ) en utilisant l'équation 1.5 [7], en considérant dans le système SCM une tension en circuit ouvert ( $V_{OC\_SCM}$ ) et une température de cellule ( $T_{C\_SCM}$ ).

$$I_{0\_SCM} = \frac{I_{SC\_SCM}}{\left[ e^{\left( \frac{qV_{ocSCM}}{m k T_{C\_SCM}} \right)} - 1 \right]} \quad (1.5)$$

L'équation 1.6 montre le calcul du facteur de forme idéal ( $FF_0$ ). En utilisant le paramètre de l'équation 1.7, on trouve le facteur ( $FF$ ) de la cellule photovoltaïque présenté par l'équation 1.8.  $R_S$  est donné par l'équation 1.9. Cette approche est utilisée lorsque  $R_P$  est élevé. Le facteur  $FF$  dépend donc de la valeur de  $R_S$ .

$$FF_0 = \frac{v_{oc} - \ln(v_{oc} + 0,72)}{v_{oc} + 1} \quad (1.6)$$

$$v_{oc} = \frac{V_{OC\_SCM}}{V_t} \quad (1.7)$$

$$FF = \frac{V_{MAX\_SCM} I_{MAX\_SCM}}{I_{SC\_SCM} V_{VO\_SCM}} \quad (1.8)$$

$$R_S = \left(1 - \frac{FF}{FF_0}\right) \left(\frac{V_{OC\_SCM}}{I_{SC\_SCM}}\right) \quad (1.9)$$

Les changements de température et d'irradiation solaire affectent les valeurs de  $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$  et  $P_{max}$ .  $P_{max}$  étant la puissance maximale que peut générer une cellule photovoltaïque, c'est le produit de la tension maximale  $V_{MAX}$  au courant maximum  $I_{MAX}$ .

Le tableau 1.2 établit la relation entre les unités (tension, courant et puissance) et de la température [7]. La température peut être exprimée en Celsius ou Kelvin.

**Tableau 1.2 :** Paramètres reliant entre les unités (tension, courant et puissance) et la température de la cellule solaire [7].

Paramètres	Affectés à	Unités
$\beta$	$V_{OC}$	mV/°C
$\alpha$	$I_{Sc}$	mA/°C
$\delta$	$P_{MAX}$	mW/°C

De plus, les changements dans l'irradiation solaire ( $G$ ) sur la valeur de  $I_{sc}$  et de  $V_{CO}$  ne doivent pas être négligés. Par conséquent, en utilisant l'approximation de Luque-Sala [7], on obtient l'équation 1.10 pour  $I_L$ . L'équation 1.11 est utilisée pour obtenir  $I_0$ .

$$I_L = I_{SC_{SCM}} \frac{G}{G_{SCM}} (1 + \alpha (T_C - T_{C_{SCM}})) \quad (1.10)$$

$$I_0 = \frac{(I_{SC_{SCM}} \frac{G}{G_{SCM}}) (1 + \alpha (T_C - T_{C_{SCM}}))}{\left( e^{\frac{(q(V_{OC_{SCM}} + \beta(T_C - T_{C_{SCM}}))}{mkT_{C_{SCM}}})}{-1} \right)} \quad (1.11)$$

L'équation 1.12 donne la relation entre la température ambiante ( $T_A$ ) et celle de la cellule ( $T_C$ ) [7]. Elle est basée sur la température de fonctionnement normal de la cellule ( $T_{NOC}$ ), elle est définie comme étant la température moyenne d'équilibre à l'intérieur d'une cellule photovoltaïque à un éclairement énergétique de  $800 \text{ W/m}^2$  et une température extérieure de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

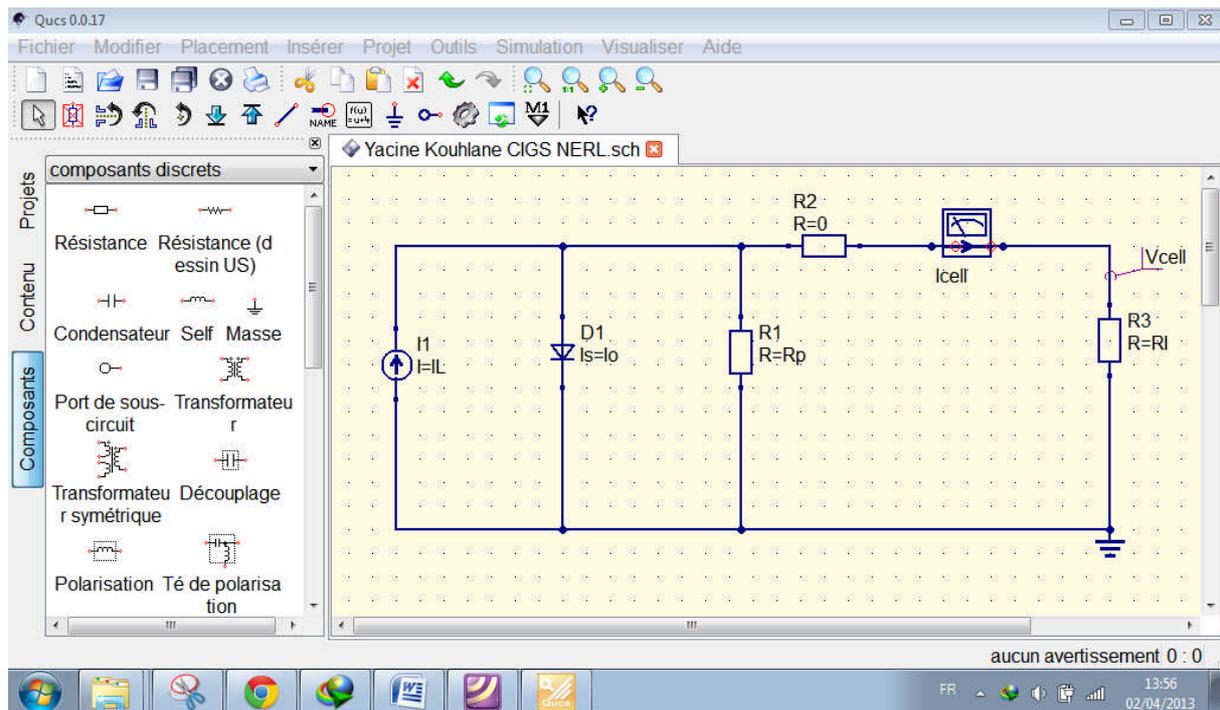
$$T_C - T_A = CG \rightarrow T_C = CG + T_A \quad (1.12)$$

$$\text{Où : } C = \frac{T_{NOC} - 20}{800 \text{ W/m}^2}$$

#### 1.1.4.3.1. Réalisation de la simulation par le logiciel QUCS :

##### A) Le montage du circuit :

Le logiciel QUCS permet de représenter un circuit électrique. Dans notre cas de figure, nous avons réalisé le montage d'un circuit équivalent de la cellule photovoltaïque (Figure 1.13). Pour les fonctions utilisées dans le logiciel QUCS, voir la référence [2].



**Figure 1.13 :** Montage d'un circuit équivalent d'une cellule PV par le logiciel QUCS.

### B) Insertion des équations pour la configuration de la cellule :

La figure 1.14 représente les équations suivantes:

Eqn1 : paramètres de la cellule photovoltaïque, nous avons pris les caractéristiques de la cellule CIGS élaborée par Pinarbasi et al. [8] :

$$V_{OC} = 0.5677 \text{ V}$$

$$I_{SC} = 0.4260 \text{ A}$$

$$P_{MAX} = 0.1574 \text{ W}$$

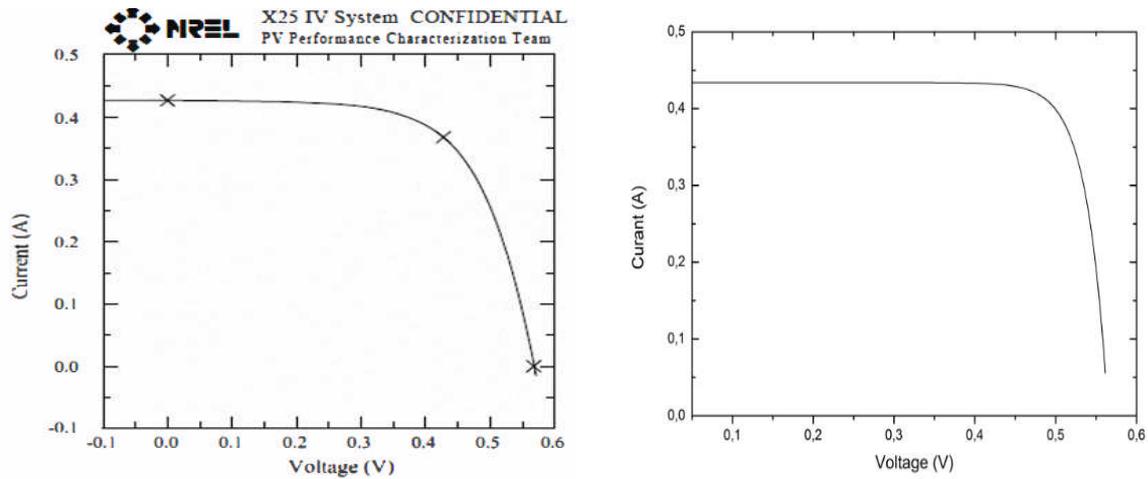
Eqn2 : représente la température ambiante à la température de la cellule.

Eqn3 : pour ajuster les paramètres du circuit équivalent.

Eqn4 : pour fixer les mesures que l'on souhaite obtenir du circuit équivalent simulé.

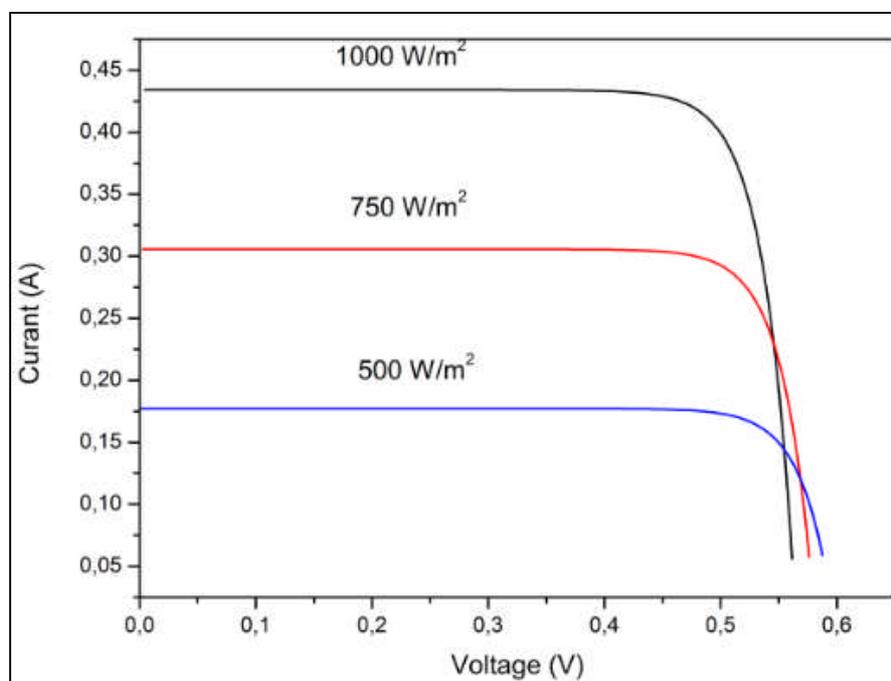


Le résultat de la simulation de la courbe peut être sauvegardé en fiche Excel. La figure 1.16 montre les deux courbes réelles et simulées de (I-V).



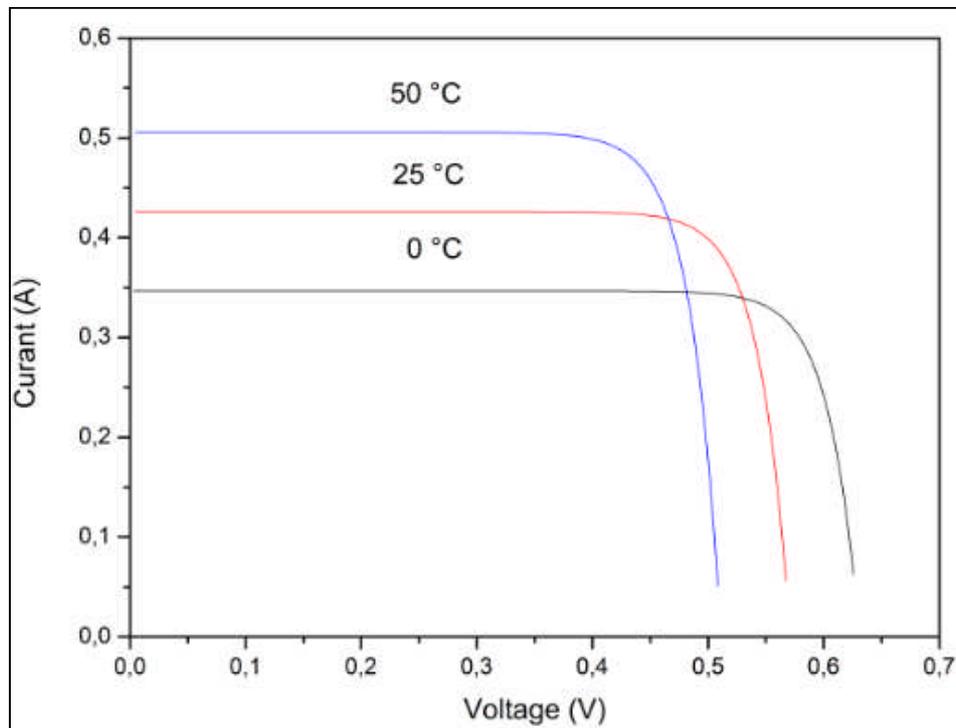
**Figure 1.16 :** Courbe courant-tension (I-V) de la cellule CIGS : a) réelle mesurée par le centre NREL [8] b) simulation obtenue par le logiciel QUCS pour une température de cellule d'environ 25 °C et une irradiation de 1000 W/m<sup>2</sup>.

Aussi, nous pouvons changer la valeur de l'irradiation solaire et voir le comportement de la courbe (I-V) (Figure 1.17).



**Figure 1.17:** Simulation de la courbe I-V pour différentes valeurs d'irradiation : 500, 750 et 1000 W/m<sup>2</sup> avec une température de cellule d'environ 25 °C.

Même chose pour la variation de la courbe par rapport à la température de la cellule (Figure 1.18).



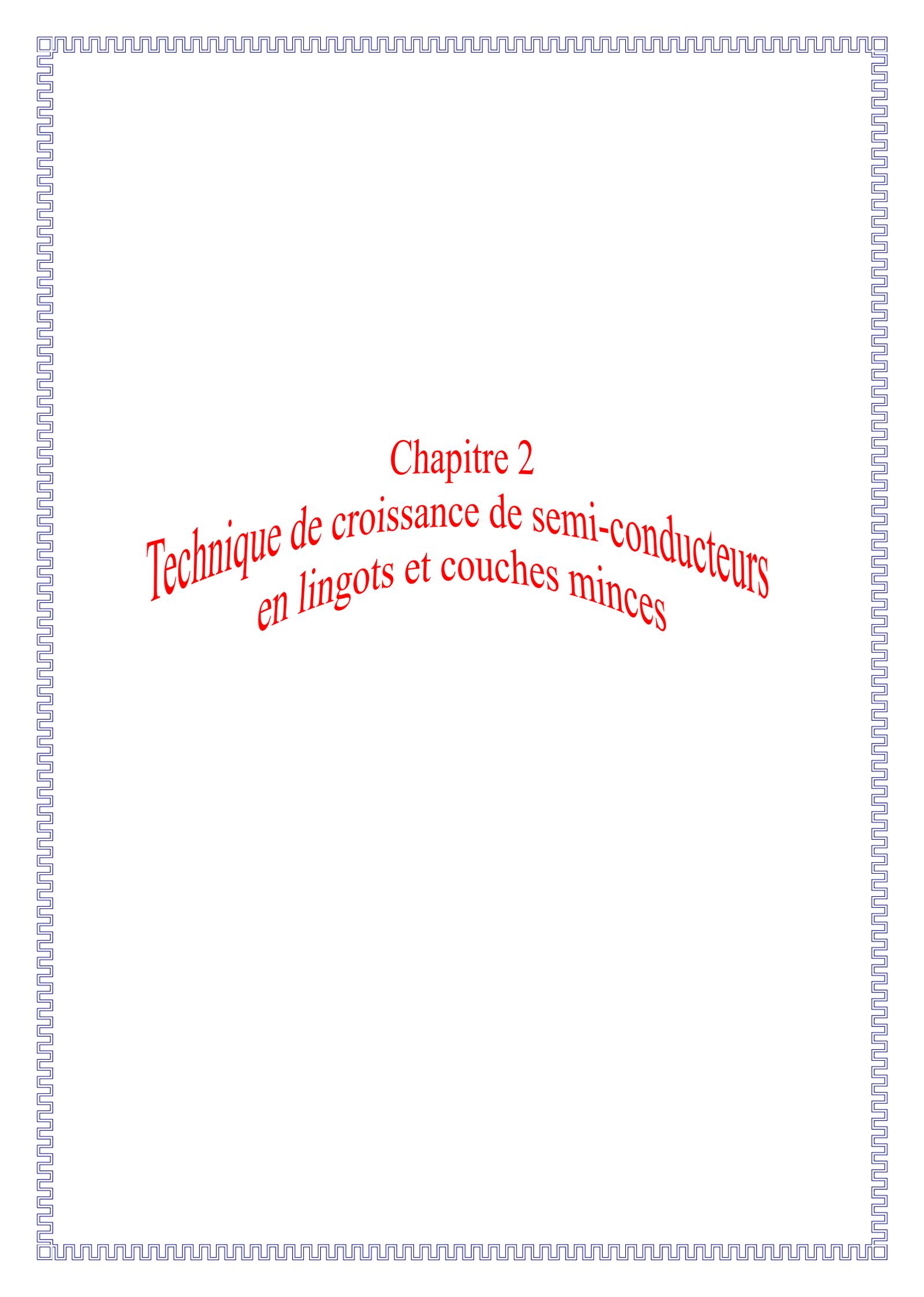
**Figure 1.18:** Simulation de la courbe I-V pour différentes températures de cellule : 0, 25 et 50 °C avec une irradiation de  $1000 \text{ W/m}^2$ .

## 2. Conclusion :

La simulation est une approche qui permet de mieux assimiler les différents facteurs physiques qui contrôlent la cellule PV. L'utilisation de programme tel que SDS simple est facile d'utilisation rend possible l'illustration des propriétés électriques des semi-conducteurs tels que : le dopage, la jonction P-N et les niveaux d'énergies. Le logiciel QUCS permet d'accéder et modifier certains paramètres du circuit équivalent de la cellule PV et de voir les résultats qui en découlent, en les comparant à des mesures de la littérature. Nous avons pu réaliser un circuit équivalent de la cellule PV. Le rôle de chaque composant dans le circuit comme : la résistance série et parallèle, la résistance de masse, la diode...etc. a été définie. La courbe (I-V) de la cellule a été obtenue, elle est proche des résultats de la cellule réelle réalisée par le centre NREL. Toutefois, afin d'obtenir des résultats plus précis, d'autres facteurs doivent être pris en considération dans la simulation, mais ce n'est pas le but de ce travail. L'impact de la température ainsi que l'irradiation solaire a été simulé, les résultats obtenus montrent que la cellule simulée suit le même processus qu'une cellule réelle. L'utilisation de logiciel gratuit tel que : QUCS, est un moyen très intéressant et pédagogique pour comprendre la théorie et le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

### 3. Références Chapitre 1

- [1] S. Rebello, R. Chandramouli, D.A. Zollma, L.T. Escalada, *AIP* 65 (8) (1997)
- [2] S. Jahn, M. Brinson, M. Margraf, *MOSAK-meeting Germany* (2007)
- [3] P.A. Lynn, *J. Wiley & Sons Ltd, (the Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, PO19 8SQ, UK)* (2010)
- [4] V.V. Tyagi, N.A.A. Rahim, J.A.L. Selvaraj, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 20 443 (2013)
- [5] D. Hariskos, R. Menner, P. Jackson, S. Paetel, W. Witte, W. Wischmann, M. Powalla, L. Bürkert, T. Kolb, M. Oertel, B. Dimmler, B. Fuchs, *Progress Photovoltaics: Research Applications* 20 p534 (2012)
- [6] S.R. Wenham, M.A. Green, M.E. Watt, R. Corkish, *Applied Photovoltaics 2<sup>nd</sup> Edition*, (eds) S R Wenham, M A Green, M E Watt and R Corkish (New York, NY: Earthscan Publications Ltd) p63 (2007).
- [7] M.P. Aparicio, J. Pelegrí-Sebastiá, T. Sogorb, V. Llario (Prof. H. Arman (Ed.), *ISBN: 978-953-51-1040-8, InTech, DOI: 10.5772/51925*) (2013)
- [8] M. Pinarbasi, S. Aksu, J. Freitag, T. Boone, H. Zolla, J. Vasquez, D. Nayak, E. Lee, T. Wang, J. Abushama, B. Metin, *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE* , vol., no., pp.000169, (doi: 10.1109/PVSC.2010.5615985) (2010)

A decorative border with a repeating geometric pattern of interlocking squares and lines, framing the entire page.

# Chapitre 2

## *Technique de croissance de semi-conducteurs en lingots et couches minces*

## 1. Introduction :

Différentes techniques sont utilisées pour l'élaboration des semi-conducteurs sous forme massifs ou en couches minces. Ces techniques sont réparties en 2 familles dans ce chapitre, les techniques de croissance en lingots, et celles en couches de dimension nanométriques. Plusieurs de ces techniques permettent de réaliser les composés à structure chalcopyrite sous forme massifs ou en couches minces.

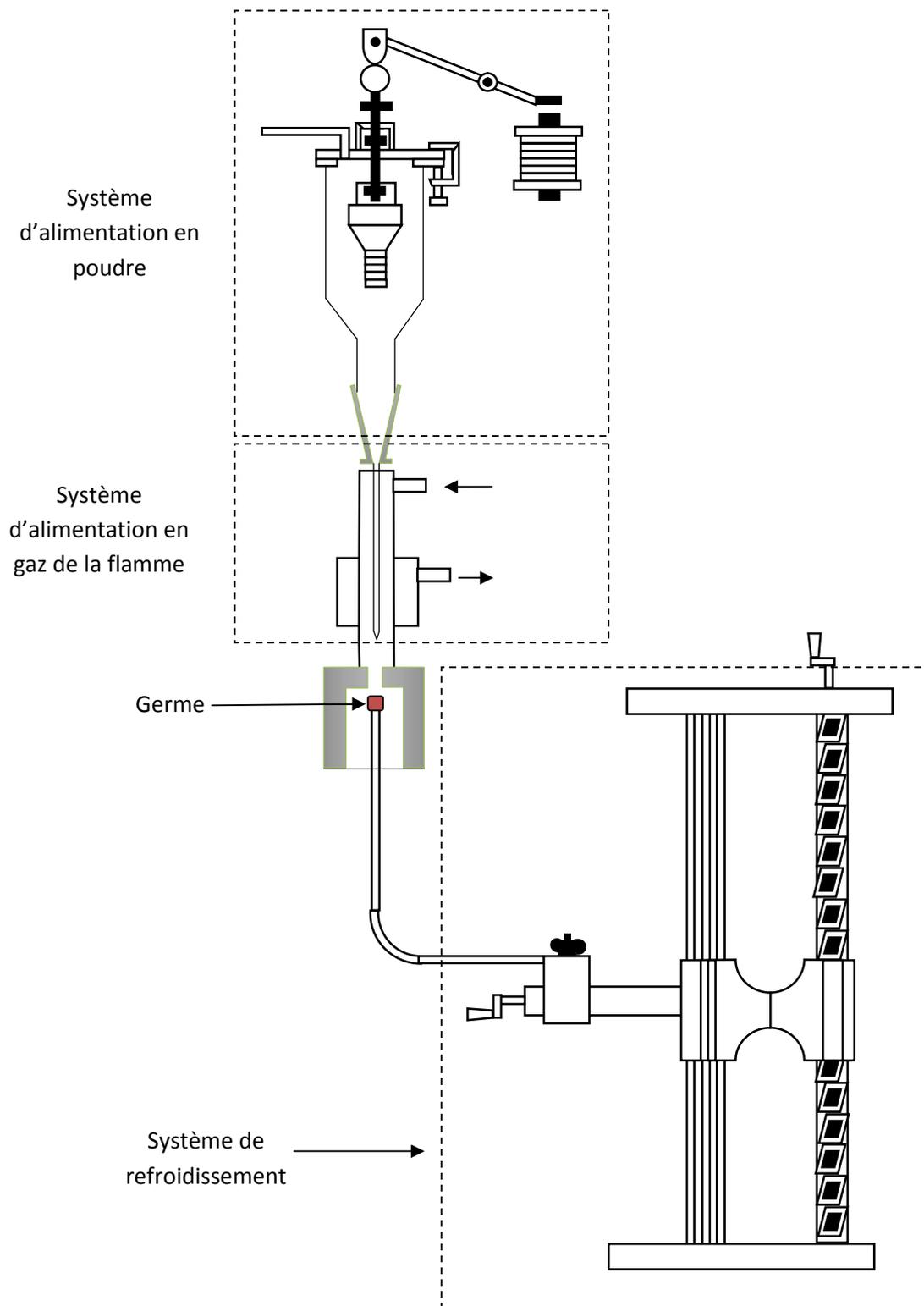
## 2. Les techniques de croissance en lingots :

Les techniques produisant des matériaux semi-conducteurs en lingots jouent un rôle important dans l'industrie des semi-conducteurs et de l'énergie solaire (ex : réalisation des cellules en silicium). Aussi, les chercheurs intègrent de plus en plus ces techniques dans la réalisation de semi-conducteurs destinés aux cellules en couches minces (ex : les composé Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub>). Ces techniques dont nous avons sélectionné les plus intéressantes ci-dessous, ont l'avantage de produire de grandes quantités de matériaux, en moins de temps et avec moins de manipulations et de contaminations sur les semi-conducteurs obtenus, ce qui permet une plus grandes possibilité de caractérisation.

### 2.1. Technique de Verneuil :

Le développement historique des processus de croissance en lingots des cristaux est un bon reflet de l'intérêt de la recherche à ce type de technique. La première méthode utilisée pour produire des lingots a été décrite par Verneuil, au début du 20<sup>e</sup> siècle [1]. Verneuil a étudié les cristaux de types « ruby » et « Alumina », est a bien défini que ce type de matériaux avaient des températures de fusion très élevées (près de 2000°C), ce qui écarte l'utilisation des creusets existants à cette époque. Verneuil a pu surmonter cette difficulté en réalisant une fusion de l'alumine sous forme de poudre en brûlant un mélange de gaz d'hydrogène et d'oxygène (Figure 2.1). Ainsi, il obtient des gouttelettes qui sont refroidies sur un germe afin d'obtenir un cristal, il a pu réaliser par cette technique des « ruby » cristallin artificielles.

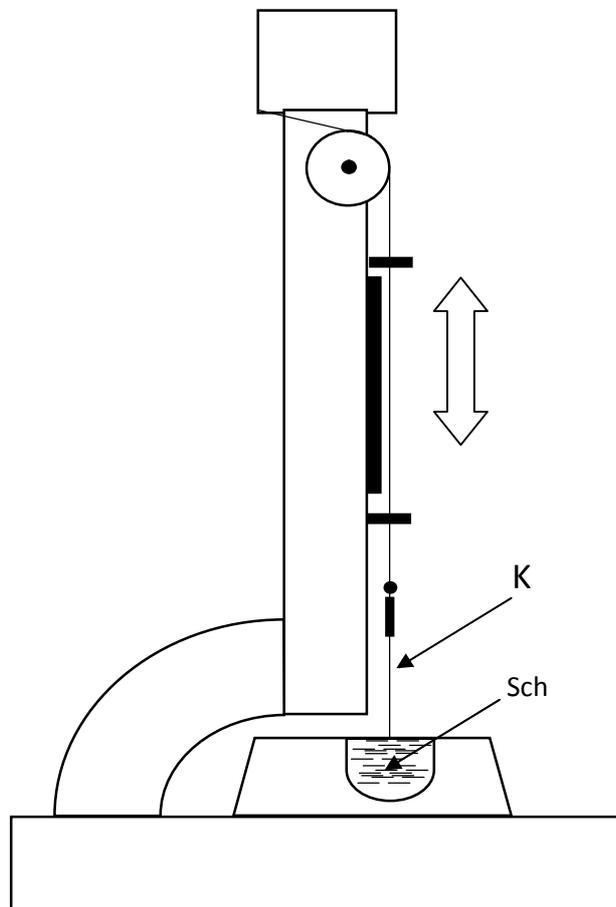
Malgré certaines améliorations dans la méthode, le processus Verneuil reste pratiquement inchangé à ce jour. Son revers le plus significatif est venu en 1917, quand Jan Czochralski a présenté son processus d'élaboration [2], qui a trouvé de nombreuses applications dans l'industrie des semi-conducteurs, où une meilleure qualité de cristaux est produite.



**Figure 2.1 :** Schéma représentant le système de croissance des lingots élaborés par Verneuil [1].

## 2.2. Technique Czochralski :

La seconde technique pour la croissance cristalline a été introduite par Czochralski quelques années plus tard [2]. Afin d'étudier la cinétique de croissance des métaux, les matériaux nécessaires à Czochralski devaient être de petites dimensions. Afin de dissiper la chaleur latente de solidification de manière efficace et rapide, il a tiré des fils minces de la masse fondue à différentes vitesses et a obtenu des monocristaux (Figure 2.2). Cette technique utilisée pour la croissance des cristaux semi-conducteurs, à commencer à se développer dans les années 1950 pour obtenir des cristaux de hautes qualités qui sont la matière première pour l'industrie électronique.

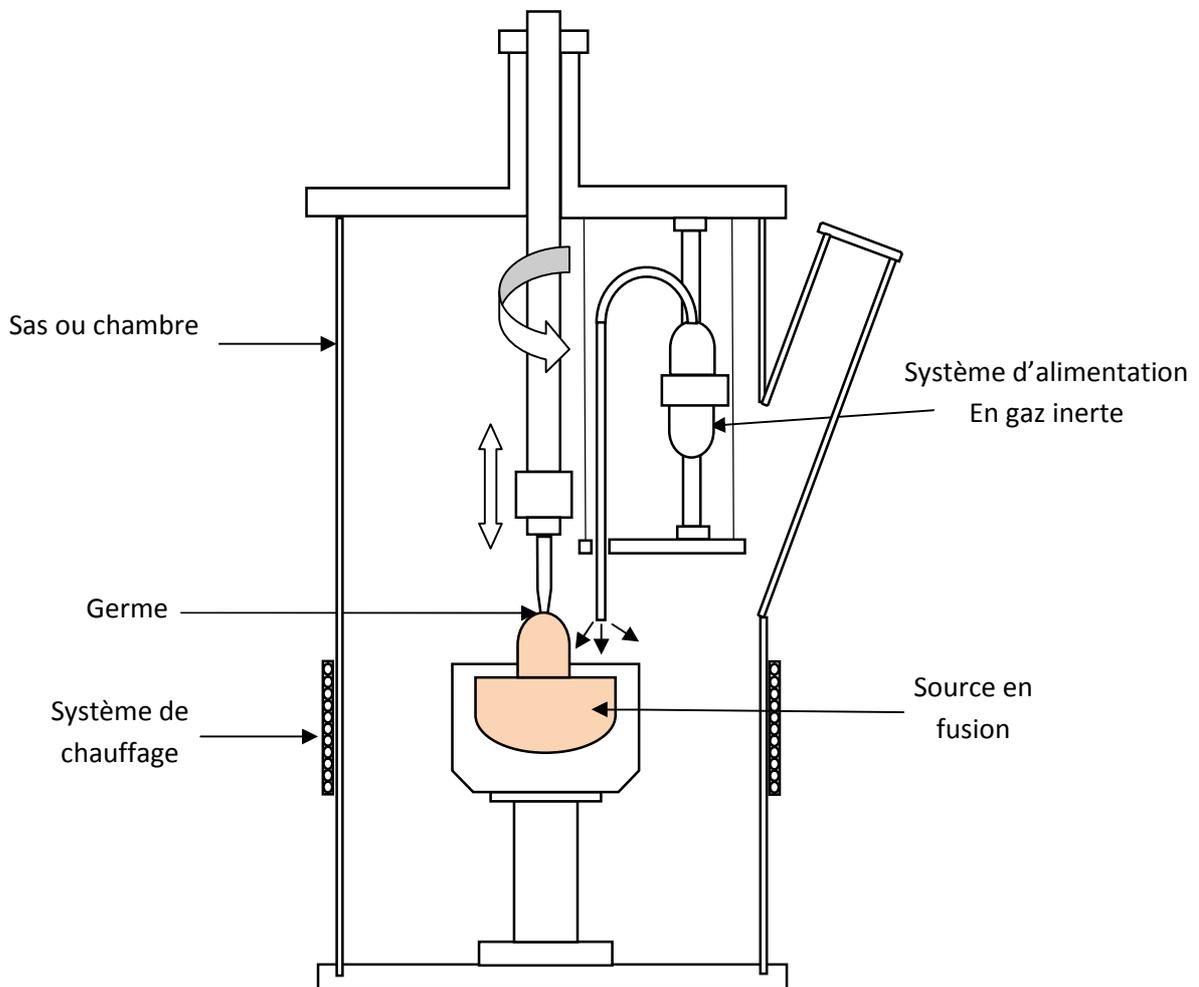


**Figure 2.2 :** Schéma de la technique Cz pour le tirage de cristaux en fil (K) de la source en fusion (Sch) [2].

Aussi la technique Cz a subi différentes optimisations et a engendré différentes dérivées :

### 2.2.1. Technologies d'encapsulation liquide :

L'invention de la technique d'encapsulation liquide [3] appelé par la suite le processus « Liquide Encapsulation Czochralski » (LEC), a eu un impact décisif sur les technologies de croissance pour les semi-conducteurs et plus précisément les composés III-V. Le processus dans son mode à basse pression est illustré sur la figure 2.3. Le système de basse pression utilise une chambre de croissance de silice de 150 mm de diamètre avec une pression de gaz inerte nécessaire pour supprimer l'évaporation des éléments du groupe V [4].



**Figure 2.3 :** Technique d'encapsulation liquide Cz.

### 2.2.2. Technologies Cz à vapeur contrôlée (VCz)

Une solution à la perte par évaporation (Figure 2.4) a été mise en place par l'utilisation d'une tige de traction, tirée à travers un réservoir contenant du  $B_2O_3$  [5], qui agit comme un joint liquide. Le concept est illustré sur la figure 2.4. Une caractéristique nouvelle de ce système est l'utilisation d'un joint d'étanchéité liquide de  $B_2O_3$ , qui permet d'équilibrer la pression dans le système. En outre, un fil sur le palier de BN agit comme une vis d'Archimède et empêche le  $B_2O_3$  de couler le long de la tige de traction lors de sa rotation. Cette technique a permis d'obtenir la croissance de cristaux de InAs et GaAs [6].

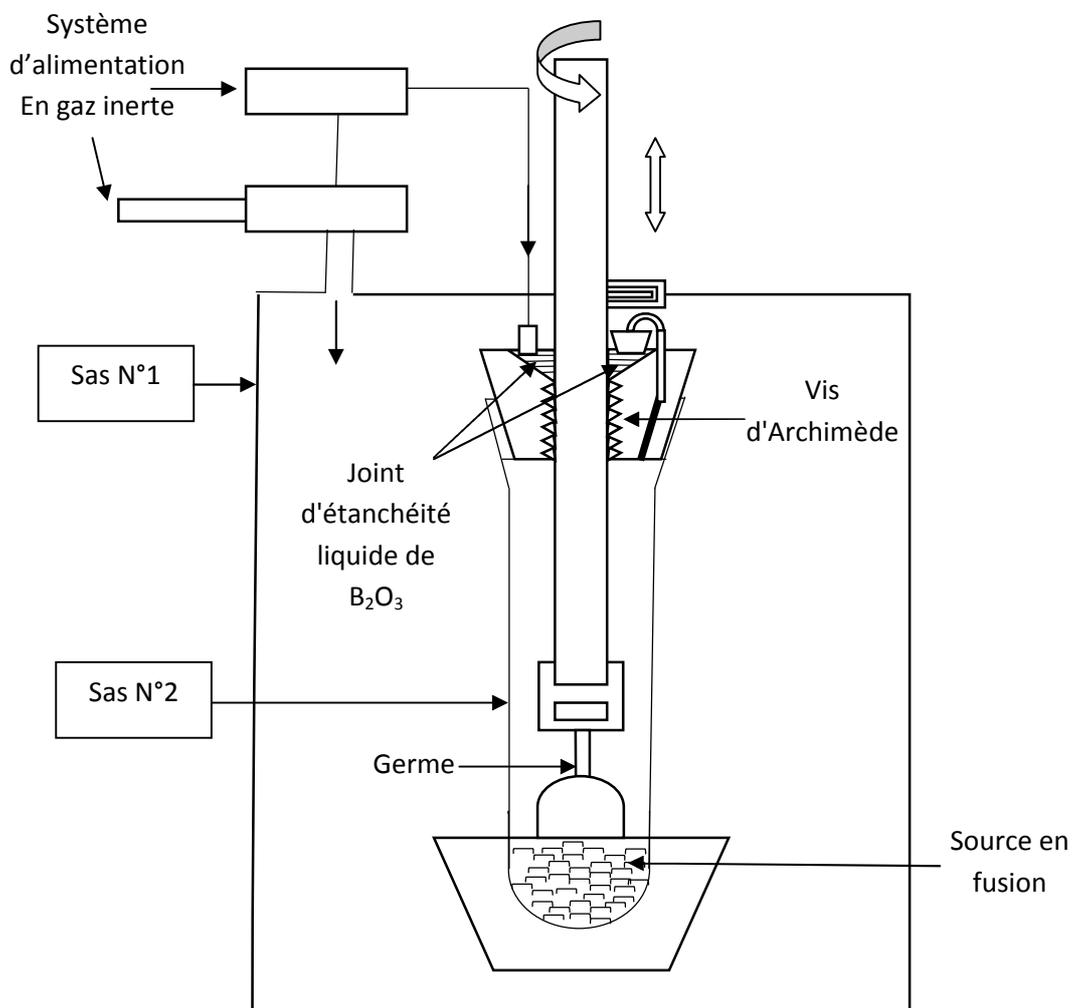
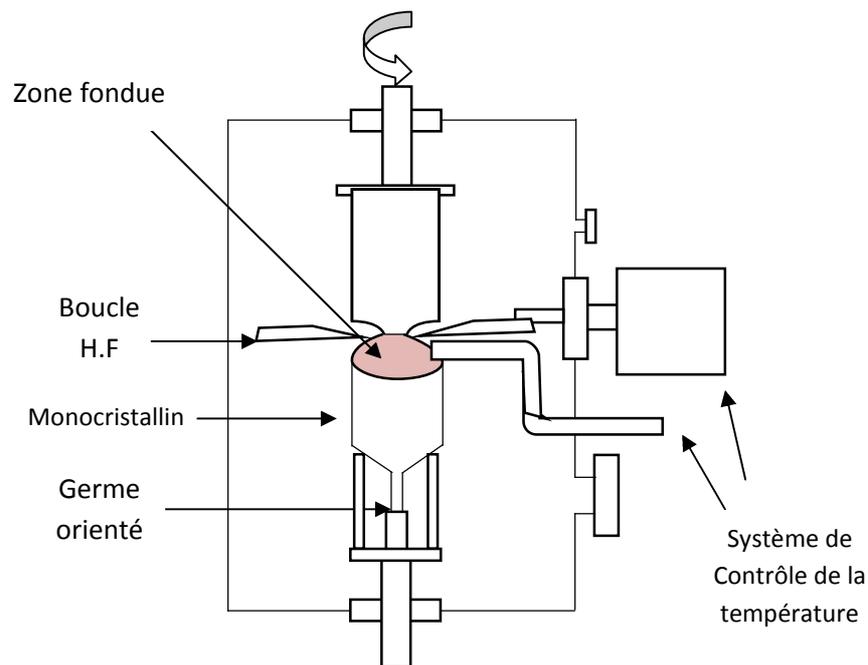


Figure 2.4 : Technique à vapeur contrôlée (VCz).

### 2.3. Technique de la zone fondue (FZ) :

La méthode suivante est la technique de zone fondue (FZ). A la base, cette technique a été mise au point pour la purification des lingots. Par la suite, elle a été utilisée pour la croissance des cristaux sans l'utilisation de creuset [7]. Cette technique entre dans la famille des méthodes de croissance par capillarité, comme les techniques citées précédemment. La chambre d'élaboration (Figure 2.5) de la technique de la zone fondue est mise sous vide, puis un gaz protecteur est injecté dans la chambre. La partie inférieure de la tige d'alimentation (dans notre exemple le silicium), est chauffée jusqu'à ce qu'une goutte liquide de Si pende du trou de chauffage. Cette goutte ne tombe pas, à cause de différents phénomènes physiques : adhésion, tension de surface du liquide et les forces électrodynamiques qui agissent contre la gravité, et stabilisent la zone fondue (la goutte). Par la suite, la tige inférieure où un germe de Si est fixé à son extrémité, est introduite dans la zone fondue, puis tirée avec une vitesse étudiée (très lente) vers le bas, où la température est progressivement réduite.



**Figure 2.5 :** Technique de la zone fondue (FZ).

## 2.4. Technique de Bridgman :

Après l'évolution des processus de croissances basées sur la capillarité, historiquement, l'étape suivante fut la méthode de Bridgman, visant à augmenter la taille du cristal dans un creuset [8]. En dépit de l'immense avantage de résoudre le problème de contrôle de la forme cristalline, le contact entre les éléments en croissance et une paroi du creuset a de nombreux inconvénients associés, tels que l'adhérence au creuset ou l'apparition de défauts dans le cristal. Bridgman était parfaitement conscient de ces problèmes; afin d'éviter l'adhérence, il a suggéré des solutions d'améliorer sa technique en traitant le creuset avant l'expérience par graissage ou/et traitement par flamme.

Dans cette technique le matériau est placé dans un tube (ou ampoule), subit un traitement de chauffage par un contrôle du gradient de température du four. Le matériau en fusion peut être en contact avec un germe placé au bout du tube. Le matériau est par la suite refroidi par le tirage du tube dans une zone refroidie graduellement. La technique de Bridgman est utilisée pour l'élaboration des composés semi-conducteurs (ex: III-V, II-VI), ainsi que les chalcopyrites. Les avantages de cette technique est que la forme du lingot obtenue est directement liée à la forme du tube. Dans ce cas, le lingot a un diamètre uniforme. Cette technique a l'avantage de la simplicité, de la reproductibilité, ainsi que la facilité de contrôle.

### 2.4.1. Bridgman horizontale :

La technique de Bridgman horizontale (HB) a été la première technologie de croissance à être exploitée commercialement. Le cristal a été cultivé dans un tube de silice scellé dans un creuset. La technologie a été utilisée dans la production de GaAs, de type n, et a gagné une marge significative dans le marché des semi-conducteurs.

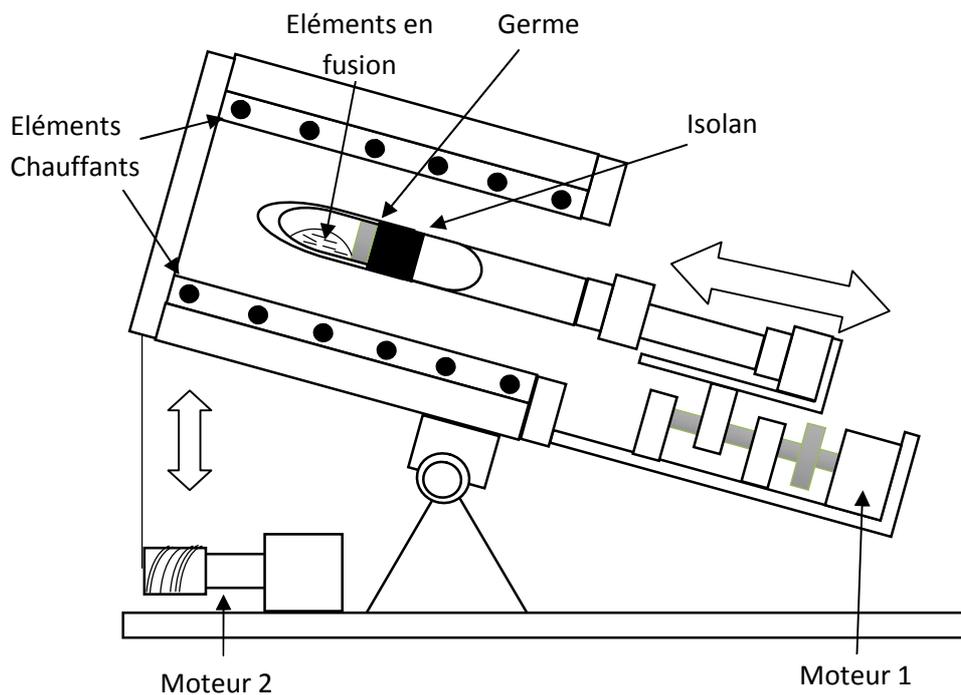
### 2.4.2. Bridgman verticale :

La translation verticale de lingots peut offrir des avantages concrets sur la croissance horizontale. La technique de Stockbarger [9], souvent désigné comme la méthode de Bridgman verticale, implique la réduction ou le retrait du lingot verticalement à partir d'un four. Cette technique n'a pas été initialement considéré comme convenable pour la croissance des cristaux semi-conducteurs. Des développements plus récents mettent en évidence la nécessité d'un traitement du creuset approprié pour améliorer la singularité et le rendement. La technique Bridgman verticale a cependant donné des perspectives de réduction de coûts. Sawada et al. [10] ont rapporté le succès du développement de cristaux semi-conducteurs

appropriés, pour les dispositifs dans le domaine des communications en développement rapide.

### 2.4.3. Rotative Bridgman méthode (RBM) :

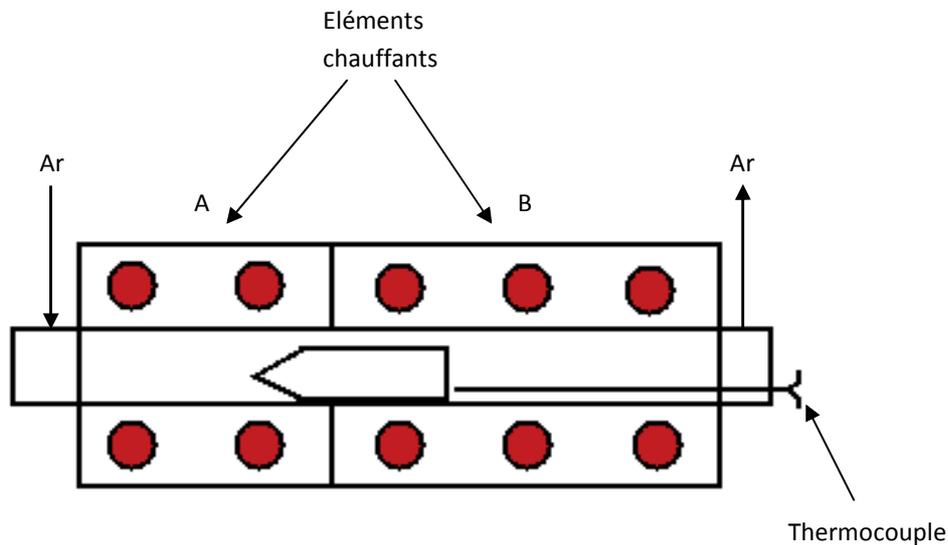
La figure 2.6 montre le schéma d'arrangement de croissance utilisé pour la croissance de  $\text{In}_{5b_{1-x}}\text{Bi}_x$  [11]. Le four recouvert d'or a été très utile pour rendre l'étude plus facile. Le four est fixé sur un côté d'une plaque bascule (Figure 2.6). La plaque peut être inclinée par un moteur d'entraînement (C). Avant la croissance des cristaux, un chapeau en forme de germe cristallin de InSb et les matériaux de base In-Sb-Bi ont été insérés dans l'ampoule en quartz. Après mise sous vide et le remplissage avec de l'azote gazeux à plusieurs reprises de la chambre, l'ampoule est fixée à une tige connectée à un moteur (A). En inclinant la plaque bascule dans la direction opposée, la procédure d'ensemencement a été effectuée en reliant le germe avec la solution. La croissance des cristaux a été initiée par l'abaissement de la température du four à raison de  $0,6$  à  $1,8$  °C / h.



**Figure 2.6 :** Rotative Bridgman méthode (RBM).

### 2.5. Technique de refroidissement normal (NF) :

Le tube dans lequel on place les produits est placé dans le four (Figure 2.7). Après un échauffement et un refroidissement graduel, on obtient des échantillons polycristallins [12].



**Figure 2.7 :** Technique de refroidissement normal (NF).

La forme spéciale du tube et du système d'échauffement se rapproche de la technique de Bridgman, la séparation entre les deux compartiments permet de démarrer la cristallisation d'un bout à l'autre, et d'améliorer la qualité des échantillons obtenus. L'utilisation du gaz d'argon permet de purifier l'enceinte dans le cas où le tube se fissure au cours de l'expérience, et évite ainsi l'oxydation de l'échantillon et sa pollution par des impuretés indésirables [13].

### 2.6. Fusion directe sous vide (Direct vacuum fusion) :

C'est l'une des techniques les plus simples dans son principe, le tube en quartz subi un cycle de chaleur à l'intérieur du four. Le tube peut être fixé comme dans le cas de la technique NF, ou bien secoué mécaniquement ou manuellement, pour favoriser le mélange des éléments lors de l'étape de fusion [14]. Pour le CIGS c'est l'une des techniques utilisant un cycle de température très court par rapport à la technique de Bridgman ou bien NF.

### 3. Techniques de dépôt en couches minces :

Dans une large mesure, le choix d'une méthode pour la croissance des couches minces des composés semi-conducteurs est dépendant des propriétés du matériel souhaité, tel que l'ordre cristallin, la perfection et la concentration d'impuretés dans le film. La section suivante présente quelques-unes des techniques de dépôt de couches minces.

#### 3.1. Méthode Physique (PVD) :

Les méthodes physiques ont été largement utilisées pour déposer des films minces par condensation de vapeurs en forte dépression,  $10^{-5}$  à  $10^{-9}$  mbar, sur la surface du substrat. La technique est extrêmement polyvalente et couvre un large éventail de variantes, y compris l'évaporation thermique, l'évaporation réactive activée, le faisceau d'ions et le placage ionique. Pratiquement, tous les alliages des métaux, et des matériaux de type polymères intermétalliques céramiques et leurs mélanges peuvent être facilement déposés sur pratiquement tous les matériaux de substrat, qui sont stables à des températures de fonctionnement dans le vide.

Un procédé de dépôt de couche mince est celui dans lequel le matériel de revêtement est déposé atome par atome. Le film qui en résulte peut varier d'un cristal unique ou amorphe, totalement dense à moins dense, pur ou impur, mince ou épais. Le processus de dépôt atomistique peut être fait dans le vide, dans un plasma, dans un milieu gazeux, ou dans un environnement électrolytique. Généralement, le terme «couches minces» est appliqué à des couches qui ont des épaisseurs de l'ordre de quelques microns. Souvent, les propriétés des couches minces sont affectées par les propriétés du matériau sous-jacent (substrat) et peuvent varier à travers l'épaisseur du film. Des couches plus épaisses sont généralement appelées revêtements.

Le procédé de dépôt physique en phase vapeur (PVD) est un procédé de dépôt atomistique, dans lequel le matériau est vaporisé par une source solide ou liquide sous forme d'atomes ou de molécules, transportés sous la forme de vapeur à travers un environnement : sous vide ou à faible pression gazeuse (ou plasma), jusqu'au substrat où il se condense. Typiquement, les procédés PVD sont utilisés pour déposer des films avec des épaisseurs de l'ordre de quelques nanomètres à plusieurs milliers de nanomètres, mais ils peuvent aussi être utilisés pour former des revêtements multicouches. Les substrats peuvent varier en taille de très petite à très grande, ainsi qu'en forme avec

des géométries complexes. Les taux de dépôt PVD typiques sont 10-100 Å (1-10 nanomètres) par seconde. Les procédés PVD peuvent être utilisés pour déposer des films des éléments et des alliages, ainsi que des composés en utilisant des processus de dépôt réactif. Dans les processus de dépôt réactif, les composés sont formés par la réaction du dépôt et de la matière avec l'environnement ambiante comme le gaz d'azote (par exemple titane nitrure TiN), ou avec un matériau de co-dépôt (par exemple du carbure de titane, TiC).

### **3.1.1. Les principales catégories de traitement PVD :**

Nous allons essayer d'expliquer les deux principales techniques dans cette partie du chapitre l'évaporation sous vide et la pulvérisation cathodique :

#### **3.1.1.1. Dépôt par pulvérisation cathodique :**

La technique de dépôt par pulvérisation cathodique est le dépôt de particules vaporisées d'une surface («cible»), par le processus de pulvérisation physique. La pulvérisation physique est un processus de vaporisation non thermique. Généralement, la distance source-substrat est courte par rapport à des dépôts thermiques. Le dépôt par pulvérisation peut être formé par bombardement ionique d'une surface solide (cible de pulvérisation) dans un vide en utilisant un canon à ions ou de plasma basse pression (<5 mTorr) où les particules pulvérisées en phase gazeuses ne sont pas ou peu affectées de collisions dans l'espace entre la cible et le substrat. La pulvérisation peut également être effectuée à une pression plus élevée du plasma (5-30 mtorr), où les particules énergétiques pulvérisées sont "thermalisés" par les collisions en phase gazeuse avant qu'elles n'atteignent la surface du substrat. Le plasma utilisé dans la pulvérisation, peut être confiné près de la surface de pulvérisation, ou fixé près de la région entre la source et le substrat. La source de pulvérisation peut être un élément, un alliage, un mélange ou un composé, et le matériau est vaporisé avec la composition globale de la cible. La cible de pulvérisation fournit une source de vaporisation de longue durée, qui peut être monté de manière à vaporiser dans toutes les directions. La présence du plasma "active" du gaz réactif («activation plasma») le rendant plus réactif chimiquement.

Le dépôt par pulvérisation cathodique est largement utilisée pour déposer des couches minces sur matériau semi-conducteur, les revêtements sur le verre architectural, revêtements réfléchissants sur les disques compacts, des films magnétiques, des lubrifiants de film sec et des revêtements décoratifs.

### 3.1.1.1.1. Configuration de la pulvérisation :

Dans la pulvérisation cathodique, les électrons qui sont éjectés de la cathode sont accélérés loin de la cathode et ne sont pas efficacement utilisés pour le maintien de la décharge. Par l'application appropriée d'un champ magnétique, les électrons peuvent être déviés pour rester à proximité de la surface de la cible, et par une disposition appropriée des aimants, les électrons peuvent être dirigés de façon circulaire sur une trajectoire fermée sur la surface cible. Ce flux d'électrons crée un plasma de haute densité à partir duquel des ions peuvent être extraits pour la pulvérisation du matériau cible, ce qui donne une configuration de pulvérisation cathodique à magnétron. La source la plus commune du magnétron est un magnétron plan où la trajectoire de pulvérisation est un cercle fermé, ou un cercle allongé sur une surface plane. Un circuit de circulation fermé peut facilement être généré sur une surface de révolution telle qu'une bobine, à l'intérieur d'un cylindre creux, une section conique ou une section hémisphérique [15-18].

### 3.1.1.2. Dépôt par évaporation sous vide :

Le dépôt par évaporation sous vide est un procédé PVD dont le matériel provient d'une source thermique vaporisée, qui atteint le substrat avec peu ou pas de collision avec les molécules de gaz dans l'espace entre la source et le substrat. La trajectoire de la matière vaporisée est appelée la ligne de mire. L'environnement sous vide fournit également la capacité de réduire à un niveau faible la contamination gazeuse dans le système de dépôt. Typiquement, le dépôt sous vide prend place dans la gamme de pression de gaz de  $10^{-5}$  à  $10^{-9}$  Torr, selon le niveau de contamination gazeuse, qui peut être toléré dans le système de dépôt. L'évaporation thermique se fait généralement en utilisant des sources thermiques chauffées, telles que des bobines de fil de tungstène ou en chauffant l'énergie du faisceau d'électrons sur la source elle-même. En général, les substrats sont montés à une distance appréciable loin de la source, pour réduire l'interaction de chaleur entre le substrat et la source de vaporisation. Le dépôt sous vide est utilisé pour former des revêtements d'interférences optiques, les revêtements de miroirs, les revêtements décoratifs, les films barrières de permutation sur les matériaux d'emballage souple, les films conducteurs électriquement, les revêtements de protection et les revêtements résistants à l'usure et à la corrosion.

La saturation ou pression de vapeur d'équilibre d'un matériau se définit comme la pression de vapeur de la matière, en équilibre avec la surface solide ou liquide dans un récipient fermé. A

l'équilibre, le nombre d'atomes qui quittent la surface et égale à celui qui revient à celle-ci. La pression de vapeur est mesurée par l'utilisation d'une cellule « Knudsen cell » [19], qui se compose d'un volume fermé avec un petit orifice, dont la conductance est connue. Lorsque le récipient est maintenu à une température constante, le matériau qui s'échappe par le trou dépend de la pression différentielle. Avec un environnement sous vide en dehors de l'orifice et connaissant le taux de matière s'échappant, la pression de vapeur d'équilibre du matériau dans le conteneur peut être calculé. La cellule de Knudsen est souvent utilisée comme une source d'épithaxie par jets moléculaires (MBE), où le taux de dépôt peut être soigneusement contrôlé, en contrôlant la température de la source ou par interruption du faisceau mécaniquement [20-21].

Les pressions de vapeur de différents matériaux à une température donnée, peuvent différer de plusieurs ordres de grandeur, un taux de dépôt raisonnable peut être obtenu si le taux de vaporisation est assez élevé. Une pression de vapeur de  $10^{-2}$  Torr est généralement considérée comme la valeur nécessaire pour donner un taux de dépôt utiles. Les matériaux avec une pression de vapeur de  $10^{-2}$  Torr au-dessus du solide, sont décrits comme matériaux en sublimation et avec une pression de vapeur de  $10^{-2}$  Torr au-dessus d'une fonte liquide sont décrits comme des matériaux en évaporation. De nombreux éléments s'évaporent, mais beaucoup comme le chrome (Cr), le cadmium (Cd), le magnésium (Mg), l'arsenic (As) et le carbone (C) se subliment, et beaucoup d'autres tels que l'antimoine (Sb), le sélénium (Se), et de titane (Ti), sont à la limite entre l'évaporation et la sublimation. Par exemple, le chrome, qui a une pression de vapeur de  $10^{-2}$  Torr à  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  en dessous de son point de fusion, est généralement vaporisé par sublimation. Le carbone ne peut être fondu, sauf sous la pression hydrostatique élevée. Des matériaux tels que le gallium et le plomb ont une très faible pression de vapeur au-dessus du matériau tout en fusion. Certains éléments, tels que le sélénium s'évaporent sous forme de grappes d'atomes. Pour ce type de matériau, on utilise des sources spéciales, appelées sources chicane (Baffle sources), utilisées pour s'assurer que la vapeur se dépose sous forme d'atomes. Un matériau se vaporise librement d'une surface, lorsque le matériau vaporisé quitte la surface sans collisions au-dessus de la surface. Le taux de vaporisation de la surface libre est proportionnel à la pression de vapeur et est donné par l'équation de vaporisation Hertz-Knudsen (2.1) [22], [23] :

$$\frac{dN}{dt} = c(2\pi mkT)^{-\frac{1}{2}}(p^* - p)\text{sec}^{-1} \quad (2.1)$$

Où

$dN$  : nombre d'atomes évaporés par  $\text{cm}^2$  de la surface,

$C$  = constante qui dépend de la rotation des degrés de liberté dans le liquide et la vapeur,

$p^*$  = pression de vapeur du matériau à la température  $T$ ,

$p$  = pression de la vapeur au-dessus de la surface,

$k$  = constante de Boltzmann,

$T$  = température absolue,

$m$  = masse de l'espèce vaporisée,

Le taux maximum de vaporisation s'obtient lorsque  $p = 0$  et  $C = 1$ .

### 3.1.1.2.1. Distribution de flux de matériau vaporisé :

Pour les taux de vaporisation, la distribution à faible flux peut être décrite par la distribution mathématique de l'équation (2.1). En l'absence de collisions dans la phase gazeuse, la matière se déplace en ligne droite entre la source et le substrat, l'équation du cosinus de distribution des dépôts est donnée dans l'équation (2.2). La figure 2.8 montre la répartition des atomes vaporisés d'une source ponctuelle, et la distribution de l'épaisseur des films formés sur une surface plane au-dessus du point source basé sur l'équation (2.2).

$$\frac{dm}{dA} = (E/\pi r^2) \cos \phi \cos \theta \quad (2.2)$$

Où

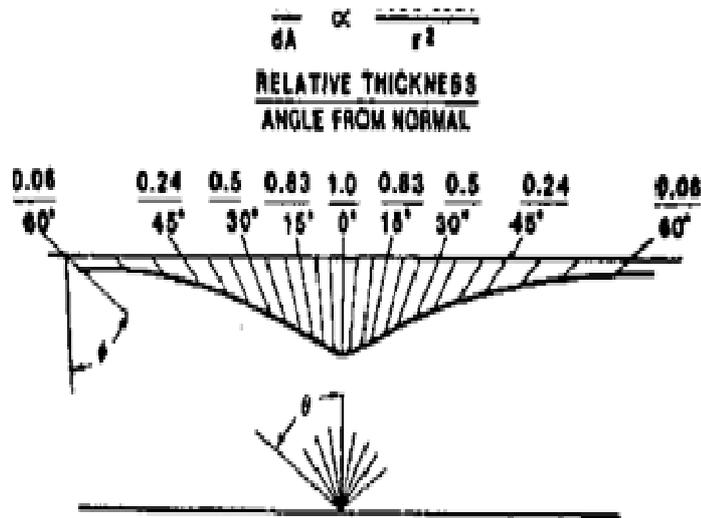
$dm / dA$  : est la masse par unité de surface,

$E$  : la masse totale évaporée,

$r$  : la distance entre la source et le substrat,

$\theta$  : l'angle de la normale à la surface de vaporisation,

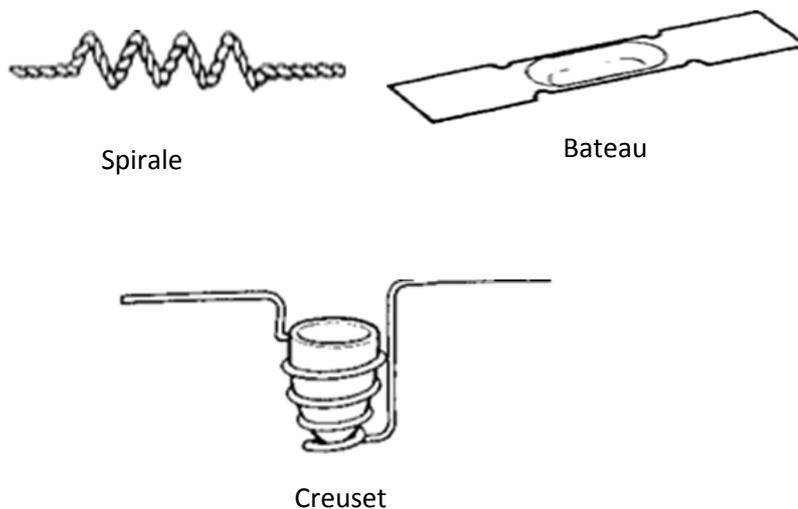
$\phi$  : l'angle de la ligne (source – substrat).



**Figure 2.8 :** Répartition des atomes vaporisés d'une source ponctuelle ainsi que la distribution de l'épaisseur du film formé sur une surface plane au-dessus de la source.

### 3.1.1.2.2. Les sources de vaporisation thermique :

La vaporisation thermique exige que la surface a généralement un grand volume, le matériau doit être chauffé à une température où il y a une pression de vapeur appréciable. Les techniques de chauffage communes pour l'évaporation et la sublimation comprennent le chauffage résistif, les faisceaux d'électrons de haute énergie, les faisceaux d'électrons à faible énergie et le chauffage inductif (RF). La figure 2.9 montre certaines configurations de source résistive.



**Figure 2.9 :** Configurations de source résistive [24].

### **3.1.1.2.3. Les configurations de dépôt par évaporation :**

#### **3.1.1.2.3.1. Evaporation Flash :**

Cette méthode consiste à évaporer plusieurs composants ou alliage ou composé (poudre) en continu dans une source ou creuset, chauffé à une température suffisamment élevée pour évaporer le composé. Historiquement, l'évaporation flash a été décrite en 1948 pour la première fois, dans le cadre de l'évaporation de laiton et d'autres alliages métalliques [25]. Depuis, cette méthode a été appliquée à la déposition d'un grand nombre d'alliages et de composés ternaires, tels que les ternaires CIS ou CGS et le quaternaire CIGS [14-27]. L'évaporation avec une source est la méthode la plus simple pour l'évaporation sous forme de film mince. La pertinence de cette technique est limitée par l'évaporation d'un seul élément, donc pour déposer des alliages d'éléments, tel que le CIGS, ce dernier doit être pré-élaboré par des techniques spécifiques, tel que la méthode de Bridgman ou fusion directe [14]. Ces méthodes entrent dans la famille des techniques d'élaboration sous forme massive. Donc la condition d'utilisation de l'évaporation Flash est de maîtriser en amont le processus d'élaboration des échantillons sous forme massive.

#### **3.1.1.2.3.2. La co-évaporation :**

Les alliages de couches minces peuvent être préparés par évaporation à partir de chaque composant d'une source séparée. Cette technique a été développée par Chen et al. [28]. Les températures des sources peuvent être contrôlées à la base de chaque creuset d'évaporation. Toutefois, cette tendance commence à s'inverser, avec le recule en apparence des problèmes d'homogénéités des couches, mais aussi, les nouvelles techniques de dépôts par injection d'encre.

#### **3.1.1.2.4. Avantages du dépôt sous vide PVD :**

Parmi les avantages du dépôt sous vide PVD, on peut citer :

- La ligne de mire de dépôt permet l'utilisation de masques pour définir la zone de dépôt ;
- une grande surface de sources peut être utilisée pour certains matériaux ;
- des taux de dépôt élevés peuvent être obtenus ;
- la surveillance du taux de dépôt est relativement facile ;
- le matériau source de vaporisation peut être de nombreuses formes (en morceaux, en poudres, en fils, etc...) ;
- le matériau source de vaporisation d'une grande pureté est relativement peu coûteux.

### **3.2. Dépôt en phase vapeur chimique (CVD) :**

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est défini comme un processus de fabrication novateur dans plusieurs secteurs industriels. Notamment, dans l'industrie des semi-conducteurs, l'industrie des céramiques. Une tendance d'expansion de ses applications à partir de la production de masse a été initialisée par le développement rapide des semi-conducteurs et la microélectronique. Ainsi, cette technique a pris de l'ampleur ces dernières années en tant que résultat d'une recherche intensive et le travail de développement entrepris par des chercheurs universitaires et industriels.

#### **3.2.1. Exemples de techniques de dépôt CVD :**

##### **3.2.1.1. Le dépôt CVD sous pression atmosphérique (APCVD) :**

Le dépôt CVD sous pression atmosphérique (APCVD) a été le premier type de technique utilisé en microélectronique, car il nécessite un appareillage relativement simple. Le principe de la méthode consiste à décomposer un gaz réactif pour former un dépôt sur le substrat. Cette méthode permet d'obtenir des dépôts uniformes grâce à une dilution du gaz réactif dans un gaz porteur. Les vitesses de dépôt atteintes sont assez importantes, mais souvent mal contrôlées, car il est nécessaire de chauffer le substrat à haute température (400-1100 °C), afin de déclencher la décomposition du gaz à la surface de celui-ci. Une fois la réaction amorcée, elle est difficilement maîtrisable. Un autre point faible de cette technique est la contamination dans le film, ou à l'interface occasionnée par le fait de travailler à pression atmosphérique. Il faut également noter que, de façon générale, les dépôts CVD engendrent souvent le rejet de gaz toxiques, explosifs ou corrosifs qu'il faut ensuite traiter.

##### **3.2.1.2. Le dépôt CVD a basse pression (LPCVD) :**

Afin d'améliorer le taux de recouvrement et de limiter les contaminations, les premiers dépôts CVD à basse pression ont été réalisés au début des années 80. Actuellement, cette méthode est devenue l'une des plus utilisée en microélectronique pour la réalisation de dépôts sur semi-conducteurs, car elle permet d'obtenir des films uniformes est reproductibles en épaisseur, et possédant une bonne conformité et taux de recouvrement.

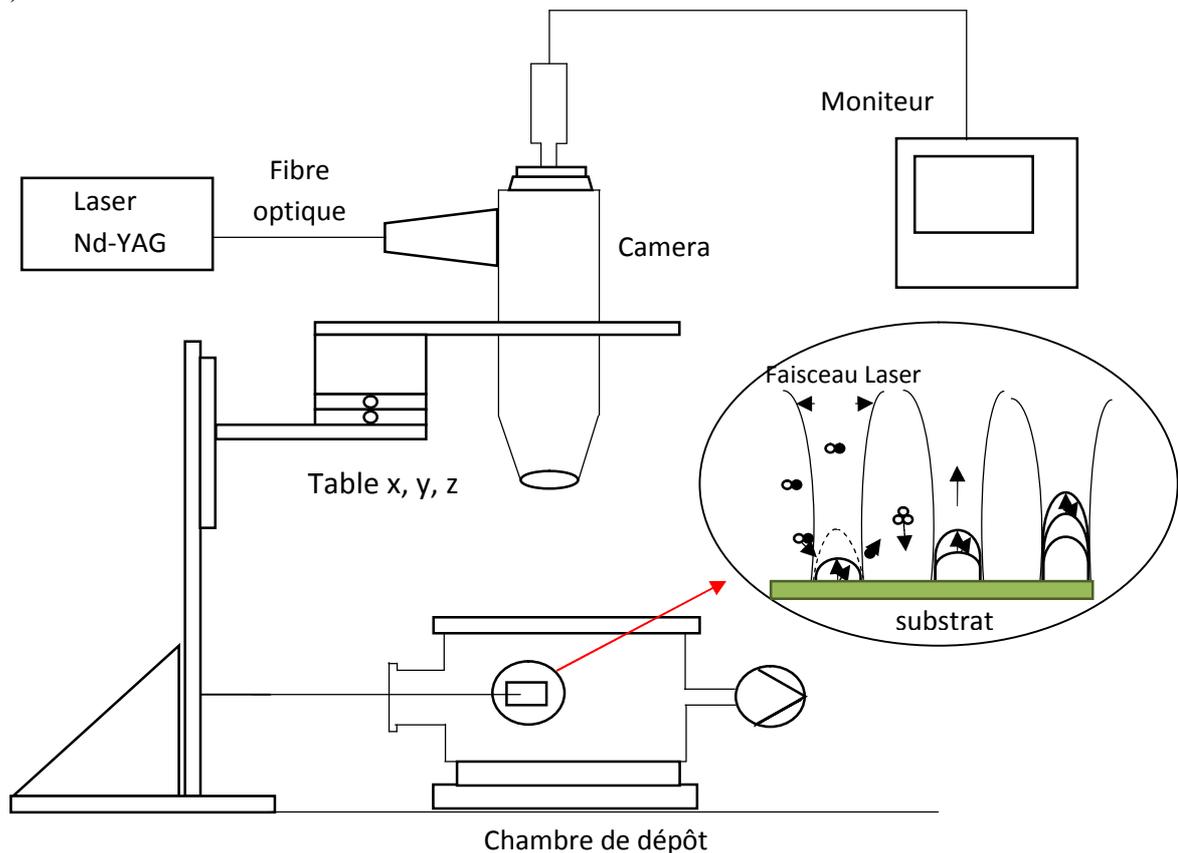
##### **3.2.1.3. Le dépôt CVD assisté par plasma (PECVD) :**

Une autre manière de réaliser des films à basse température et de faire un dépôt CVD assisté par plasma (PECVD) à basse température, dans ce cas la décomposition du gaz réactif est

favorisée par l'utilisation d'un plasma. Celui-ci peut être généré par radio fréquence RF, soit par résonance cyclotronique électronique (ECR). Cette deuxième technique fait partie des plus utilisés dans le domaine microélectronique. A l'intérieur de la chambre où règne un champ magnétique, la fréquence des électrons cyclotrons est égale à la puissance micro onde injectée. Dans ces conditions de résonance, on optimise le couplage énergétique entre les électrons du plasma et la source micro onde. On obtient à basse pression et basse température, un plasma contenant d'avantage d'espèces activés ou ionisés qu'avec un plasma RF conventionnel.

#### 3.2.1.4. Le dépôt CVD à radiation laser (LCVD) :

L'énergie de la radiation laser est utilisée soit pour activer (ou casser) les espèces gazeuses (photolyse), soit pour chauffer le substrat afin de promouvoir la réaction de surface (Figure 2.10) :



**Figure 2.10** : Illustration de la technique de dépôt LCVD [29].

Comme avantages de la technique LCVD, Il est possible de restreindre la surface chauffée à des lignes submicroniques sur lesquelles seulement le dépôt aura lieu (circuits pour microélectronique), la photolyse permet un chauffage minimal du substrat. De plus,

l'irradiation laser du substrat ne chauffe que la surface du substrat évitant d'éventuels dommages de la masse.

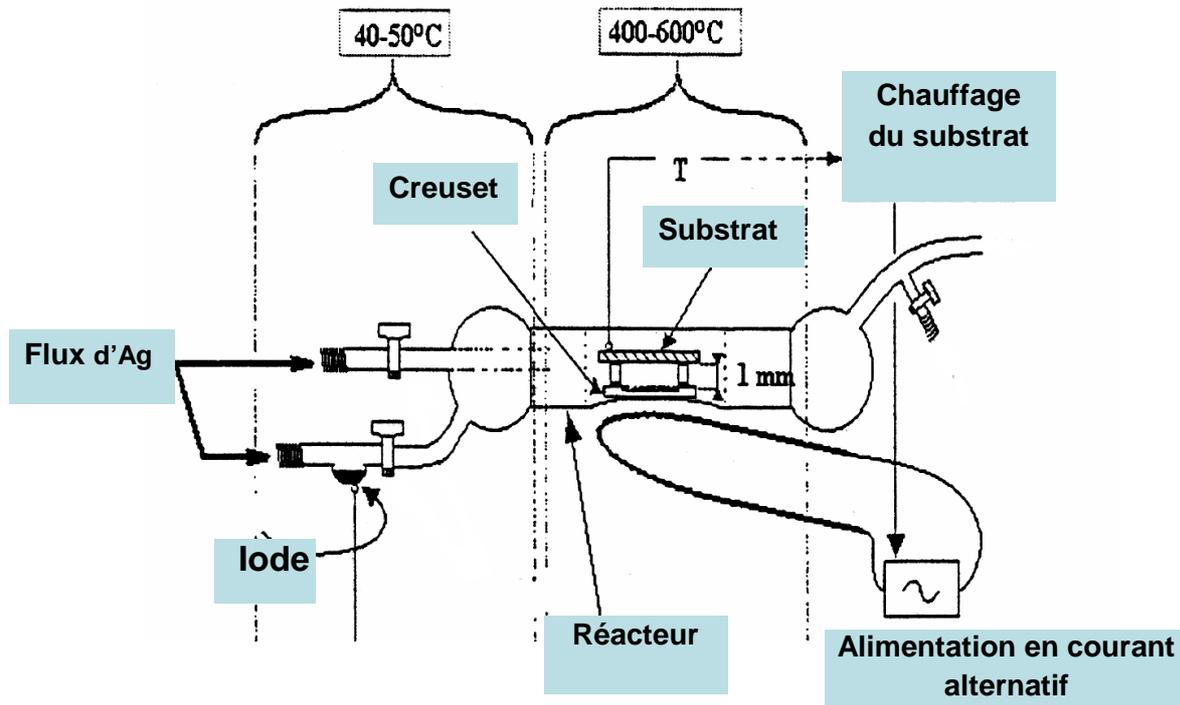
Comme inconvénients de la technique LCVD, on peut citer : la production est limitée, le coût et les problèmes liés à l'utilisation du laser de puissance et nécessite une géométrie "line-of-sight" du laser.

### **3.2.1.5. Le dépôt par couche atomique (ALD) :**

Cette méthode, souvent appelée épitaxie par couche atomique ALD, elle a tout d'abord été développée pour les technologies d'affichage électroluminescent. Depuis quelques années, elle est étudiée en vue de réaliser des couches minces diélectriques. Il s'agit d'une méthode de dépôt en phase vapeur où les réactifs contenant chaque élément du matériau à déposer, sont alternativement envoyés sur le substrat entre chaque jet de gaz précurseur, le réacteur est purgé à l'aide d'un gaz inerte. Le processus de croissance se fait couche atomique par couche atomique, selon des réactions chimiques qui saturent la surface à chaque cycle de dépôt. De ce fait, cette technique permet de faibles densités de défauts. Le procédé de croissance est insensible à la pression du gaz et au matériau du substrat, mais dépend fortement de la température de celui-ci. Elle doit être à la fois suffisamment basse pour que la monocouche reste à la surface jusqu'au cycle suivant. L'épaisseur des films ainsi réalisés est proportionnelle au nombre de cycles et non au temps de dépôt. La vitesse de dépôt est de l'ordre 0.03-0.04 nm/cycle. En alternant les précurseurs, il est possible de réaliser des structures multicouches à différentes diélectriques ou de déposer des matériaux.

### **3.2.1.6. Technique de transport de vapeur dans un espace fermé (CSVT) :**

La technique de transport de vapeur dans un espace fermé (CSVT) utilise des températures modérées avec un appareillage simple, elle permet d'avoir des échantillons à faible coût. Cette technique est utilisée pour réaliser des couches absorbantes de CIS et de CIGS [30], [31]. Le substrat et la source des éléments à déposer sont séparés par une épaisseur de quartz de 0.5 à 2 cm, appelée entretoise de quartz qui forme l'espace fermé. La source est une pastille compressée des différents matériaux à déposer (Figure 2.11).



**Figure 2.11 :** Technique de transport chimique à courte distance dans un espace fermé (CSVT).

#### 4. Conclusion :

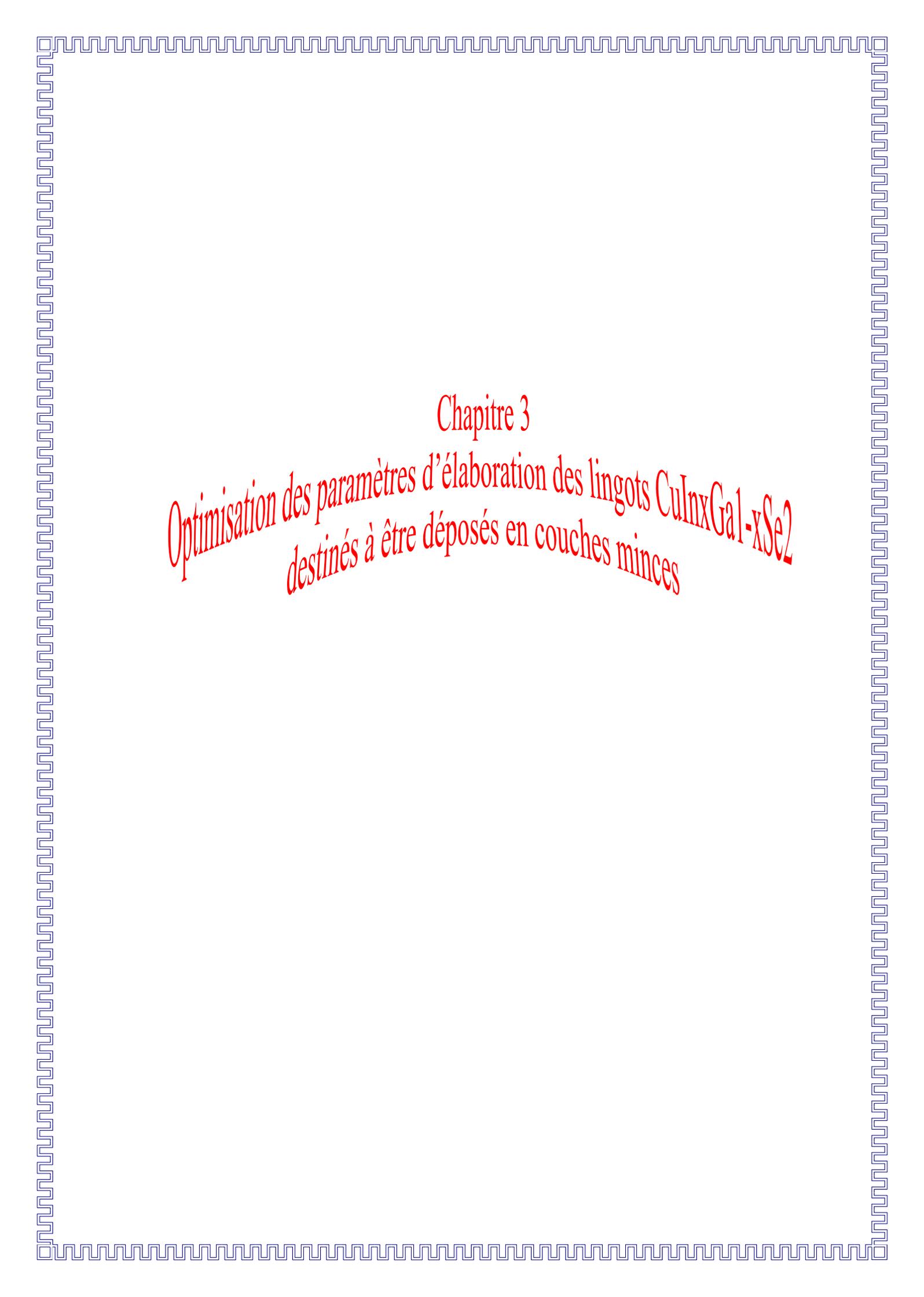
Nous avons décrit certaines techniques de croissance par tirage ainsi que les méthodes de dépôt en couches minces, utilisées dans la fabrication des semi-conducteurs. Chaque méthode a ses avantages et inconvénients par rapport à la qualité voulue : la reproductibilité, les coûts de production, les besoins de traitements après tirage et dépôt. Par conséquent, la sélection d'une technique particulière dépend d'un ensemble complexe de facteurs, y compris les exigences de l'application.

Les techniques de dépôt chimique CVD en particulier, ont démontrés la capacité de produire des films de bonne qualité pour la fabrication des cellules solaires. Les résultats des études sont encourageants et nécessitent davantage de recherche et de développement. Pour la production de dispositifs appropriés, un contrôle précis du processus de dépôt est nécessaire et se révèle être un obstacle majeur dans la plupart des technologies de CVD employés. En particulier, une bonne uniformité stœchiométrique sur de grandes surfaces ainsi que l'utilisation dans ces techniques des produits chimiques toxiques qui peuvent polluer les résultats des échantillons obtenus. Une solution plus intéressante consiste à utiliser une technique basée sur la compatibilité entre les techniques de productions de lingot ex : Bridgman ou NF, permettent de réaliser de grandes quantités de productions et les procédés de dépôt physiques en phase vapeur, qui ne nécessitent pas des produits chimiques dans la réalisation des couches minces, semble appropriée du point de vue du contrôle stœchiométrique. Cependant, les caractéristiques appropriées ne peuvent être atteintes sans un contrôle des paramètres de croissance des lingots, car c'est à cette étape que le semi-conducteur est formé, puis déposé en couches minces, pour la réalisation des cellules solaires. Une étude plus approfondie est donc nécessaire des techniques de croissances par tirage des lingots.

## 5. Références Chapitre 2

- [1] A. Verneuil, *Comptes Rendus (Paris)* 151 131 (1910)
- [2] J.Z. Czocharlski, *Phys. Chem.* 92 219 (1918)
- [3] J.B. Mullin, B.W. Straughan, W.S. Brickell, *J. Crystal Growth* 65 782 (1965)
- [4] J.B. Mullin, *Journal of Crystal Growth* 264 578 (2004)
- [5] K. Azuma, Japanese Patent 60-11299, Furukawa Industries, (1983)
- [6] J.B. Mullin, W.R. Macewan, C.H. Holliday, A.E.V. Webb, *J. Crystal Growth* 62913 (1972)
- [7] H.C. Theuerer, US Patent No. 3060123 V, 17 December (1952)
- [8] P.W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* 20 305 (1925)
- [9] T.F. Cizek, *Journal of Crystal Growth* 79 689 (1986)
- [10] S. Sawada, T. Kawase, Y. Hagi, H. Miyajima, T. Sakurada, M. Yamashita, H. Yoshida, M. Kiyama, R. Nakai, *SEI Technical Review* 111 (2000)
- [11] Y. Hayakawa, M. Haris, M. Kumagawa, (Editor: Thomas B. Elliot, *Nova Science Publishers* 1 (2006)
- [12] K. Yoshino, H. Yokoyama, K. Maeda, T. Ikari, *Journal of Crystal Growth*, 211 476 (2000)
- [13] X. Huang, K. Terashima, K. Izunome, S. Kimura, *Journal of Crystal Growth* 149 59 (1995)
- [14] E. Ahmed, *PhD thesis* (University of Salford, U.K) (1995)
- [15] A.S. Penfold, (D. A. Glocker and S. I. Shah, eds.), Sec. A3.2, *Institute of Physics Publishing* (1995)
- [16] R.K. Waits, *Thin Film Processes*, (J. L. Vossen and W. Kern, eds.), Academic Press 131 (1978)
- [17] J.A. Thornton, A. S Penfold, *Thin Film Processes*, (J. L. Vossen and W. Kern, eds.), Academic Press 76 (1978)
- [18] D.B. Fraser, *Thin Film Processes*, (J. L. Vossen and W. Kern, eds.), Academic Press 115 (1978)
- [19] R.E. Hoenig, H.G. Cook, *RCA Review*, 23 567 (1962)
- [20] K.G. Wagner, *Vacuum*, 34 (8/9) 743 (1984)
- [21] A. Beck, H. Jurgen, B. Bullemer and I. Eisele, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2(1) 5 (1984)
- [22] R. Glang, *Handbook of Thin Film Technology*, (L. I. Maissel and R. Glang, eds.), McGraw-Hill 26 (1970).
- [23] H.K. Pulker, *Coatings on Glass*, Ch. 6, Elsevier (1984)
- [24] D.M. Mattox, (Published by Noyes Publications 369 Fairview Avenue, Westwood, New Jersey 07675) (1998)
- [25] L. Harris, B.M. Siegel, *J. Appl. Phys.*, 19 739 (1948)
- [27] J.M. Merino, M. LeoÂn, F. Rueda, R. Diaz *Thin Solid Films* 361 22 (2000)

- [28] W.S. Chen, R.A. Mickelsen, *SPIE*, 248 62 (1980)
- [29] Y.H. Croonen and G. Verspui, *JOURNAL DE PHYSIQUE IV Colloque C3 3* (1993)
- [30] G. Masse, L. Yarzhou et K. Djessas, *J. Phys. III France 3* 2087 (1993)
- [31] G. Masse, K. Djessas, C. Monty, F. Sibieude, *Thin Solid Films* 414 192 (2002)



Chapitre 3

*Optimisation des paramètres d'élaboration des lingots  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$   
destinés à être déposés en couches minces*

## 1. Introduction :

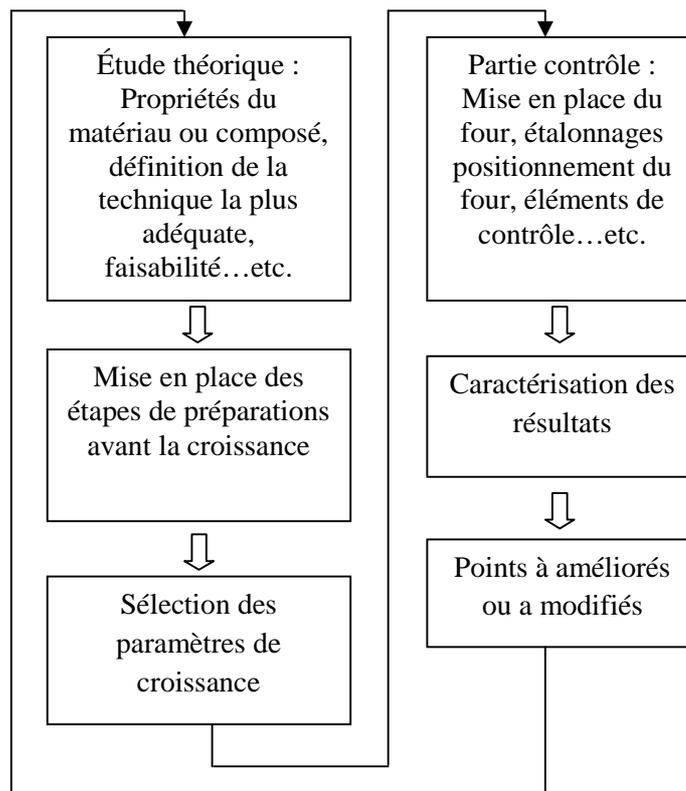
Le développement successif des techniques d'élaboration au cours des dernières années, les remises en question de la qualité des résultats et la recherche de nouvelle possibilité d'optimisation, a permis de faire évoluer l'industrie des semi-conducteurs, comme le silicium et plus récemment les matériaux chalcopyrites, ternaire ( $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ ), et quaternaire ( $\text{CuInGaSe}_2$ ). Ce dernier, désigné aussi par CIGS, a le potentiel d'intégrer une large gamme d'application photonique, électronique ou photovoltaïque [1, 2]. Des études sur les techniques de croissance des cristaux de ce type de composé ont permis de maintenir le CIGS à la pointe de la technologie actuelle. Cependant, plusieurs réactions et transformations qui se produisent dans le cycle d'élaboration restent non élucidées, ceci freine l'évolution et le développement du CIGS. Dans ce chapitre, nous avons réalisé des lingots du composé quaternaire de type  $\text{CuInGaSe}_2$ . Dans le but d'une compréhension des problèmes rencontrés dans les étapes d'élaboration des lingots CIGS. Cela a été possible par l'étude des principaux phénomènes qui sont impliqués dans le résultat final des lingots obtenus, alliée à l'analyse des méthodes déjà existantes et destinées à l'élaboration du quaternaire. Par la suite, la méthode sélectionnée pour l'élaboration sera optimisée afin de mettre en place le cycle optimal. Des lingots de  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGS) avec une proportion  $x = 0.2$  et  $0.5$  ont été préparés par la méthode sélectionnée. Enfin, des caractérisations structurelles optiques et électriques définiront les propriétés des lingots CIGS obtenus, afin de les déposer par la suite en couches minces CIGS par une technique de dépôt adaptée.

## 2. Stratégie d'optimisation des processus de croissance des lingots :

Au début, on doit répondre à la question de savoir ce qu'on entend par l'optimisation des processus de croissance des lingots?

L'objectif principal de la croissance des lingots est la fabrication d'un matériau avec certaines propriétés physiques et chimiques définies dans le but d'une application bien précise. L'application principale de la croissance des lingots est dans l'industrie électronique, qui consomme d'énormes quantités de cristaux semi-conducteurs simples (près de 10000 tonnes de silicium par an). En outre, des centaines de tonnes de cristaux optiques sont produits par la croissance à l'état fondue, comme le rubis, le saphir, le molybdène...etc. Les propriétés physiques et chimiques d'un semi-conducteur sont définies par la structure du cristal. Il y a plusieurs paramètres importants sur la structure et la croissance des cristaux : la thermodynamique dicte la structure idéale de tout matériau cristallin, ce qui est donné à travers le diagramme de phase. La structure réelle, c'est-à-dire celle obtenue dans les conditions existantes pendant le processus de croissance des cristaux comporte toujours des défauts. Ces défauts cristallins dans de nombreux cas définissent les propriétés pertinentes électroniques, optiques et mécaniques d'un semi-conducteur. Ces défauts peuvent être contrôlés par une modification appropriée des conditions de croissance. Il convient de mentionner qu'une partie de ces défauts peuvent également être éliminé par un traitement thermique post élaboration.

Maintenant, nous pouvons utiliser ces corrélations en fonction de la figure 3.1 pour définir un processus de croissance optimisé, qui permet de réaliser la formation de lingots semi-conducteurs avec les propriétés désirés, par un contrôle précis d'un ensemble bien défini de paramètres de croissance.



**Figure 3.1 :** Stratégie d'optimisation.

### 3. Les avancées des travaux initiaux :

Les cristaux se développent beaucoup plus rapidement à partir d'une fusion qu'à partir des techniques en phase vapeur ou en solution [3]. C'est tout simplement parce que la densité du matériau à l'état fondu est comparable à celle du solide, pour la croissance en phase vapeur ou en solution. La densité d'atomes ou de molécules dans la phase mère est beaucoup plus faible, et le taux de croissance dépend de la vitesse à laquelle ils arrivent à la surface du cristal.

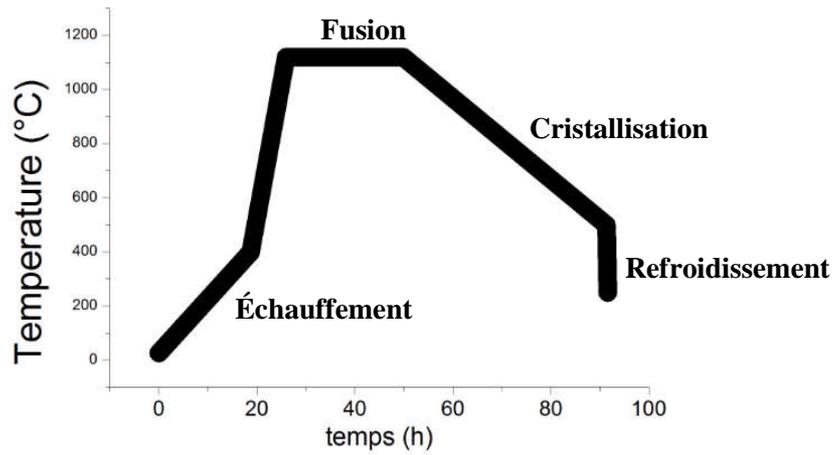
La structure du composé  $\text{CuInGaSe}_2$  (I-III-VI<sub>2</sub>) résulte de la combinaison des atomes des groupes de type métallique qui représentent les cations I et III et les atomes du groupe VI qui représentent les anions. Les composés  $\text{CuGaSe}_2$  et  $\text{CuInSe}_2$  ont respectivement des phases de transitions proches de 1060 °C et de 815 °C, et des températures de fusion proches de 1105°C et de 996 °C. La réalisation de ces matériaux nécessite une étape de cristallisation et une étape de refroidissement, cela implique le passage par une phase de transition, c'est-à-dire, de la phase sphalérite vers la phase chalcopyrite avec un point de transition qui varie selon le

dosage des éléments Ga et In. Les différentes réactions qui se déroulent dans la formation des deux ternaires CIS et CGS existent aussi lors de l'élaboration du quaternaire CIGS [4]. Cependant, la réalisation du CIGS pose beaucoup de difficultés au cours de la croissance, c'est pour cette raison que plusieurs chercheurs ont tenté de trouver des solutions adéquates pour chaque technique utilisée.

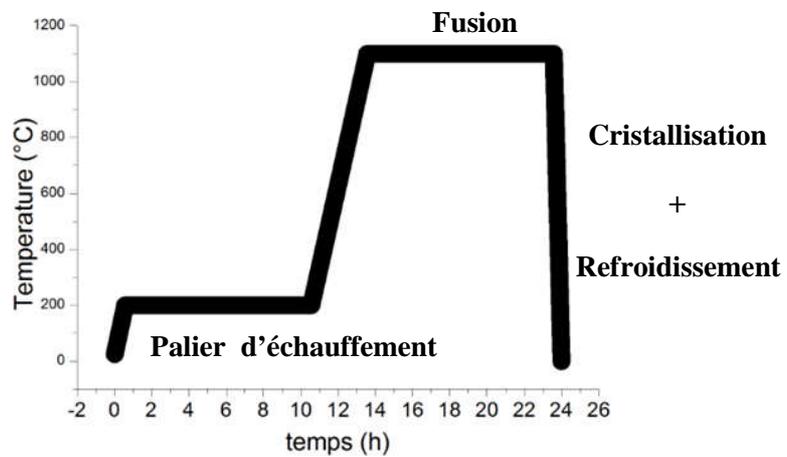
Ainsi, Lam et al. [5] ont utilisé la méthode de Bridgman pour l'élaboration du CIGS suivant une vitesse d'échauffement très lente jusqu'à la température de 400 °C (Figure 3.2 (a)) cela permet d'éviter tout risque de fissuration du tube. Au cours de l'étape de fusion à 1150 °C, un palier de 24 h a été respecté pour permettre aux éléments de se mélanger ; suivi par un refroidissement très long de 15 °C/h jusqu'à la température de 500 °C, afin de permettre une bonne cristallisation. A cette température, la vitesse de refroidissement a été augmentée pour atteindre 30 °C/h, entamant ainsi l'étape de refroidissement jusqu'à la température de 250 °C où le four a été éteint.

Ahmed [6] a utilisé la méthode de fusion directe sous vide FD ( direct vacuum fusion) pour l'élaboration des échantillons CIGS. Il a intégré un nouveau palier à 200 °C de 10 h (Figure 3.2 (b)) pour éviter la fissuration du tube au niveau de l'étape d'échauffement, remplaçant ainsi l'utilisation d'une vitesse de montée ou d'échauffement trop lente comparée à celle de Lam et al. [5]. Par la suite, la température de 1100 °C a été atteinte suite à un échauffement de 5 °C/min, où un palier de 10h a été instauré, suivi d'un refroidissement très rapide en mettant le four hors tension.

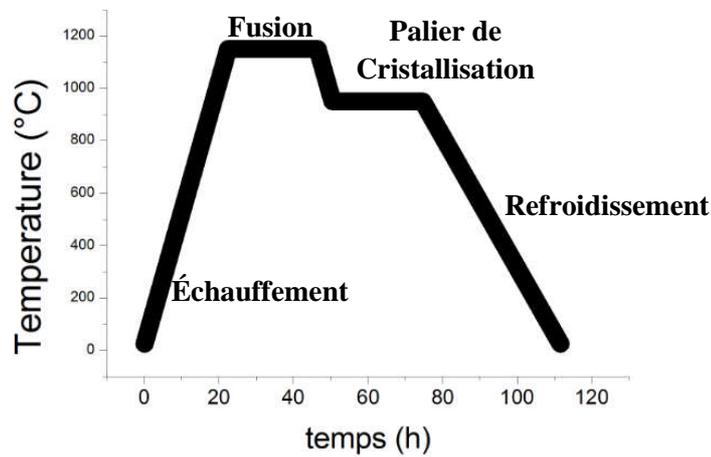
Yoshino et al. [7] ont rapporté l'utilisation de la méthode NF (Normal Freezing method) suivant le cycle thermique de la figure 3.2 (c). Dans ce cycle, on remarque l'apparition d'un palier de 24 h à 950°C. Ce palier vient remplacer une phase de la cristallisation graduée de 15°C/h de Lam et al. [5], instaurée pour la fixation de la phase chalcopyrite, suivi d'un refroidissement de 25 °C/h jusqu'à la température ambiante.



(a)



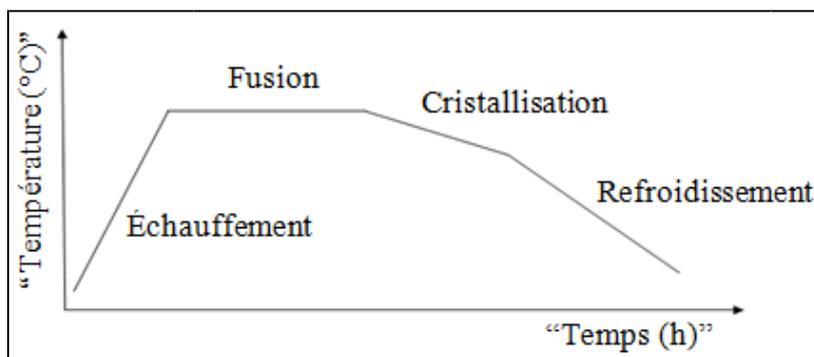
(b)



(c)

**Figure 3.2** : Représentation des trois cycles utiliser par : a) Lam et al. [5], b) Ahmed [6], c) Yoshino et al. [7].

Les différentes techniques utilisées précédemment s'accordent sur le suivi d'un schéma qui passe par quatre étapes nécessaires à l'optimisation : échauffement, fusion, cristallisation et refroidissement. Ces étapes sont regroupées dans la figure 3.3. Cette comparaison des différentes techniques nous sera très utile par la suite dans le déroulement des étapes d'élaboration.



**Figure 3.3** : Schéma théorique du cycle de température en fonction du temps.

#### 4. Procédé d'élaboration des lingots CIGS :

##### 4.1. Étapes de préparations des éléments de départ:

##### 4.1.1. Les Propriétés :

La préparation du composé  $\text{CuInGaSe}_2$  nécessite l'utilisation de quatre éléments : Cuivre, Indium, Gallium et Sélénium de nature physique et chimiques bien définies. Les propriétés des éléments utilisés dans nos expériences sont données dans le tableau 3.1.

**Tableau 3.1** : Propriétés physiques du Cuivre, Gallium, Indium et Sélénium.

Eléments	Classification <sup>a</sup>	Masse atomique molaire M [g. mol <sup>-1</sup> ]	Pureté	Température de fusion en [°C]
Cu	I b	63.55	99,999	<b>1083</b>
Ga	III a	69.72	99,999	<b>30</b>
In	III a	114.82	99,999	<b>156</b>
Se	VI a	78.92	99,999	<b>217</b>

<sup>a</sup> : Classification selon le tableau périodique des éléments.

#### 4.1.2. Pesée et préparation stœchiométrique des mixtures :

Les éléments de départ ont été pesés en proportion stœchiométrique [6]. La sélection de la proportion  $x$  dans la préparation du composé  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  est très importante, car elle va jouer un rôle clé dans les propriétés structurales, optiques et électriques du composé élaboré [8]. La qualité de ces propriétés sera un critère nécessaire pour atteindre par la suite des composés CIGS, aptes à l'utilisation dans la fabrication des cellules solaires en couches minces de hauts rendements.

Dans notre travail, des lingots de  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGS) avec une proportion  $x = 0.2$  et  $0.5$  ont été sélectionnées délibérément en se basant sur les résultats existant dans la littérature [9-12], pour être élaborés.

La composition moléculaire des éléments de base est :

Pour les lingots  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  :

Se (50%), Cu (25%), Ga (12,5%), In (12,5%).

Pour les lingots  $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$  :

Se (50%), Cu (25%), Ga (5%), In (20%).

On a fixé la masse du gallium comme référence, car le gallium est un élément difficile à manipuler et à peser. Le gallium a une température de fusion ne dépassant pas la température ambiante, des précautions ont été donc prises lors de la manipulation de celui-ci, la température de la chambre où les mesures ont été faites ne dépasse pas les  $18\text{ }^\circ\text{C}$ . Aussi, le conteneur du gallium et les tubes de quartz destinés à recevoir le mélange devaient être maintenus à la température de  $18\text{ }^\circ\text{C}$ . Le non-respect de cette condition, engendre une fusion partielle du gallium et l'adhésion de ce dernier sur les parois du conteneur, rendant très difficile son extraction et sur les parois internes des tubes (Figure 3.4) ce qui peut fausser toutes les étapes de mesures pré-établies.

Enfin, les pesées ont été réalisées avec une balance électronique d'une grande précision (Figure 3.5). Le calcul de la masse des autres éléments se fait selon les relations suivantes [13] :

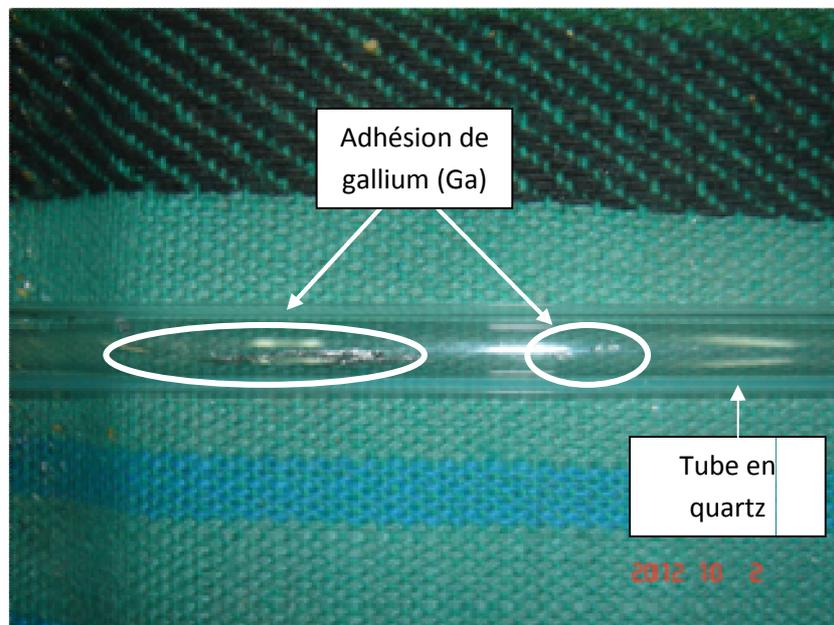
$$m_{Ga} = x(\text{grammes})$$

$$m_{\text{Se}} = \frac{x}{M_{\text{Ga}}} 4M_{\text{Se}} \quad (3.1)$$

$$m_{\text{Cu}} = \frac{x}{M_{\text{Ga}}} 2M_{\text{Cu}} \quad (3.2)$$

$$m_{\text{In}} = \frac{x}{M_{\text{Ga}}} M_{\text{In}} \quad (3.3)$$

Où  $M_{\text{Se}}$ ,  $M_{\text{Cu}}$ ,  $M_{\text{In}}$ ,  $M_{\text{Ga}}$  sont respectivement les masses atomiques du sélénium, cuivre, indium et gallium.



**Figure 3.4:** Exemple d'adhésion de solidification du gallium sur les parois internes des tubes.



**Figure 3.5:** Balance électronique.

Les exemples de résultats des mesures sont regroupés dans le tableau 3.2 :

**Tableau 3.2 :** Exemples Résultats de la pesée des éléments pour les lingots.

Échantillon	Masses théoriques [g]				Pesées expérimentales [g]			
	$m_{\text{Ga}}$	$m_{\text{Se}}$	$m_{\text{Cu}}$	$m_{\text{In}}$	$m_{\text{Ga}}$	$m_{\text{Se}}$	$m_{\text{Cu}}$	$m_{\text{In}}$
$\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$	0.3604	4.011252	1.643424	2.3750	0.3604	4.0899	1.6409	2.3957
$\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$	0.8034	3.6394	1.462188	1.32561	0.8034	3.6451	1.4638	1.334

#### 4.2. Préparation des tubes en quartz :

Avant de charger les mélanges stœchiométriques, mesurés précédemment, dans leurs tubes en quartz respectifs. Ces derniers doivent subir au préalable un nettoyage chimique. Chaque tube a été nettoyé par un mélange d'acide hydrofluoridrique (HF), d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) et de l'eau désionisée ( $\text{H}_2\text{O}$ ) avec des proportions 2, 3, 5 ; puis un étuvage dans un four (Figure 3.6) à  $80^\circ\text{C}$  pendant 2 h pour éliminer les résidus [14, 15].



**Figure 3.6 :** Four utilisé pour le séchage des tubes.

La dernière étape consiste aux chargements des tubes par les mélanges des éléments pré-pesés et scellés rapidement par une torche  $\text{H}_2/\text{O}_2$  sous un vide de  $10^{-6}$  torr (Figure 3.7 ).



(a)



(b)

**Figure 3.7 :** (a) Scellement du tube chargé par une torche  $\text{H}_2/\text{O}_2$  sous vide. (b) Exemple de tube ou ampoule scellée.

#### 4.3. Préparation du four d'élaboration :

La technique que nous avons utilisée pour la réalisation des échantillons de  $\text{CuInGaSe}_2$  (CIGS), est inspirée des méthodes de Bridgman, NF et fusion directe, dont nous avons essayé de combiner les avantages.

a) La méthode de Bridgman se caractérise par les points suivants :

- Très utilisée dans l'industrie pour la production des SC
- Obtention directe d'un cristal de forme ronde utile au cours de la découpe des wafers, exemple du silicium.
- La forme spéciale de l'extrémité du tube permet de donner un meilleur résultat des échantillons.
- Une vitesse de croissance très lente.

b) La méthode NF présente les points suivants:

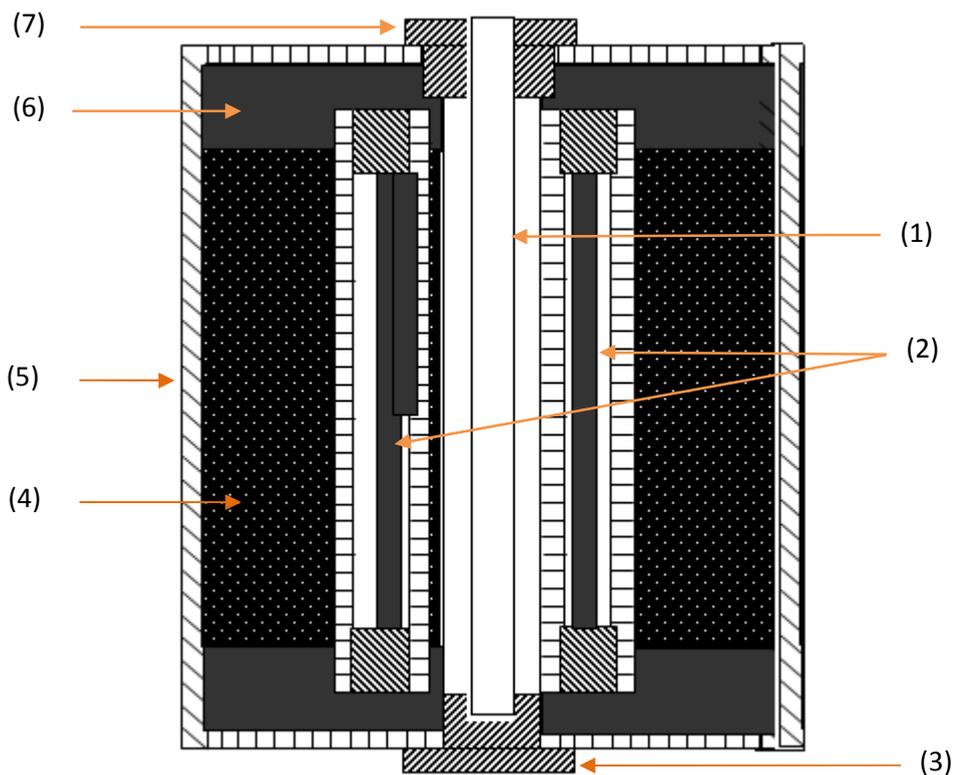
- Quand le tube (ou l'ampoule) chargé des éléments est fixe, le profil de température peut-être contrôlée de manière plus précise que dans la technique de Bridgman.

- Obtention directe d'un cristal de forme de demi-cercle ou en cube, selon la forme du creuset.
- Il n'y a pas de partie mécanique en vibration, le tube ou l'ampoule est fixe, évitant le risque de fissure ou d'explosion de l'ampoule dans le four ; cependant le contrôle du cycle de température du four est crucial, vu que l'ampoule sera fixée tout au long de l'élaboration.

c) La méthode de fusion directe :

Cette technique est très proche à la méthode NF mais utilise un cycle très court de croissance par rapport aux deux premières techniques.

Le four de type Vecstar utilisé pour l'élaboration des lingots CIGS est montré par la figure 3.8. Le four a subi plusieurs modifications et a été adapté successivement pour l'élaboration des lingots de CGS [16,17] et de silicium [18, 19] par d'autres chercheurs du laboratoire.



**Figure 3.8 :** Représentation schématique du four [16].

Le four schématisé par la figure 3.8 comprend les éléments suivants :

- (1) : Tube en quartz.
- (2) : Eléments chauffants.

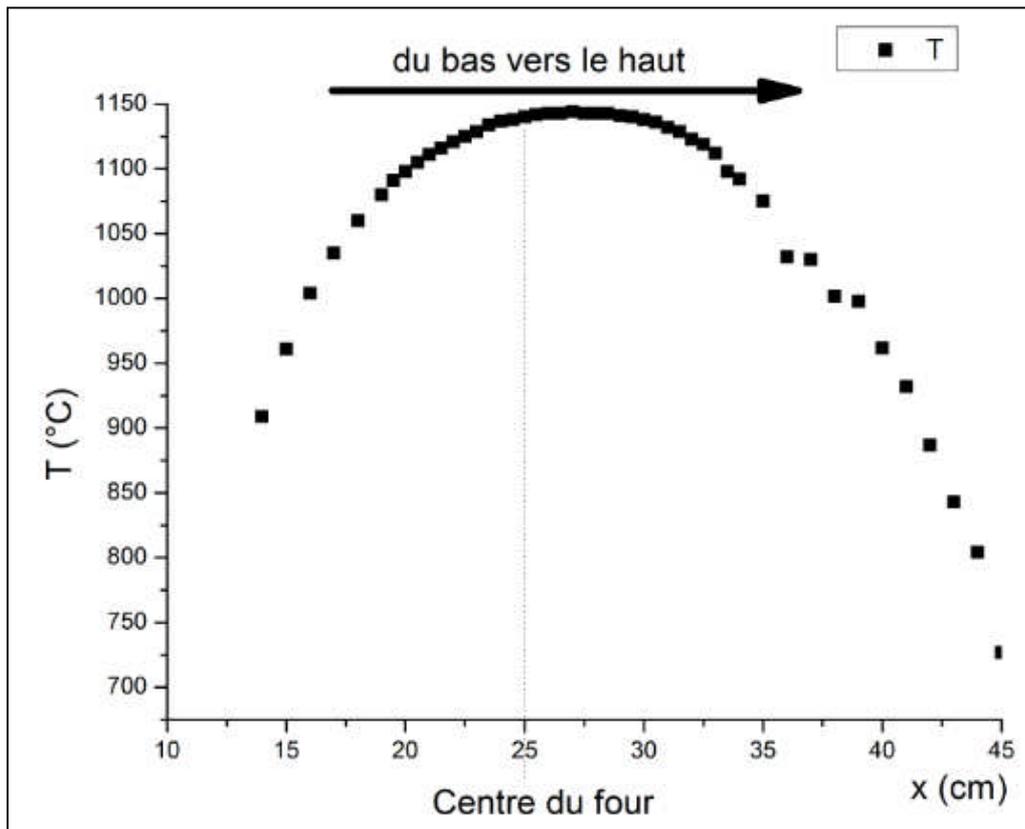
- (3) : Disque isolant
- (4) : Isolant.
- (5) : Cadre en fente.
- (6) : Ciment réflecteur de chaleur.
- (7) : Élément isolant.

#### 4.3.1. L'étalonnage du four :

L'étalonnage du four a deux avantages : le premier est de vérifier l'écart entre la température affichée par le thermocouple et celle du four. Le deuxième point est la délimitation de la zone la plus stable, donc la plus propice au placement du tube. Des mesures de la variation de la température en fonction de la distance  $x$ , qui représente la longueur du four, ont été faites. La figure 3.9 montre le montage utilisé pour la prise de mesure. Les résultats de l'étalonnage sont représentés sur la figure 3.10. On remarque que la température reste fixe dans la zone centrale du four, ceci a été précédemment démontré par N. Djedid [16].



**Figure 3.9** : Montage utilisé pour la prise de mesure et l'étalonnage du four.



**Figure 3.10 :** Profil de la température en fonction de la distance  $x$ .

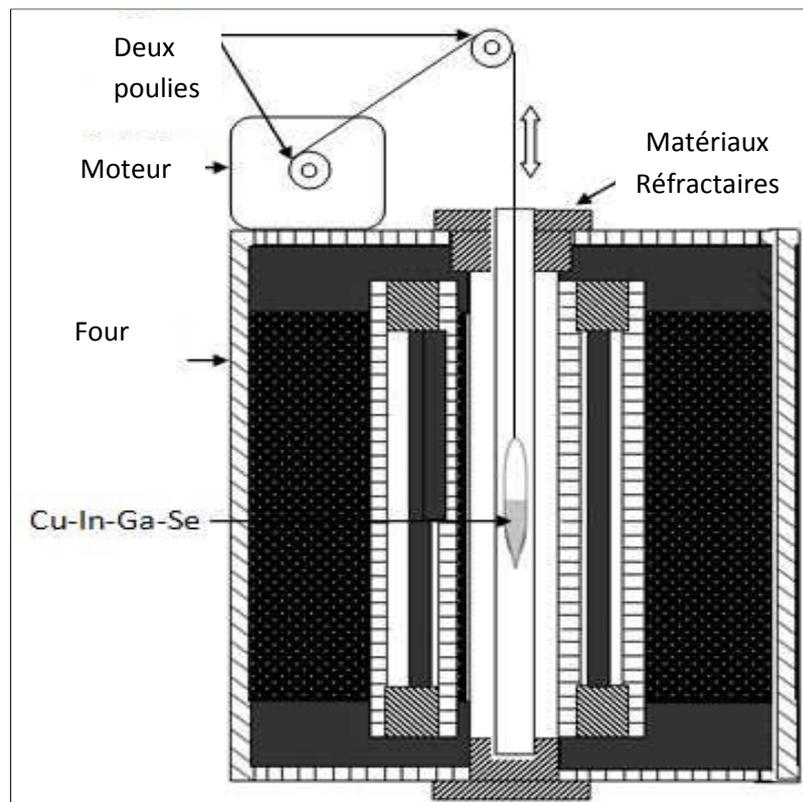
### 5. Mise en place du cycle de croissance du CIGS :

Plusieurs étapes d'optimisations doivent être franchies afin d'aboutir à un résultat qui satisfait les conditions exigées par l'élaboration des lingots CIGS, destinés à l'industrie des cellules solaires. Nous avons apporté des modifications dans les paramètres d'élaboration, afin qu'ils s'adaptent parfaitement aux différents processus, qui se déroulent au cours de la croissance. Le but de ce travail est la recherche d'un équilibre entre un temps d'élaboration le plus court possible avec un résultat d'échantillons acceptables et adaptés par la suite à différentes caractérisations. Pour cela, nous avons combiné entre les trois techniques BR, NF et FD.

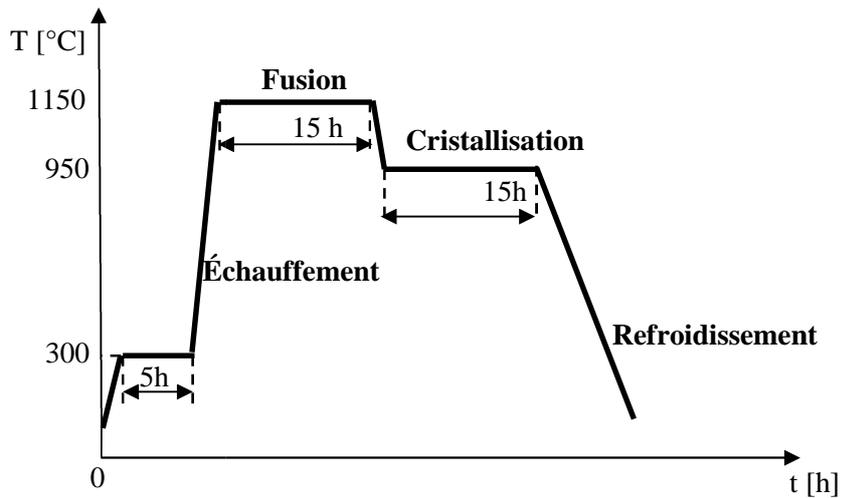
Ahmed [6] et Yoshino et al. [7] ont intégré successivement deux nouveaux paliers en plus du palier de fusion qui sont les paliers d'échauffement dans le cas d'Ahmed [6] et de cristallisation pour Yoshino et al. [7]. Ceci a été pris en considération lors de la réalisation de notre cycle de croissance. On a utilisé un cycle avec des températures d'échauffement et de refroidissement élevées et des paliers de températures de fusion et de cristallisation courts, proches de ceux utilisés par Ahmed [6].

Le four a été positionné verticalement (figure 3.11). Ainsi, l'apesanteur permettra d'augmenter l'homogénéité des échantillons obtenus et de réduire la formation des fissurations au cours de la croissance [20]. Le cycle adopté est le suivant :

Après l'étalonnage de la température du four, on place le tube dans ce dernier (Figure 3.11). Le programme de chaleur (Figure 3.12) est ajusté en fonction de la configuration suivante: On fixe la vitesse d'échauffement à  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  de l'ambiante jusqu'à la température de  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , où un premier palier est instauré pendant 5 heures. Puis, une seconde étape de chauffage à une vitesse de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  est poursuivie jusqu'à la température de  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ . Cette température a été fixée à 15 h. Puis, on procède à l'étape de cristallisation en diminuant la température à une vitesse de  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , où elle est maintenue pendant 15 h. Enfin, nous terminons le cycle par une étape de refroidissement à raison de  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à la température ambiante.



**Figure 3.11** : Schéma représentant le montage utilisé pour la croissance.



**Figure 3.12** : Schéma du premier cycle de température en fonction du temps.

### 5.1. Résultats du 1<sup>er</sup> cycle et discussion :

L'extraction des lingots des tubes n'a montré aucune adhérence entre les échantillons et la paroi interne des tubes (Figure 3.13). Cela confirme que les tubes ne sont pas fissurés, et par conséquent, il n'y a pas eu d'infiltration d'oxygène dans ces derniers lors de l'élaboration. Shukri et al. [21] ont montré que l'infiltration d'oxygène est la cause de l'adhérence des échantillons avec le mur intérieur du tube. Toutefois, les lingots obtenus contiennent plusieurs porosités (Figure 3.14). Ceci est un indicateur que le temps donné aux réactions entre les éléments n'est pas adapté et non suffisant pour que le mélange soit compact.



**Figure 3.13** : Photo de tube après extraction du four.

Suite à la découpe des lingots CIGS élaborés, avec une scie diamantée pour obtenir des wafers. Ces derniers ont été jugées de mauvaise qualité, à cause de l'existence de nombreuses fissures. Cela est en accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs [22], qui ont également remarqué une augmentation du nombre de fissures sur les lingots quaternaires élaborés en utilisant un procédé de croissance des lingots ternaires. Aussi, Cheung [23] a trouvé que la densité de fissures proches de la dernière zone de cristallisation a été sensiblement inférieure à celle du milieu. Cela n'a pas été trouvé dans nos résultats.



**Figure 3.14:** Echantillon  $\text{CuInGaSe}_2$  élaboré en utilisant le 1<sup>er</sup> cycle de croissance.

En outre, il a été observé un dépôt rouge sur les parois intérieures de la partie supérieure de certains tubes (Figure 3.15). Champness et al. [24] ont interprétés ces dépôts rouges comme des résidus de sélénium. Nous avons tenté d'analyser par rayons X cette poudre rouge, le résultat est présenté dans la partie qui suit.



**Figure 3.15 :** Photo représentant le dépôt rouge sur les parois intérieures supérieures du tube.

## 5.2. Caractérisation structurale par diffraction de rayon X (XRD) :

### 5.2.1. Principe Diffraction des rayons X (XRD):

En 1895, W. Röntgen [25] à utilisé les rayons X dans le domaine de la radiographie. Mais c'est à Max Von Laue [26], que revient la découverte du phénomène de diffraction des rayons X. Par la suite, W.H.Bragg et W.L.Bragg [26] ont pu déterminer la structure cristalline par cette méthode. Dès lors, la diffraction des rayons X s'est positionnée comme technique incontournable, pour la détermination des phases, pour tout chercheur élaborant des échantillons de différentes natures : massif, poudre, couche minces...etc.

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive, pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré sur la figure 3.16.

L'identification des phases cristallines par diffraction de rayons X est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux, qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal, et sont décrites par des longueurs correspondantes aux distances entre les plans d'empilement. Cette distance entre les plans est nommée distance réticulaire ou  $d_{hkl}$  (Figure 3.16). Les indices hkl désignent la direction considérée dans le cristal.

Selon la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

Pour une certaine valeur de  $d_{hkl}$ , et un rayonnement X incident monochromatique, des intensités diffractées ne peuvent être observées que sous des angles  $2\theta_{hkl}$  bien définis, qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident (Figure 3.17).

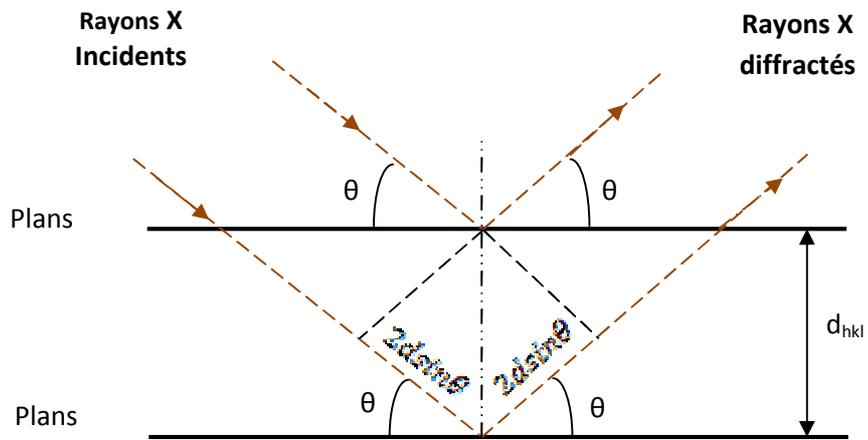


Figure 3.16 : Distance entre les plans réticulaires ( $d_{hkl}$ ).

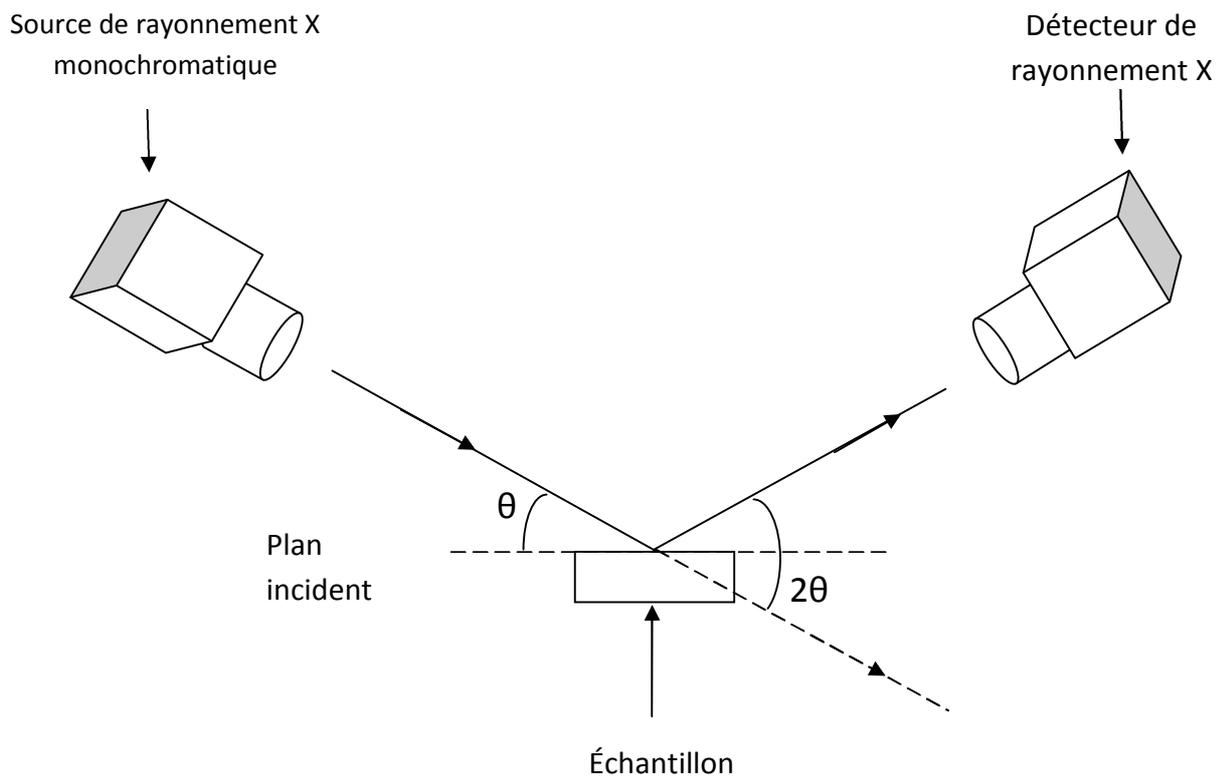


Figure 3.17 : Schéma décrivant le principe de la diffraction des rayons X.

L'identification des phases présentes dans un échantillon se fait par comparaison de son spectre avec des spectres de phases connues. Afin de pouvoir comparer des spectres obtenus à partir de différentes radiations ( $\lambda$ ), on utilise, au lieu des angles  $2\theta_{hkl}$ , les valeurs  $d_{hkl}$ , qui sont une propriété caractéristique du cristal. La procédure d'identification des phases se présente donc comme suit:

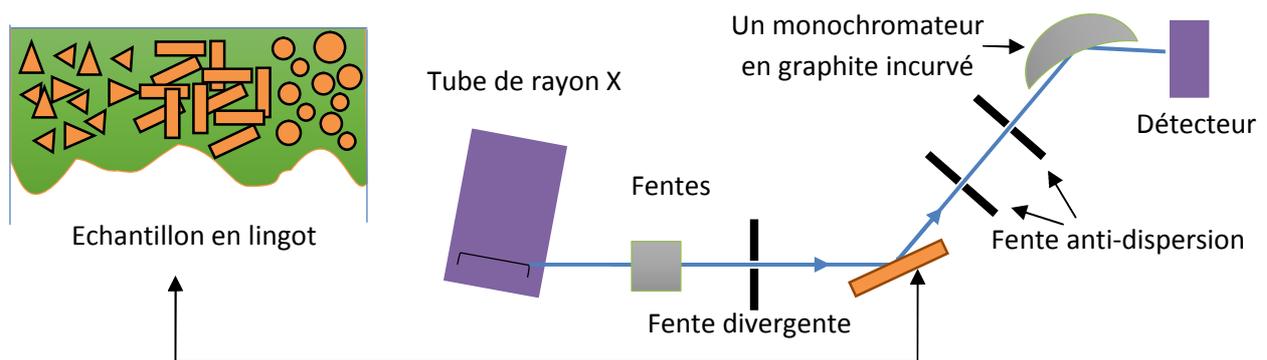
- Mesure des angles  $\theta_{hkl}$  sous lesquels des intensités diffractées sont observées.
- Calcul des valeurs de  $d_{hkl}$  correspondantes, d'après la loi de Bragg.
- Comparaison des valeurs de  $d_{hkl}$  obtenues avec celles des substances connues.
- Comparaison des intensités relatives des pics dans les spectres donnés avec celles des substances connues.

### 5.2.2. Le dispositif expérimental :

Le diffractomètre utilisé dans le cadre de ce travail est de type Philips X'PERT MPD (Multi Purpose Diffractometer) du laboratoire des Minéraux et Matériaux Composites (LMMC) de l'université de Boumerdes.

### 5.2.3. Quelques spécifications du diffractomètre :

La source de rayons X est une anode de cuivre ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ ) alimentée par un générateur de tension. Mode de l'opération : Vertical et horizontal. Un détecteur permet de recueillir les rayons diffractés par l'échantillon suivant un cercle appelé cercle goniométrique. La source est fixe, mais l'échantillon et le détecteur se déplacent aux vitesses angulaires respectives. Le détecteur peut réaliser un angle  $2\theta$  de  $\approx 0^\circ$  à  $136^\circ$ . Pour nos échantillons, les diffractogrammes ont été enregistrés entre  $15^\circ$  à  $95^\circ$  pour les lingots et de  $15^\circ$  à  $30^\circ$  pour les couches minces. L'indexation des spectres de diffraction des rayons X se fait par comparaison des différentes phases sur la base des fiches JCPDS. La figure 3.18 représente les configurations du diffractomètre Philips X'pert pour la caractérisation des lingots ainsi que les couches minces.



**Figure 3.18 :** Configurations du diffractomètre pour les caractérisations des lingots.

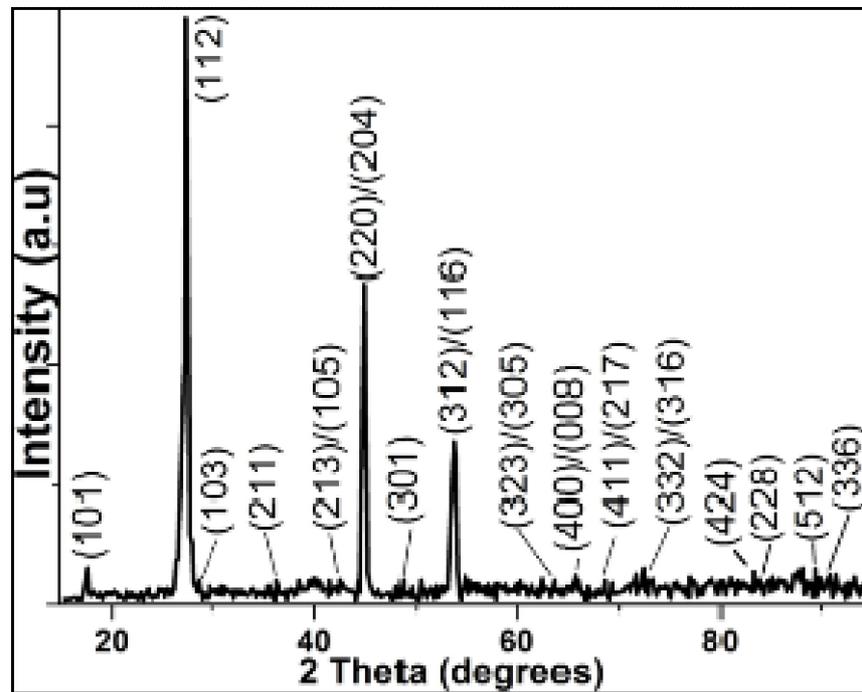
#### 5.2.4. Mesures et résultats de l'analyse par rayons X :

Les composés I-III-VI<sub>2</sub> tels que  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$  et le  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  ont deux types de solutions solides, présentent pratiquement soit une structure : tétragonale, c'est-à-dire, de nature ou type chalcopyrite (ou cubique) (blende de zinc) ou bien d'une structure de type sphalérite. Dans la structure de type chalcopyrite (quadratique), les plans : (112), (204, 220), et (116, 312) sont les pics d'intensité premiers dans lesquels (112) est l'orientation préférentielle. La présence du plan (112) est un indicateur du potentiel des échantillons a donné des couches absorbantes de bonne qualité [27]. L'intensité des pics dépend principalement des recettes de croissance telle que la température et la composition des éléments [6]. D'autre part, les pics de faible intensité comme : (101), (103), (211), (213), (105) et (301) [28] sont les pics caractéristiques qui nous permettent de confirmer la structure chalcopyrite. Cependant, dans certains cas, il est difficile de distinguer ces pics à cause des signaux (bruits) du système de diffraction des rayons X (XRD) en particulier dans les films minces [6].

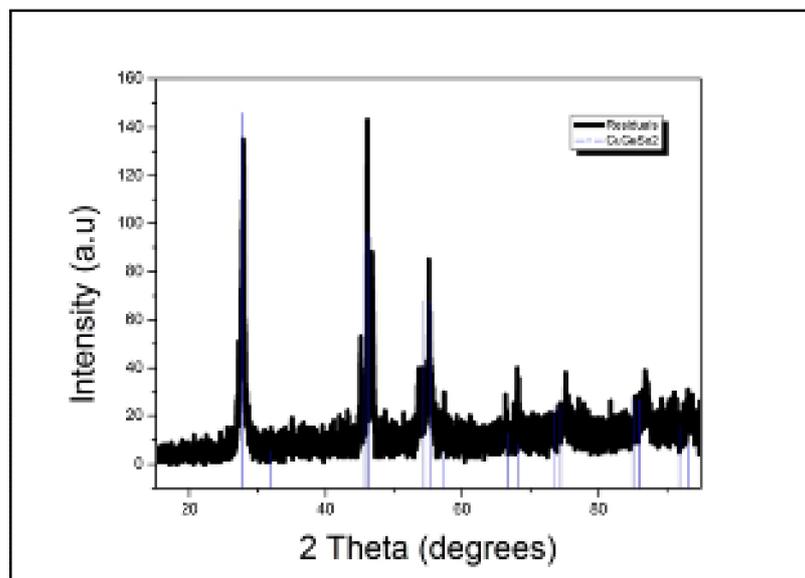
La caractérisation par rayons X est effectuée sur une partie des échantillons découpés puis broyer pour être transformés en poudres. Les résultats de la diffraction des rayons X (XRD) montrent (Figure 3.19) que nos échantillons ont une structure chalcopyrite, en les comparant respectivement aux fichiers : Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) [29].

La poudre rouge a été caractérisée par rayons X, et a montré (Figure 3.20) que le comportement de celle-ci est le même que la référence du ternaire  $\text{CuGaSe}_2$  (JCPDS -34-

0814). Ce dépôt rouge peut être expliqué par un temps trop court donné aux éléments pour bien se mélanger au cours de la croissance.



**Figure 3.19** : Diagramme de diffraction de rayons X d'échantillon  $\text{CuInGaSe}_2$  élaboré par le 1<sup>er</sup> cycle.



**Figure 3.20** : Diagramme de diffraction de rayons X de la poudre rouge.

Les résultats de rayons x des échantillons obtenus démontrent que le 1<sup>er</sup> cycle mis au point permet d'obtenir des échantillons chalcopyrites. Cependant, la porosité (Figure 3.14) et la non-homogénéité, rendent les échantillons très fragiles, non apte à certaines caractérisations ex : la caractérisation électrique. Ces résultats coïncident avec les travaux d'Ahmed [6], qui a réalisé un deuxième cycle de fusion sur les échantillons, afin d'obtenir des résultats adaptés aux analyses auxquels ont été destinés ces échantillons.

Aussi, l'apparition de couches ou résidus dans certains tubes, met en question l'utilisation du 1<sup>er</sup> cycle. Par conséquent, une tentative d'amélioration de la croissance des cristaux a été effectuée.

## 6. Deuxième cycle de croissance :

Pour la réalisation du nouveau cycle de croissance, nous allons étudier les quatre étapes (échauffement, fusion, cristallisation et refroidissement) séparément.

### 6.1. Etape d'échauffement :

Les semi-conducteurs  $\text{CuInGaSe}_2$  se composent de quatre éléments avec des températures de fusion et d'évaporation différentes, ce qui complique son élaboration. Nous devons déterminer les réactions chimiques et transitions de phases qui se produisent au cours d'un processus d'échauffement.

Plusieurs recherches utilisant des systèmes de caractérisation de phase par DTA, ont été utilisées pour l'étude des composés chalcopyrites. Matsushita et al. [4] ont étudié les deux ternaires  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  par analyse DTA et les a combiné afin de réaliser un diagramme de phase, qui permet de déterminer les limites de chacune des phases en fonction de la température du composé  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  et de la composition  $x$  (Figure 3.21).

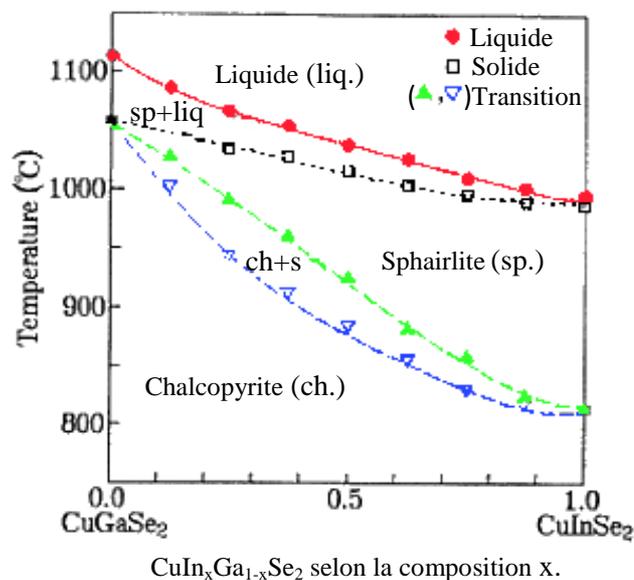


Figure 3.21: Diagramme de phase du  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ .

Baek et al. [30] ont étudié, grâce à la même technique d'analyse que Matsushita et al. [4] le mélange  $\text{Cu}+\text{In}+\text{Ga}+\text{Se}_2$ , au cours du processus de croissance. Les différentes réactions listées ci-dessous peuvent se produire au cours de l'étape d'échauffements du mélange:

Les analyses DTA montrent que:

- à  $\sim 250$  °C : la formation des phases  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{InSe}$  et  $\text{GaSe}$ .
- à  $\sim 350$  °C : la formation de la phase  $\text{CuInSe}_2$  par la réaction du binaire  $\text{CuSe}$  et  $\text{InSe}$ .
- à  $\sim 725$  °C : une coexistence des phases  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{CuInSe}_2$  et le  $\text{CuInGaSe}_2$ .
- à  $\sim 1025$  °C : la phase  $\text{CuInGaSe}_2$  prédomine le reste des phases.
- à  $\sim 1200$  °C : la phase  $\text{CuSe}$  se transforme complètement en  $\text{CuInGaSe}_2$ .

Nous avons décidé de garder le palier à 300 °C pendant 5 h, vu que nous n'avons pas noté de fissuration ou explosion du tube lié aux réactions entre les éléments à ce stade. Cependant, la vitesse d'échauffement a été revue à la baisse, vu le nombre de phases qui se forme au cours de l'échauffement capital à la réalisation de la phase chalcopirite [30]. La vitesse est abaissée de 2 et 5 °C/min à 1°C/min (Figure 3.22), afin de donner le temps nécessaire pour la formation des phases citées précédemment.

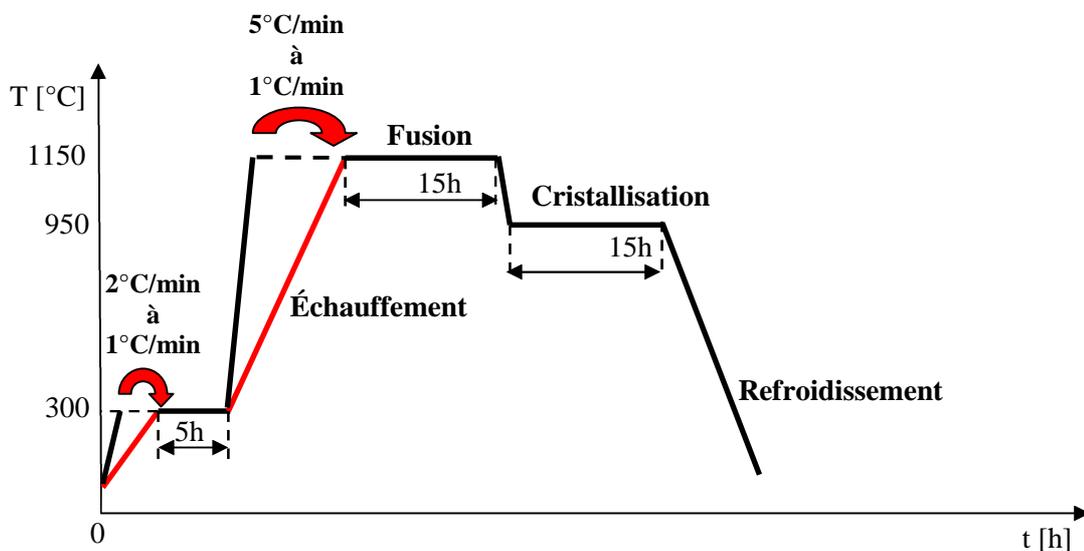


Figure 3.22 : Modification du schéma du cycle ( $T=f(t)$ ) : Partie échauffement.

## 6.2. Étape de fusion :

La durée du palier de fusion de 15 h à 1150 °C est trop courte, pour que tous les éléments ne puissent se mélanger. Pour remédier à cela, une optimisation du temps a été faite jusqu'à la bonne durée de fusion 24 h à 1150 °C (Figure 3.23). A ce stade, et afin de garantir une homogénéité du résultat final, le tube a été plusieurs fois agité manuellement.

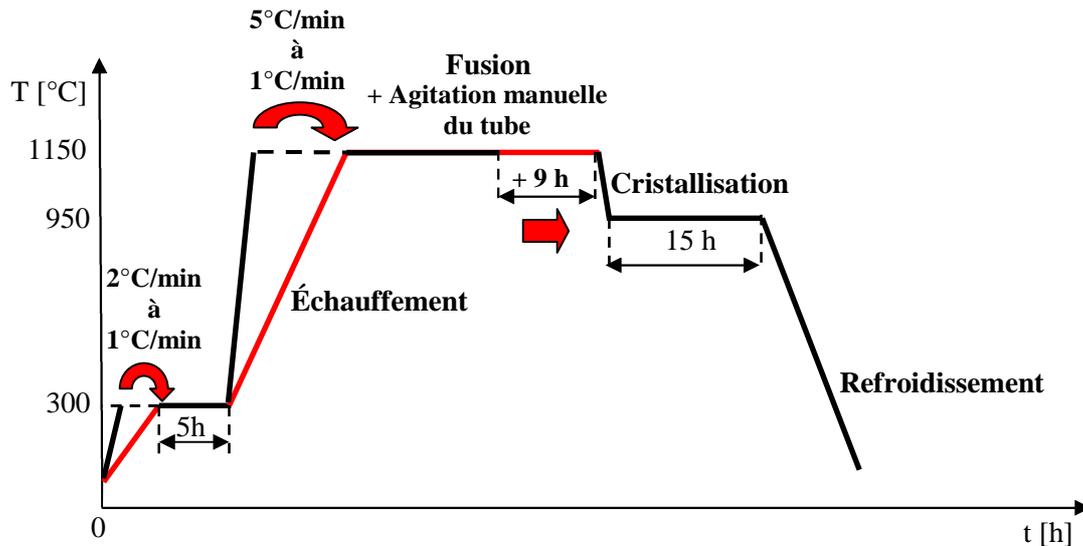


Figure 3.23 : Modification du schéma du cycle ( $T=f(t)$ ) : Partie fusion.

### 6.3. Etape de cristallisation :

L'étape de cristallisation va fixer et déterminer la phase de l'échantillon élaboré. La phase chalcopyrite se forme dans la région de températures proche de 950 °C. La formation du ternaire  $\text{CuGaSe}_2$  (résidus rouges) sur certains tubes et la fragilité des échantillons obtenus prouvent que le mélange se cristallise trop rapidement. Nous avons remédié à ce problème en augmentant la durée du palier passant de 15 h à 24 h (Figure 3.24).

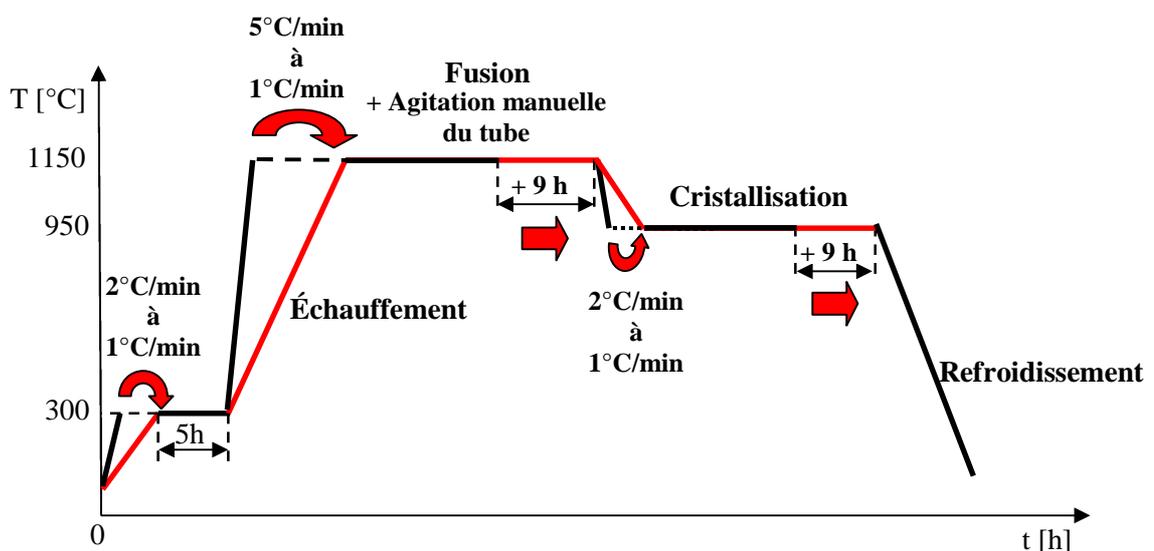


Figure 3.24 : Modification du schéma du cycle ( $T=f(t)$ ) : Partie cristallisation.

#### 6.4. Etape de refroidissement :

Le refroidissement peut être réalisé en appliquant une grande vitesse de descente, mais cela engendre des fissures sur le résultat final. Cela doit être évité, car les échantillons sont destinés en premières étapes aux caractérisations. Nous avons réduit la vitesse de refroidissement de  $5\text{ }^\circ\text{C}$  à  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  (Figure 3.25).

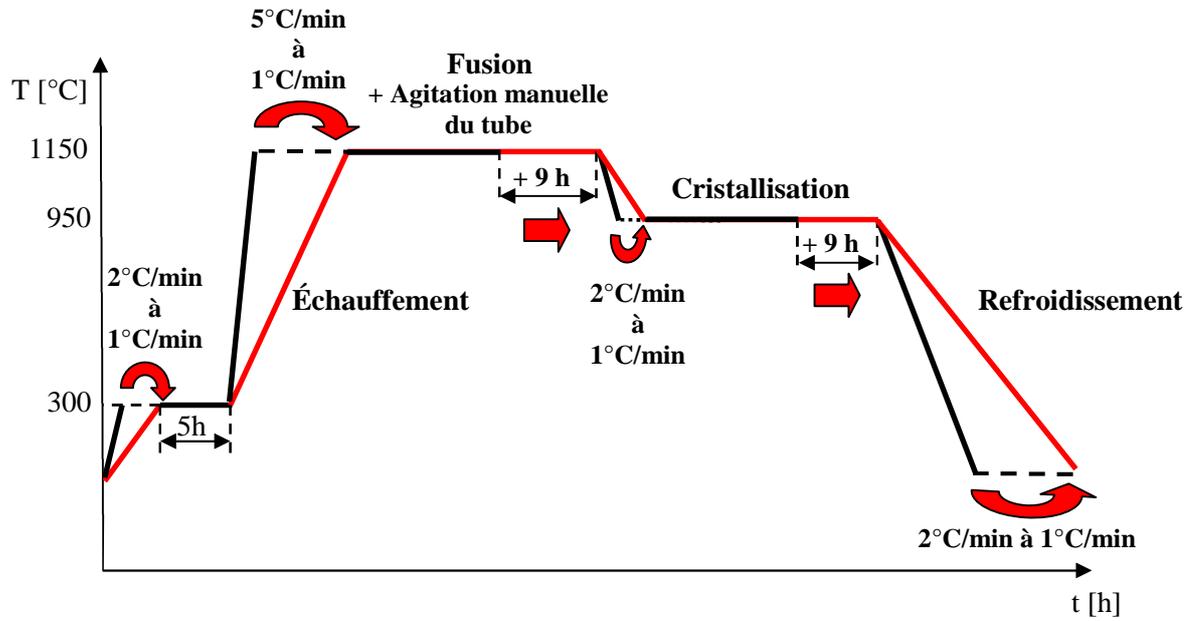
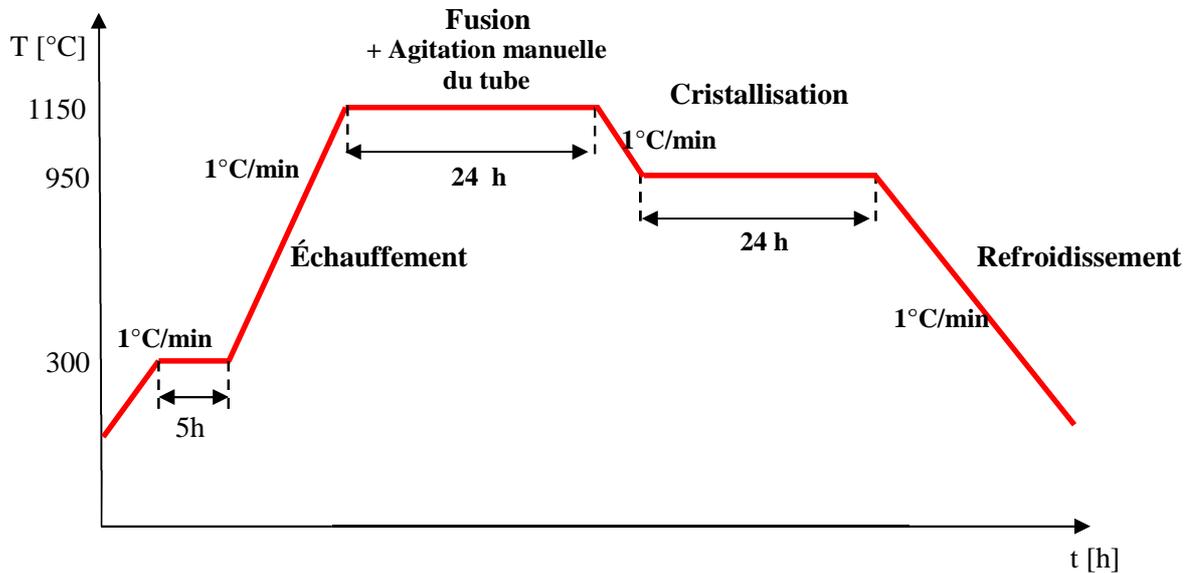


Figure 3.25 : Modification du schéma du cycle ( $T=f(t)$ ) : Partie refroidissement.

#### 6.5. Récapitulatif :

Le résultat du cycle d'élaboration final mis en place (Figure 3.26) est le suivant : au début, une vitesse d'échauffement de  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  doit être suivie jusqu'à la température de  $300\text{ }^\circ\text{C}$  où on entame un palier de  $5\text{ h}$  à  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Ce palier permet d'éviter l'explosion du tube, qui pourrait être provoqué par la pression créée par la réaction de formation des phases secondaires. Ensuite, on poursuit l'étape d'échauffement à la vitesse de  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à la température de  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ . A cette température, un palier de  $24\text{ h}$  a été instauré, pour permettre aux éléments de bien se mélanger au cours de la phase liquide, à ce stade, et afin de garantir une homogénéité des échantillons élaborés, l'ampoule a été agitée manuellement plusieurs fois. Une température plus faible ou une durée plus courte, risque de donner des échantillons non homogènes. Au cours de l'étape de cristallisation, on commence par un refroidissement à une vitesse de  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , où on entame un palier de  $24\text{ h}$ . Ce palier permet la stabilisation et la formation de la phase voulue, et d'éviter une cristallisation trop rapide, qui

risque de créer des phases secondaires indésirables. Enfin, une vitesse de refroidissement de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à la température ambiante vient clore le cycle.



**Figure 3.26 :** Schéma du cycle de température en fonction du temps optimisé.

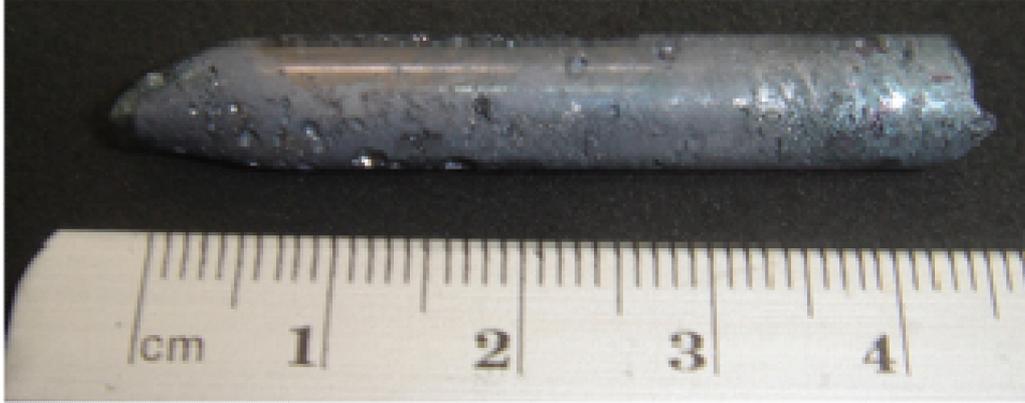
## 7. Résultats et discussions :

Aucune trace de résidu rouge n'a été détectée sur les parois des tubes obtenus (Figure 3.27). Les échantillons élaborés dans ces conditions sont homogènes et compacts avec une très faible concentration de pores (Figure 3.28). Ils sont comparables à d'autres composés CIGS élaborés par des méthodes similaires [31]. Les échantillons sont plus résistants que les échantillons élaborés en utilisant le premier cycle.



**Figure 3.27 :** Photo de tube après extraction du four élaboré suivant le cycle optimisé.

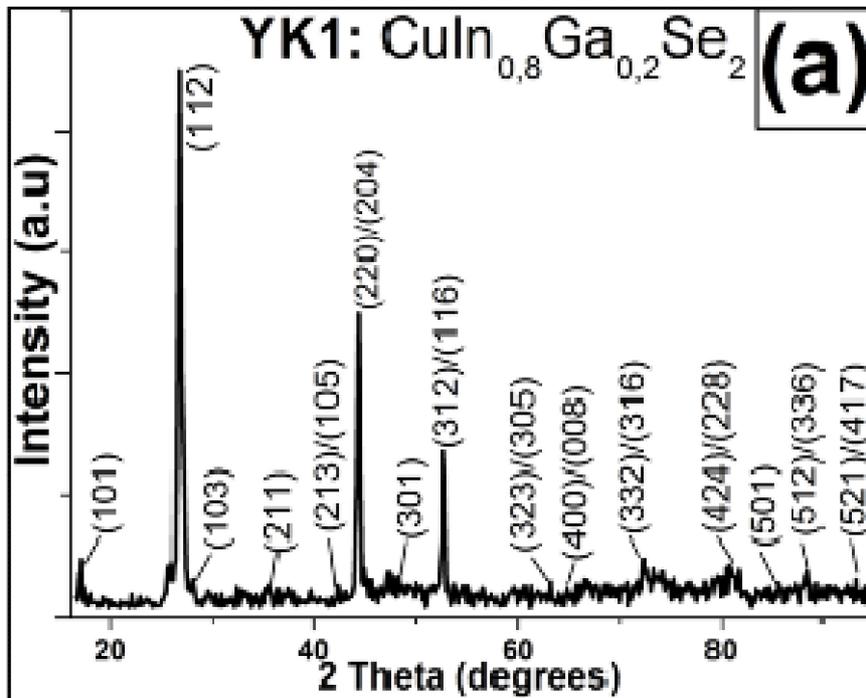
La couleur grise claire des échantillons obtenus (Figure 3.28) est un indicateur de la nature chalcopyrite [31].



**Figure 3.28 :** Echantillon  $\text{CuInGaSe}_2$  élaborée par le cycle optimisé.

### 7.1. Caractérisation structurale par diffraction de rayons X :

Le diagramme de diffraction aux rayons X, des lingots  $\text{CuInGaSe}_2$  élaborés par le cycle optimisé, est présenté sur la figure 3.29. Il révèle la présence des pics caractéristiques de la phase chalcopyrite. On remarque que la raie (112) du spectre montre une forte intensité.



**Figure 3.29 :** Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon  $\text{CuInGaSe}_2$  élaboré.

### 7.1.1. Détermination des paramètres cristallins

Les paramètres cristallins  $a$  et  $c$  de la maille sont calculés à partir de l'expression de la distance réticulaire  $d_{hkl}$  de la structure chalcopyrite tétragonale suivant l'équation 3.5:

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.5)$$

Où :  $h, k$  et  $l$  sont les indices de Miller.

On en déduit le rapport de distorsion  $c/a$ . Les valeurs  $a$  et  $c$  et le rapport  $c/a$  sont regroupés dans le tableau 3.3.

**Tableau 3.3 :** Valeurs des paramètres cristallins  $a$ ,  $c$  et le rapport  $c/a$  des lingots CIGS obtenus.

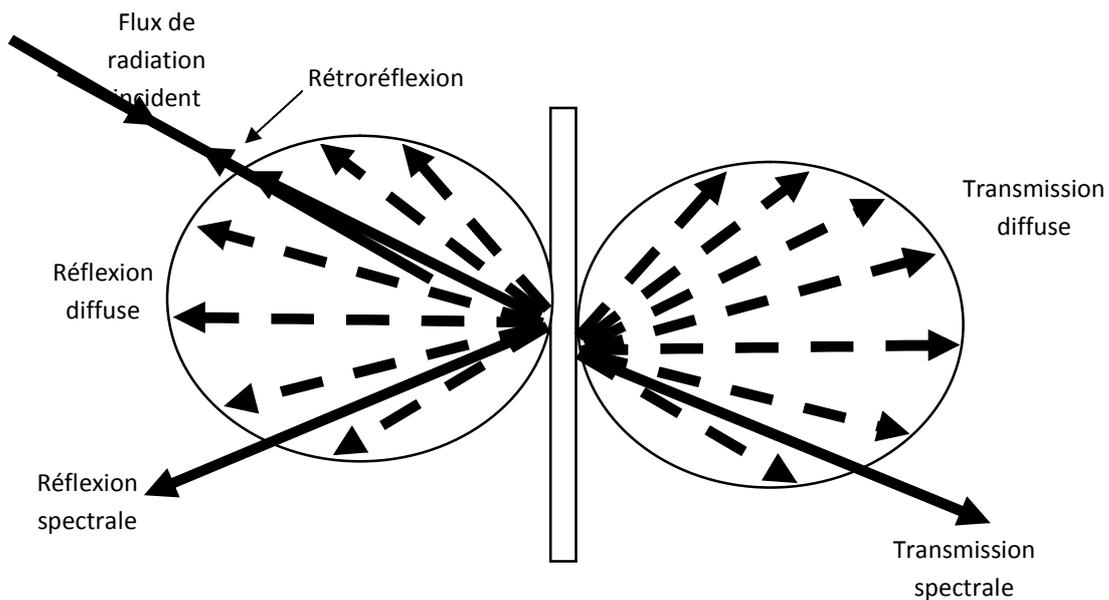
Forme	Composition x	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$
Lingot de CIGS	0.2	5,82	11,497	1,972
	0.5	5,68	11,190	1,971

La valeur du rapport  $c/a \approx 2$  [32] vient confirmer la nature chalcopyrite des lingots CIGS obtenus.

## 7.2. Caractérisations optique par spectrophotomètre (UV-VIS-IR) :

### 7.2.1. Principe de la spectrophotométrie :

Quand un flux de radiation incident touche une surface, trois phénomènes arrivent : transmission, absorption et réflexion. La figure 3.30 montre un exemple de transmission réflexion sur une surface.



**Figure 3.30 :** Représentation idéale de la réflexion et la transmission.

#### 7.2.1.1. La transmission :

La transmission est le terme utilisé pour décrire le processus par lequel un flux de radiation quitte une surface dans une direction autre que laquelle il a été émit, communément la partie opposé. Le spectre de transmission est le ratio du flux transmis par le flux incident :

$$\tau(\lambda) = \frac{\phi_{\lambda t}}{\phi_{\lambda i}} \quad (3.6)$$

#### 7.2.1.2. L'absorption :

L'absorption est le processus où le flux de radiation incident est converti à une autre forme d'énergie, souvent en chaleur. L'absorption est la fraction du flux incident absorbé.

L'absorption  $\alpha$  d'un élément est défini par

$$\alpha = \Phi_a / \Phi_i \quad (3.7)$$

Où :  $\Phi_a$  est l'énergie spectrale absorbée.

**7.2.1.3. La réflexion :**

C'est le processus où une fraction du flux radiant incident sur la surface est renvoyé vers la partie ou l'hémisphère d'où provient la source du flux incident. La réflexion peut être spectrale (dans la direction du miroir), diffuse (dispersée dans tout l'hémisphère) ou combiné.

La relation la plus commune pour définir la réflexion  $R$  est le ratio du flux réfléchi par le flux incident.

$$R = \Phi_r / \Phi_i \quad (3.8)$$

**7.2.1.4. Relation entre la transmission, l'absorption et la réflexion :**

En appliquant la loi de la conservation des énergies, la somme des trois paramètres du flux incident est égale à :

$$\alpha + \tau + R = 1 \quad (.3.9)$$

**7.2.1.5. Mesure de la transmission :**

Les spectrophotomètres classiques ont une configuration à double faisceau, où la sortie est le rapport du signal dans le faisceau d'échantillonnage et du signal dans le faisceau de référence, tracée en fonction de la longueur d'onde. Il incombe à l'expérimentateur de veiller à ce que la seule différence entre les deux faisceaux est l'inconnu (l'échantillon à caractériser). Pour les cellules de gaz, une quantité égale de gaz porteur doit être injectée dans chaque cellule, l'échantillon à caractériser est placé dans une seule cellule, à destination du faisceau d'échantillon. Pour les liquides, une quantité égale de soluté doit être placée dans chaque cellule. La plupart des spectrophotomètres disposent de poutres qui convergent dans l'espace de l'échantillon. Si le chemin optique (le produit de l'indice de réfraction et de la distance réelle) n'est pas identique pour chaque faisceau, une différence systématique est présentée soit à la fente d'entrée ou au détecteur. Certains instruments disposent des réseaux de détecteurs linéaires avec monochromateurs, pour permettre l'acquisition de la totalité du spectre en quelques millisecondes.

**7.2.1.6. Mesure de l'absorption :**

Dans la plupart des cas, le coefficient d'absorption n'est pas directement mesuré, mais est déduit des mesures de transmission, avec des corrections appropriées pour les pertes par réflexion. Ces corrections peuvent être calculées à partir des équations de Fresnel [33] si les surfaces sont polies et l'indice de réfraction est connu. Pour les matières où l'absorption est

extrêmement faible, cette méthode n'est pas satisfaisante, car les incertitudes sont dominées par la contribution de la réflexion. Dans ce cas, des mesures directes (comme la calorimétrie laser) doivent être effectuées comme indiqué par Lipson et al. [34] et Hordvik [35].

#### 7.2.1.7. Mesure de la réflexion :

L'instrumentation pour la mesure de la réflexion prend de nombreuses formes. La configuration biconique avec de petits angles solides est la plus adaptée à une mesure de la réflexion spéculaire (régulière, dans le sens de miroir). Un réflectomètre pour la mesure absolue de la réflexion spéculaire a été conçu par Strong [36]. De nombreuses améliorations de détails ont été faites sur cette conception fondamentale, y compris l'utilisation de sphères, leurs conceptions vont de la simple [37], au plus complexe [38]

#### 7.2.1.8. Mesure du gap ( $E_g$ ) optique :

Pour déterminer l'énergie de transition  $E_g$  d'un semi-conducteur, des résultats d'absorption sont obtenus par spectrophotométrie. Nous commençons par tracer l'évolution du carré du coefficient d'absorption  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon incident ( $h\nu$ ) [39], ensuite, nous obtenons une droite dont la pente est proportionnelle au gap optique.

#### 7.2.1.9. Le dispositif expérimental :

Les analyses optiques sur les échantillons ont été opérées par spectrophotomètre Cary 5000 (175-3300 nm) de l'université Badji Mokhtar, Annaba (UBMA).

Le spectrophotomètre se compose des caractéristiques suivantes :

- (1) Lampe (Plug- and-go) : Lampes de gestion pré-alignés.
- (2) Les fentes peuvent être fixées dans le proche infrarouge, ainsi que l'UV-Vis.
- (3) Monochromateur avec option (out-of- plan Littrow) minimise le bruit photométrique et la lumière parasite.
- (4) Système d'isolation optique intègre une fente d'aluminium solide qui isole l'optique des perturbations externes.
- (5) Système de purge séparée : ce qui permet au compartiment qui contient l'échantillon d'être purgé à un débit plus élevé que l'instrument.
- (6) Détecteurs PbSmart.
- (7) Une Silice optique recouverte, protège l'optique de l'environnement et permet de nettoyer sans endommager la surface réfléchissante.
- (8) Mécanisme de verrouillage.

(9) Compartiment de l'échantillon.

(10) Schwarzschild : optique de couplage assurant le niveau maximum de rendement lumineux.

Quelque domaine d'utilisation du spectrophotomètre Cary 5000:

Mesure du rendement de l'huile dans les échantillons de schiste bitumineux

L'analyse des propriétés de transmission, absorption et réflexion de cellules solaires

Étude des peintures et effet de pigments dans l'industrie automobile

Analyse fine d'épaisseur de film et le revêtement anti- reflet

Analyse des nouveaux matériaux nano composites

Mesures de couleur et la correspondance des couleurs

Des mesures de densité optique, par exemple filtres optiques et des lunettes de sécurité

Mesures de Spectro-électrochimique, par exemple pour réduction de  $\text{CO}_2$ .

#### **7.2.1.10. Mesures et résultats de la caractérisation par spectrophotomètre :**

L'absorption, la transmission et la réflexion des composés  $\text{CuInGaSe}_2$  en couches minces ont été étudiées par plusieurs chercheurs dans le but de déterminer le gap optique des échantillons obtenus [40, 41]. Cependant, peu de travaux sur les lingots CIGS ont été réalisés. Ceci peut être dû à la difficulté de récolter les informations sur les massifs par rapport aux couches minces plus adaptées aux mesures optiques. Mansour et al. [42] ont utilisés les mesures de réflexion pour obtenir les valeurs du gap des lingots CIGS.

Nous avons utilisé une technique mise au point dans notre laboratoire, le principe de la transformation en solution de la poudre  $\text{CuInGaSe}_2$ . Cette technique est inspirée d'analyses optiques sur les poudres CIGS destinées à l'élaboration de nano-CIGS [43, 44]. La différence est que la poudre obtenue n'est pas le résultat d'élaboration chimique mais par découpe d'un lingot  $\text{CuInGaSe}_2$ , puis broyage de ce dernier manuellement. La poudre obtenue est mise en solution grâce à l'utilisation d'un soluté : le toluène [45]. Le toluène est également appelé méthylbenzène ou phénylméthane est un hydrocarbure aromatique. Il est couramment utilisé en tant que réactif ou solvant, notamment dans le milieu industriel. Il dissout un grand nombre d'huiles, graisses, ou résines (naturelles ou de synthèse). Dans les conditions normales, c'est un liquide transparent à l'odeur caractéristique, rappelant celle du dissolvant pour peinture ou celle du benzène apparenté.

L'analyse optique obtenue nous permet d'identifier le gap optique des lingots, les graphes de transmission (Figure 3.31) et d'absorption (Figure 3.32) pour les échantillons CIGS ont été enregistrés à température ambiante par spectrophotomètre (UV-VIS-IR) Cary 5000.

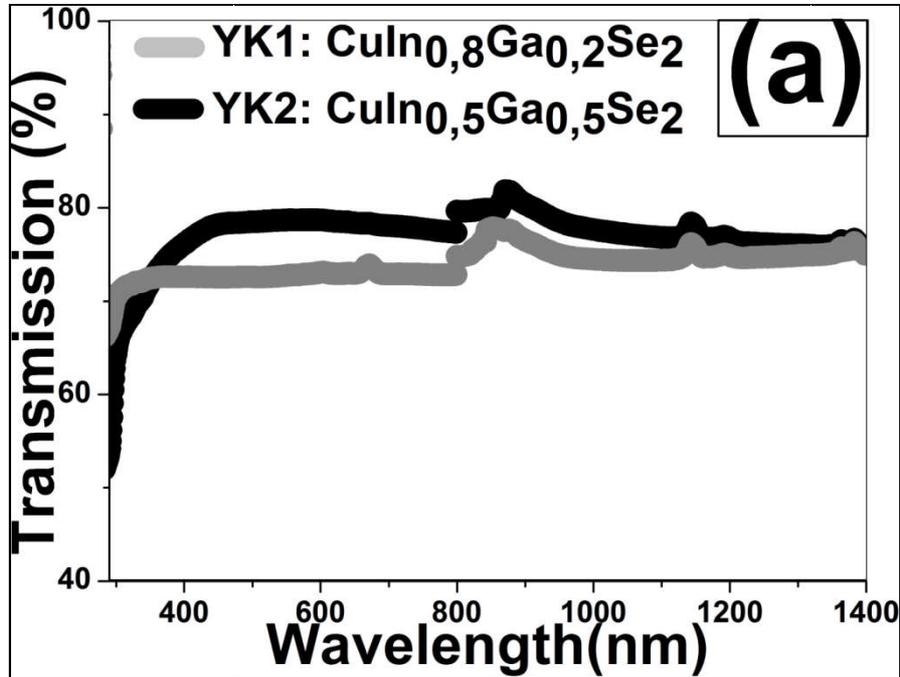


Figure 3.31 : Transmission donnée par la solution CIGS.

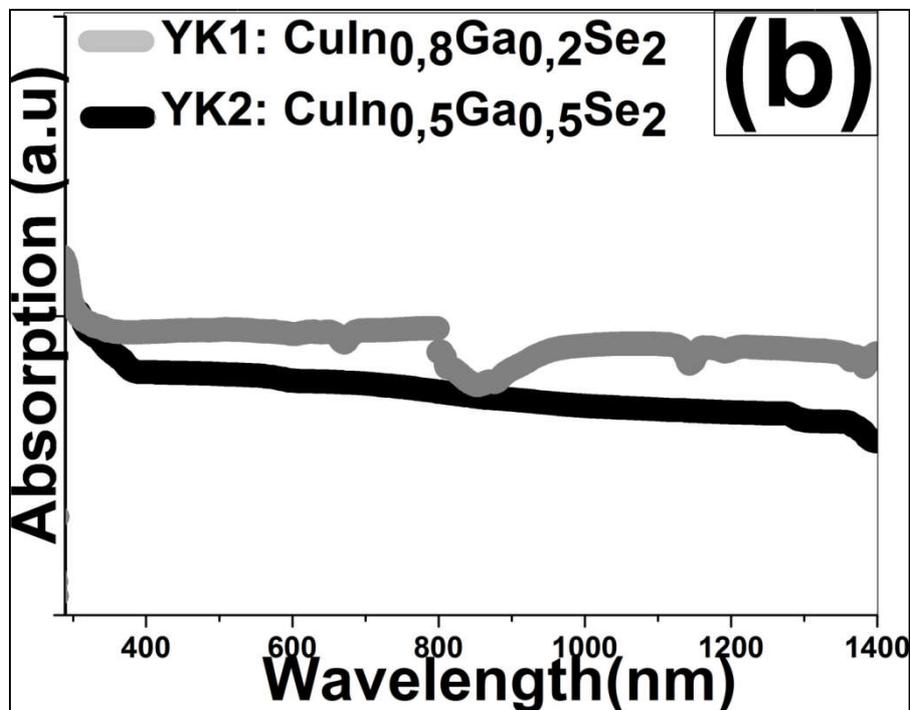


Figure 3.32 : Résultat d'absorption des lingots CIGS.

En extrapolant la courbe de  $(\alpha h\nu)$  en fonction de  $(h\nu)$  (Figure 3.33) la bande interdite des échantillons est estimée à 1,23 et 1.38 eV respectivement pour les lingots  $\text{CuIn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Se}_2$  et  $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$ . Ces résultats sont en adéquation avec ceux obtenus par Mansour et al. [42].

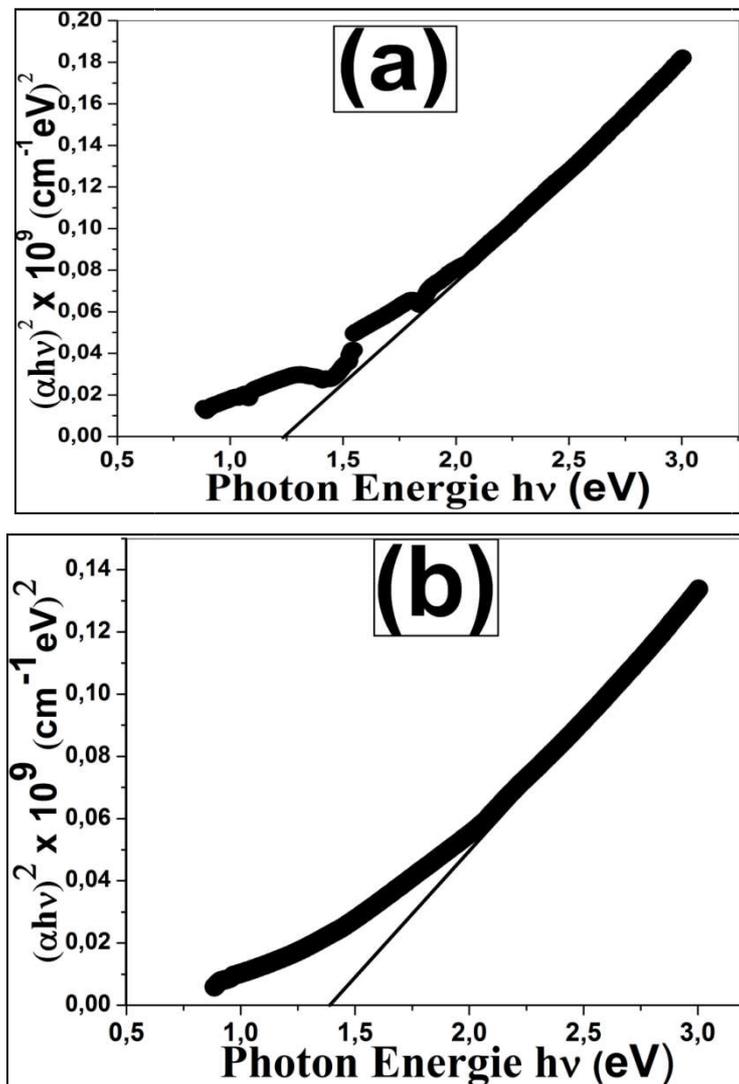
Les résultats du gap des lingots  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  montrent la variation de la largeur de la bande interdite en fonction de la concentration du gallium (x) suivant la loi de Vegard [46] :

$$E_g(y) = E_{g(0)}(1-y) + E_{g(1)}(y) + c y (y-1) \quad (3.10)$$

Où:

$y = 1-x$ ,  $E_{g(0)} = 1.06$  eV et  $E_{g(1)} = 1.68$  eV [47, 48]. c est le paramètre d'élargissement.

L'augmentation du gap est liée au désordre des paramètres de mailles cristallins du à la différence dans l'électronégativité entre les atomes d'indium et de gallium [32, 42].



**Figure 3.33 :** Graphs  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour l'estimation de l'énergie de la bande interdite des échantillons  $\text{CuIn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Se}_2$  et  $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$ .

### 7.3. Caractérisation électrique :

#### 7.3.1. Principe de la méthode de Van der Pauw :

Van der Pauw [49] est un physicien hollandais qui, en 1957 a mis au point une nouvelle technique de mesure de la résistivité. Sa méthode avait l'avantage de permettre la détermination de la résistivité d'échantillons de forme arbitraire pour autant que leur épaisseur soit connue et uniforme.

La résistivité électrique de la plupart des métaux est due principalement à la température ambiante (300 °K), aux collisions des électrons de conduction avec les phonons, à la température de l'hélium liquide (4 °K) et aux collisions avec les impuretés et les défauts du réseau. Si, selon la loi empirique de Matthiessen [23], ces deux mécanismes de diffusion opèrent indépendamment (c'est-à-dire, si la diffusion par les impuretés ne dépend pas de la température et que le nombre de ces impuretés reste faible), alors la résistivité d'un métal peut s'écrire comme la somme des deux contributions :

$$\rho = \rho_{ph} + \rho_i \quad (3.11)$$

Où  $\rho_{ph}$  est la résistivité due aux vibrations du réseau et  $\rho_i$  la résistivité due aux impuretés et défauts du réseau.

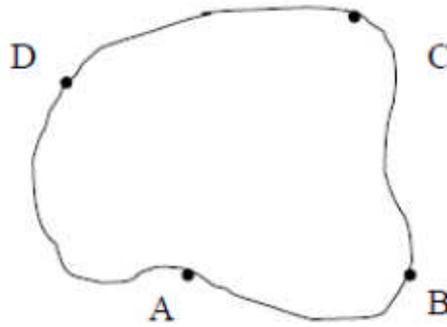
Les courbes de résistivité en fonction de la température de divers échantillons du même matériel, diffèrent seulement par un déplacement. Ce déplacement est associé avec la variation de  $\rho_i$  due aux différentes densités d'impuretés. La dépendance en température de la résistivité provient du terme  $\rho_{ph}$ . Cette dépendance est linéaire pour les métaux simples au dessus d'une dizaine de kelvin.

C'est à la fin des années 50 que, pour les besoins de l'industrie, Van der Pauw [49], développa une méthode qui permit de mesurer la résistivité d'échantillon plat de forme quelconque pour lesquels la méthode classique de mesure est inadéquate.

La méthode classique pour calculer la résistivité d'un échantillon de métal nécessite une forme en barreau bien déterminée. Cependant dans l'industrie, il est souvent nécessaire de connaître la résistivité de matériaux de forme très variée. Pour cela, de nouvelles méthodes, dont celle de Van der Pauw ont été développées.

La méthode de Van der Pauw, qui donne une expression simple pour la résistivité, est la suivante :

On se donne un échantillon de forme quelconque et d'épaisseur  $d$  (Figure 3.34):



**Figure 3.34 :** Echantillon de forme quelconque.

Au bord de cet échantillon, on dispose arbitrairement de quatre contacts A, B, C et D. On définit la résistance  $R_{AB,CD}$ , comme étant la différence de potentielle  $V_D - V_C$ , mesurée entre les contacts D et C par unité de courant à travers les contacts A et B. On définit de façon similaire la résistance  $R_{BC,DA}$ . Sur la base de ces définitions, on peut montrer la validité de l'équation de Van der Pauw [49]:

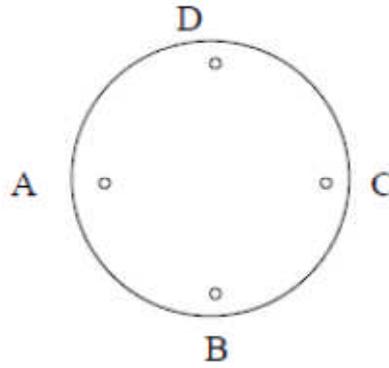
$$e^{-\pi \frac{d}{\rho} R_{AB,CD}} + e^{-\pi \frac{d}{\rho} R_{BC,DA}} = 1 \quad (3.12)$$

Cette formule est valable si les conditions suivantes sont remplies :

- Les contacts doivent se trouver sur le bord de l'échantillon.
- Les contacts doivent être arbitrairement petits.
- L'échantillon doit être d'épaisseur homogène.

Dans le cadre de cette expérience, il s'agira de mesurer la résistivité d'un disque plat.

On disposera de 4 contacts de manière symétrique et orthogonale, comme illustrée sur la figure 3.35 :



**Figure 3.35 :** Mesure de la résistivité d'un disque plat.

Dans cette configuration particulière, par symétrie on a  $R_{AB,CD} = R_{BC,DA}$  et l'équation de Van der Pauw se simplifie à :

$$e^{-\pi \frac{d}{\rho} R_{AB,CD}} = \frac{1}{2} \quad (3.13)$$

D'où il est aisé de retirer l'expression suivante pour la résistivité :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} R \quad (3.14)$$

## 7.3.2. L'effet Hall

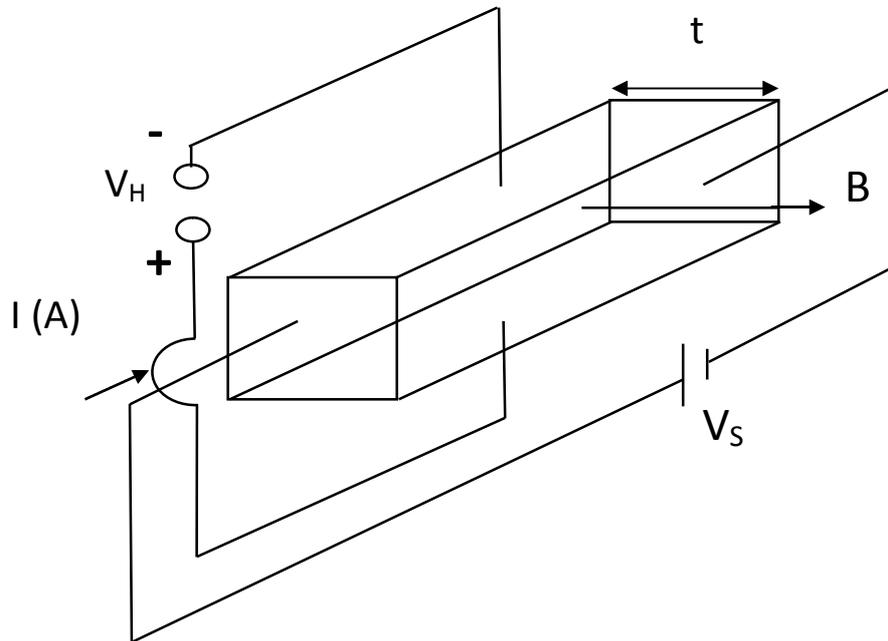
### 7.3.2.1. Le coefficient de Hall :

En présence d'un champ magnétique, les porteurs dans un matériau conducteur parcourus par un courant électrique sous l'effet d'une force appelée force de Faraday, donne lieu à l'effet Hall. Lorsque le champ magnétique est perpendiculaire à la direction du courant, les porteurs sont poussés dans une direction perpendiculaire, à la fois à la direction du champ magnétique et la direction du courant. En raison de la déviation des porteurs et l'accumulation des charges d'espaces, une tension de compensation connue comme la tension de Hall ( $V_H$ ) est établi à travers le matériau. Pour un échantillon avec une géométrie rectangulaire, cet effet est schématisé sur la figure 3.36. Le coefficient de Hall ( $R_H$ ) peut alors être mesuré et calculé par l'équation:

$$R_H = \frac{V_H t}{IB} \quad (3.15)$$

Où :  $t$  est l'épaisseur de l'échantillon dans la direction du champ magnétique,  $I$  est le courant qui traverse l'échantillon et  $B$  l'induction de la force du champ magnétique. Une tension de

Hall positive indique que le matériau est de type p et une valeur négative, un matériau de type n.



**Figure 3.36 :** Schéma de la mesure de l'effet Hall sur un échantillon rectangulaire.

Connaissant le coefficient de Hall, il est possible de déterminer la concentration de trous (p) pour le cas d'un simple matériau de type p, avec des électrons négligeables:

$$\rho = \frac{A}{R_H e} \quad (3.16)$$

Où : e est la charge de l'électron et A est connue comme étant le facteur Hall.

### 7.3.3. Le dispositif expérimental :

Nous avons utilisé le système HMS-3000 du laboratoire des Semi-conducteurs (LSC) à l'université Badji Mokhtar Annaba (UBMA), pour réaliser les mesures électriques. Le Système Ecopia HMS-3000 est un système complet de mesure de la résistivité, du coefficient de Hall, de la concentration de porteurs et de la mobilité des différents matériaux, y compris les semi-conducteurs (type N et type P), tels que Si, Ge, SiGe, SiC, GaAs, InGaAs, InP, GaN, ZnO, TCO, les métaux...etc., à 300 °K et 77 °K. Le HMS-3000 inclut un logiciel pour réaliser les courbes I-V et de vérifier le contact ohmique entre l'échantillon et le contact.

#### 7.3.4. Caractéristiques du système :

Gamme de résistivité:  $10^{-4}$  à  $10^7$  (Ohms.cm)

Aimant: aimant permanent (diamètre: 30 mm) (figure)

Aimant Flux Densité: 0,55 T nominal + / -1% de la stabilité de la valeur nette: 2% sur 1 année

Uniformité: + / - 1% sur 20 mm

Source de courant: Gamme: 1 nA-20 mA conformité: 12V

Mobilité: ( $\text{cm}^2/\text{Volt}\cdot\text{sec}$ )  $1 \sim 10^7$  (y compris à basse température)

Densité ( $\text{cm}^{-3}$ ):  $10^7 \sim 10^{21}$

Les mesures de tension: impédance d'entrée:  $2 \cdot 10^7$  plages de tension d'entrée: + / -12V

Commutation de contact: relais mécaniques

Porte échantillon

#### 7.3.5. Mesures de résistivité et détermination du type de conductivité :

Les caractérisations électriques ont été effectuées avec le système Ecopia (HMS-3000) pour déterminer le type et la valeur de la conductivité à température ambiante.

Afin de réaliser les mesures, les échantillons CIGS ont été découpés par une machine (Tronçonneuse P100) (Figure 3.37) utilisant un disque en métal-diamant très fin pour réduire au minimum les pertes de matière.



**Figure 3.37 :** Tronçonneuse utilisée pour la découpe des échantillons CIGS pour les mesures électriques.

Les échantillons CIGS obtenus (Figure 3.38) ont un diamètre d'environ 5 mm avec des surfaces rugueuses. Ces échantillons obtenus ne sont pas encore prêts pour la mesure. Une étape de polissage doit être effectuée pour réduire l'épaisseur et les irrégularités à la surface des échantillons.



**Figure 3.38** : Image de la surface de l'échantillon CIGS suite à la découpe.

Le polissage a été effectué en utilisant une machine de polissage (Metkon : FORCIPOL 1V) (Figure 3.39). L'échantillon est placé dans un porte-échantillon spécial, il permet de garder une épaisseur définie. On applique la surface de l'échantillon sur différent papier abrasif. Un système de refroidissement par eau désionisée permet de réduire les frottements entre l'échantillon et le papier abrasif en évacuant la matière en surplus.



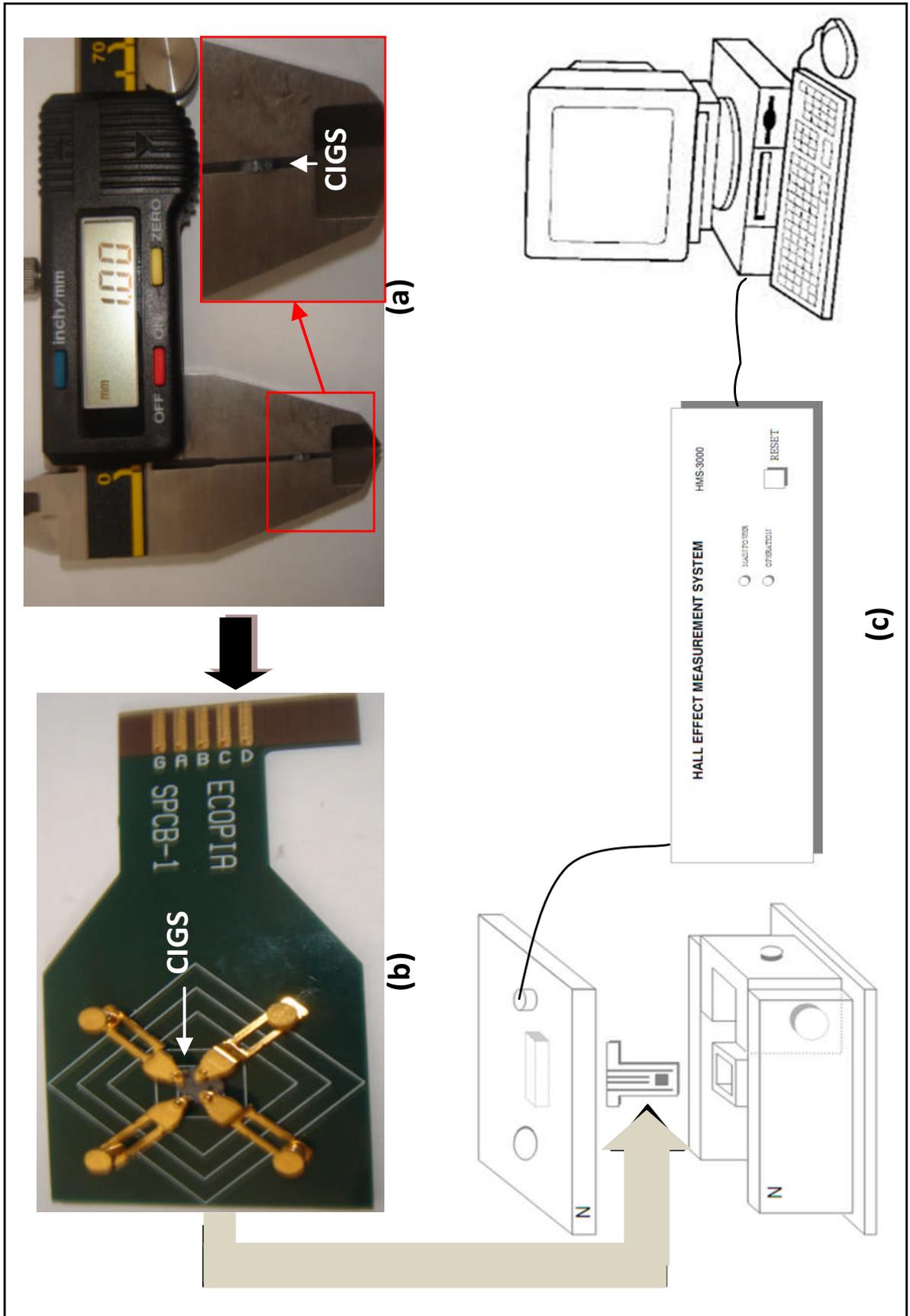
**Figure 3.39** : A gauche la machine de polissage et à droite le porte échantillon.

Les échantillons obtenus montrent une surface homogène avec une épaisseur de 1 mm (Figure 3.40). Ces échantillons sont similaires à ceux obtenus par Ciszek et al. [50]. Ces échantillons sont nettoyés par de l'eau désionisée puis séchés, maintenant ils sont prêts à être caractérisés par le système HMS 3000. La figure 3.41 montre les étapes suivies pour la mesure. Les wafers de CIGS sont placés successivement dans le porte-échantillon ; ce dernier est connecté au système d'acquisition d'information.



**Figure 3.40:** Surface des échantillons CIGS suite aux étapes de polissages.

**Figure 3.41** : Représentation de : (a) mesure de l'épaisseur (b) porte-échantillon et (c) schéma du système de mesure électrique.



Les résultats des mesures électriques confirment que les échantillons CIGS ont une conductivité de type p, adaptée à la réalisation future de jonction p/n dans les cellules solaires en couches minces CIGS [6]. On observe des valeurs de résistivités  $\rho$  de 16 et 108  $\Omega\cdot\text{cm}$  respectivement pour le  $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$  et le  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ . Egalement une diminution de la conductivité électrique ( $\sigma = 1/\rho$ ) a été détectée avec l'augmentation de la proportion de gallium. Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés par Ciszek [50]. Mansour et al. [42] ont trouvé une baisse significative de la valeur de ( $\sigma$ ) pour la proportion  $x = 0.5$ . Ce comportement a été détecté dans nos résultats.

## 8. Conclusion

Les conditions de croissance des lingots de  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGS) ont été rapportées. On a démontré que des lingots CIGS avec de bonnes propriétés pouvaient être obtenus en utilisant une technique qui combine les avantages des méthodes de Bridgman, NF et FD. La mise en place d'un cycle de température adapté à la croissance du quaternaire  $\text{CuInGaSe}_2$ , résultant d'une étude comparative de plusieurs techniques d'élaboration du CIGS, et d'une étude pratique par l'utilisation des conditions optimales de croissance, permettant ainsi de produire des lingots de dimensions allant jusqu'à 5 cm. Des mesures de diffraction de rayons X ont été effectuées afin de confirmer la structure cristalline. Les échantillons élaborés à partir d'un mélange stœchiométrique ont montré une structure chalcopyrite. Les mesures de spectrophotométries ont permis de fixer le gap des lingots CIGS obtenus à 1.23 et 1.39 eV, respectivement pour les proportions  $x=0.2$  et 0.5. La bonne réalisation des échantillons CIGS nous a permis d'effectuer des mesures électriques à température ambiante sur ces derniers. Les valeurs de résistivités sont de 16  $\Omega\cdot\text{cm}$  pour le  $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$  et de 108  $\Omega\cdot\text{cm}$  pour le  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ . Les porteurs majoritaires sont de type p pour tous les échantillons obtenus. Les caractérisations sur les CIGS élaborés ont donné des résultats similaires à ceux de la littérature. Ces échantillons peuvent par la suite être utilisés comme éléments sources pour déposer des couches minces absorbantes CIGS dans la fabrication des cellules solaires.

### Références Chapitre 3

- [1] F. Kessler, D. Rudmann, *Solar Energy*, 77 (6) 685 (2004)
- [2] K. Miyazaki, O. Matsushima, M. Moriwake, H. Takasu, S. Ishizuka, K. Sakurai, A. Yamada, S. Niki, *Thin Solid Films*, 517 (7) 2392 (2009)
- [3] K.A. Jackson, (*WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim*) ISBN: 3-527-30694-3 (2004)
- [4] H. Matsushita, H. Jitsukawa, T. Takizawa, *Journal of Crystal Growth*, 166 (4) 712 (1996)
- [5] W.W. Lam, I. Shih, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 50 (4) 111 (1998)
- [6] E. Ahmed, *PhD thesis* (University of Salford, U.K) (1995)
- [7] K. Yoshino, H. Yokoyama, K. Maeda, T. Ikari, *Journal of Crystal Growth*, 211 476 (2000)
- [8] T.F. Cizek, *Journal of Crystal Growth*, 79 689 (1986)
- [9] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann and M. Powalla, *Prog Photovolt Res Appli.* 19 894 (2011)
- [10] Y.F. Wu, H.P. Hsu, H.I. Chen, *J Luminescence* 142 81 (2013)
- [11] S.R. Kodigala, (*V Agranovich and D J Taylor, San Diego: Academic Press, Elsevier*) p319 (2010)
- [12] E. Yassitepe, Z. Khalifa, G.H. Jaffari, C.S. Chou, S. Zulfiqar, M.I. Sarwar and S.I. Shah *Powder Technology* 201 27 (2010)
- [13] J. Parkes, *PhD Thesis, University of Salford*, (1972)
- [14] C.H. Champness, I. Shih, H. Du, *Thin Solid Films* 431–432 68 (2003)
- [15] H.P. Wang, W.W. Lam, I. Shih, *Journal of Crystal Growth*, 200 137 (1999)
- [16] N. Djedid, *Thèse de Magister, Université Badji Mokhtar*, (2006)
- [17] B. Chouial, A. Lachtar, B. Hadjoudja, S. Gagui, H. Felfli, Y. Kouhlane, A. Chibani, *JET*, (2013)
- [18] R. Zegari, *Thèse de Magister, Université Badji Mokhtar*, (2001)
- [19] S. Yousfi, *Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar*, (2013)
- [20] L.S. Yip, I. Shih and C.H. Champness, *Journal of Crystal Growth*, 129 102 (1993)
- [21] Z.A. Shukri, C.H. Champness, *J Crystal Growth*, 166 708 (1996)
- [22] J.W. Chu, A.J. Donohoo, D. Haneman, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 25 87 (1992)
- [23] T. Cheung, *PhD Thesis, University of McGill*, (2005)
- [24] C.H. Champness, H.F. Myers, I. Shih, *Thin Solid Films* 519 7337 (2011)
- [25] Nobel Lectures, Physics 1901-1921, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, (1967)

- [26] G. Gamow *Publisher Courier Dover Publications, ISBN 0486136817, 9780486136813.* (2012)
- [27] I. Repins, M. Contreras, M. Romero, Y. Yan, W. Metzger, J. Li, S. Johnston, B. Egaas, C. DeHart, J.Scharf, B E McCandless and R. Noufi, *33<sup>rd</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (San Diego) Abstracts px- 1127 (2008)
- [28] B. Hadjoudja, K. Konan, B. Chouial, R. Zeggari, A. Chibani, *Journal of Applied Sciences*, 7 (10) 1432 (2007)
- [29] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).
- [30] E.R. Baek, V. Astini, A. Tirta, B. Kim, *Current Applied Physics* 11 S76 (2011)
- [31] H. Du, C.H. Champness, I. Shih, T. Cheung, *Thin Solid Films*, 480 42 (2005)
- [32] W.W.M. Lam, *PhD Thesis, University of McGill*, (1998)
- [33] G. Woan, *Cambridge University Press*, , ISBN 978-0-521-57507-2, (2010)
- [34] H.G. Lipson, L.H. Skolnik, D.L. Stierwalt, *Appl. Opt.* 13 1741 (1974)
- [35] A. Hordvik, *Appl. Opt.* 16 2827 (1977)
- [36] J. Strong, *Procedures in Experimental Physics, Prentice-Hall, NY*, 376 (1938)
- [37] C. Castellini, G .Emiliani, E. Masetti, P. Poggi, P.P. Polato, *Appl. Opt.* 29 538 (1990)
- [38] H.E. Bennett, W.F. Koehler, *J. Opt. Soc. Am.* 50 1 (1960)
- [39] E. Kim, Z-T Jiang, K No, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 4820 (2000)
- [40] A. Han, Y. Zhang, W. Song, B. Li, W. Liu, Y. Sun, *Semicond. Sci. Technol.* 27 35022 (2012)
- [41] Z.H. Li, E.S. Cho, S.J. Kwon, *Current Applied Physics*, 11 28 (2011)
- [42] B.A. Mansour, I.K. El Zawawi, H. Shaban, *J Mater Sci: Mater Electron.* 14 63 (2003)
- [43] J.H.Wooa, H. Yoon, J. Cha, D.Y. Jung, S.S.Yoon, *Journal of Aerosol Science* 54 1 (2012)
- [44] Y. Luo, *ISSN 1061-933X, Colloid Journal., Pleiades Publishing, Ltd.,* 71 3 375 (2009)
- [45] J. Tang, S. Hinds, S.O. Kelley, E.H. Sargent, *Chem. Mater.* 20 6906 (2008)
- [46] A. Shaukat, *J. Phys. Chem. Solids* 51 1413(1990)
- [47] L. Shay, J.H. Wemick, (*Pergamon, Oxford*) (1975)
- [48] B. Tell, P.M. Bridenbaugh, *Phys. Rev. B* 12 (1975)
- [49] L.J. Van der Pauw, *Philips Research Reports* 13 1 (1958)
- [50] T.F. Ciszek, R. Bacewicz, J.R. Durrant, S.K. Deb and D. Dunlavy *19<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (New Orleans) Abstracts px- 1448 (1987)

Chapitre 4

Dépôt de couches minces de  
 $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$  et  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$

## 1. Introduction :

Les cellules en couches minces CIGS ont fait l'objet de plusieurs recherches [1- 4]. Dans ce travail, des films de CIGS ont été déposés sur des substrats en verre et en inox (SS) par une technique d'évaporation optimisée, à partir des lingots de  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGS) avec une proportion  $x = 0.2$  et  $0.5$  préparé par une méthode de fusion, suivant un cycle de température amélioré, pour atteindre un processus d'élaboration optimale. Les couches de  $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$  et  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  obtenues ont été caractérisés, par différentes méthodes analytiques. La diffraction des rayons X (XRD) a été effectuée dans un diffractomètre Philips X'pert K-alpha1 de longueur d'onde ( $\lambda = 1.540598$ ). Des mesures par spectrophotomètre ont été enregistrées à l'aide d'un Cary 5000 UV / visible / proche infrarouge spectrophotomètre. Des images par microscope métallographique (Leica) et Microscope électronique à balayage MEB (JEOL) ont été prises de la surface des films de CIGS. Des caractérisations électriques ont été effectuées avec le système Ecopia (HMS-3000) pour déterminer le type et la valeur de la conductivité. Ceci permettra de définir laquelle des deux proportions  $x$  ( $0.2$  et  $0.5$ ) du  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  est la plus adaptée a la réalisation des cellules solaires à haut rendement.

## 2. Les étapes de réalisation des couches CIGS :

### 2.1. Résultats des travaux initiaux :

L'utilisation de différents processus de dépôts démontre l'intérêt que portent les chercheurs à la réalisation du composé CIGS.

#### 2.1.1. Les techniques physiques :

##### 2.1.1.1. La pulvérisation cathodique :

L'une des techniques adoptées par les chercheurs pour réaliser des couches minces  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , est la méthode de pulvérisation cathodique ; un procédé qui comprend l'éjection d'atomes de la surface d'un matériau cible par un bombardement avec des particules énergétiques. La matière éjectée est condensée sur un substrat pour former un film mince. Les techniques de pulvérisation cathodique ex : RF, DC, et par faisceau d'ions ont tous été utilisés dans la préparation de films minces de CIS [5, 6]. Toutefois, le taux de dépôt, la densité et la forme spéciale ainsi que la taille de la cible  $> 5$  cm sont certains des paramètres qui peuvent affecter la qualité des films.

##### 2.1.1.2. La co-évaporation :

La technique de co-évaporation a été un succès dans la production de grande surface  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}$ . Des cellules solaires en couches minces avec des rendements de plus de 19 % ont été fabriqués [1].

##### 2.1.1.3. Evaporation Flash :

L'évaporation Flash a été appliquée pour le dépôt d'un grand nombre d'alliages et de composés tels que les ternaires [7] et quaternaires chalcopyrites [8].

#### 2.1.2. Les techniques chimiques :

##### 2.1.2.1. Les techniques CVD :

Des couches minces poly-cristallines chalcopyrites ont été élaborées avec succès à l'aide de différents dérivés de la méthode CVD ex : Plasma, organométalliques [9, 10] et CSVT [11], [12].

#### 2.1.2.2. L'électrodéposition :

L'électrodéposition, est un procédé de dépôt de films sur une électrode, avec des changements chimiques dans une solution. Les métaux dans des solutions peuvent être soit sous forme cationique ou anionique, et les ions se déplacent avec des mobilités individuelles vers les électrodes sous l'influence d'une charge électrique. Bhattacharya et al. [13] ont pu déposer des couches minces de CIS par électrolyse en 1984. Grâce à cette technique, des couches minces CIGS ont pu être réalisées [14, 15]. Cependant, différents facteurs tels que le pH, la densité de courant, la composition de bain...etc., peuvent influencer les propriétés des couches.

#### 2.1.2.3. Le dépôt par injection d'encre semi-conducteur :

Le dépôt par injection d'encre semi-conducteur, est une technique de fabrication de film à faible coûts de production, Les éléments ou matériaux composites pré-réagi (sous forme de poudre), peuvent être mélangés avec une quantité appropriée de glycol (qui agit comme un liant) pour former une pâte à imprimer sur les substrats. Des cellules solaires à base de couches absorbantes CIGS élaborés par cette technique ont été réalisées [16].

#### 2.1.2.4. La pulvérisation chimique (pyrolyse) :

La Pulvérisation chimique (pyrolyse), est un procédé chimique dans lequel les composés métalliques sont dissous dans un solvant et atomisé en fines gouttelettes, qui sont ensuite soufflées sur la surface chaude du substrat à l'aide d'un gaz porteur. La préparation de couches minces de composé ternaire chalcopyrite, par dépôt de pulvérisation chimique, a d'abord été rapportée par B.P. Pamplin et al. [17]. Plusieurs résultats, par la suite ont été cités dans la littérature de couches minces chalcopyrite par Pyrolyse [18, 19]. Le principal avantage, de la pyrolyse est sa capacité à produire des films minces à partir d'un appareil simple et à faible coût. L'inconvénient, de cette méthode est le gaspillage de matériau de coût élevé lors de la pulvérisation, en raison de la déviation de l'écoulement de gaz, hors de la région de revêtement et la vaporisation d'une quantité importante de fines gouttelettes avant d'atteindre le substrat.

#### 2.1.2.5. L'épitaxie par jets moléculaires (MBE) :

L'MBE, est définie comme la croissance épitaxiale sur un substrat résultant de la condensation de faisceaux dirigés de molécules ou d'atomes dans un système à vide. Il s'agit essentiellement d'une évaporation sous vide. L'épitaxie par faisceau moléculaire a été utilisé

pour déposer une grande variété de films minces de composés semi-conducteurs, notamment  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  [20], [21].

## 2.2. Mise en place de la technique de dépôt :

Le principal problème de la préparation des couches minces CIGS, est que presque toutes les technologies de préparation de ces matériaux, ont un coût élevé de réalisation, et sont compliquées lors de l'utilisation et la mise en place, exemple : la technique MBE ou la co-évaporation, difficile à contrôler au cours du processus de dépôts. Le contrôle des températures est complexe vu le nombre d'éléments à déposer et la différence de température d'évaporation entre les éléments du CIGS. Par conséquent, un processus fiable et simple pour la préparation de couches minces CIGS qui soit fonctionnel est souhaitable. Les couches minces CIGS peuvent être élaborées par une voie chimique de type : CVD, électrodéposition, injection d'encre. Ces techniques sont à faible coût de production, mais impliquent de nombreuses étapes chimiques, qui sont souvent très toxiques et peuvent contaminer les couches minces élaborées [22]. Aussi, l'utilisation des lingots CIGS obtenus par optimisations du cycle de croissance écarte l'utilisation de la plupart des techniques citées précédemment, restent les techniques à source ou évaporation flash, utilisant un système d'alimentation vers la source d'évaporation. Cependant, ce système d'alimentation nécessite un calibrage précis de la quantité d'élément déversé.

Nous avons utilisé une dérivée de la technique de dépôt par flash évaporation en supprimant le système d'alimentation et l'utilisation d'une quantité prédéterminée de l'élément à déposer.

## 2.3. Sélection des éléments à déposer :

Plusieurs études, sur les propriétés du composé quaternaire  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  en fonction de la proportion du gallium ont été réalisées [23, 27]. Les résultats de ces études montrent une relation entre les qualités électriques et optiques des CIGS étudiés en fonction du rajout de gallium. En effet, Le gallium joue un rôle important dans l'amélioration des dispositifs à base de CIGS, il permet l'élargissement du gap et l'augmentation de la tension de circuit ouvert de manière significative [28]. Seulement, la quantité de gallium ajoutée doit être connue avec précision, car au delà de 30% de Ga dans le CIGS, les performances des dispositifs diminuent brusquement [29]. Schroeder et al. [30] ont démontré que les monocristaux de type  $\text{Cu}(\text{In}_1$ .

$x\text{Ga}_x\text{Se}_2$  avec  $0 < x < 1$  présentent une forte augmentation des accepteurs à partir de  $x = 0.5$ , cela engendre une perte de performances des dispositifs. Ceci montre que le gallium affecte le rapport des donneurs par rapport aux accepteurs en fonction de sa proportion dans le CIGS. Il agit sur les paramètres de maille ( $a$ ,  $c$ ) en affectant la taille moyenne des grains, qui va donc diminuer au profit des joints de grains, qui sont la cause principale de la limitation du rendement de conversion du matériau polycristallin [31].

Toutefois, on note que des études sur le  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  avec une proportion  $x = 0.5$  sont toujours d'actualité et font l'objet de publications récentes [32, 33].

Ces éléments d'information nous ont confortés dans le choix des proportions des lingots  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  de  $x = 0.2$  et  $0.5$  destinés à fabriquer des cellules solaires à haut rendement.

#### 2.4. Préparation des éléments :

Suite à l'élaboration des lingots CIGS suivant un processus optimisé, nous avons prélevé une quantité d'élément de la zone médiane de chaque lingot  $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$  et  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  (Figure 4.1). La zone médiane étant celle qui se trouve dans la partie la plus stable en température au cours de l'étape d'élaboration du lingot.



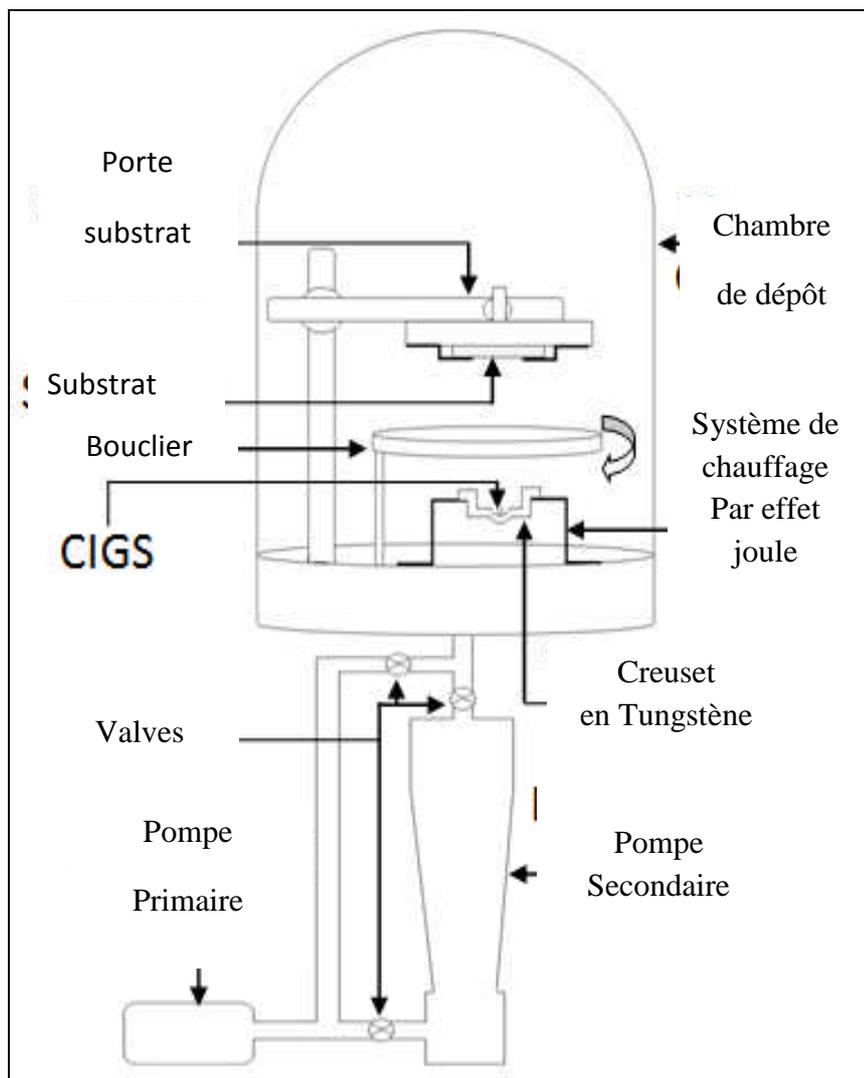
**Figure 4.1 :** Exemple d'échantillon prélevé de la zone médiane du lingot CIGS.

Cette partie sélectionnée n'a pas été transformée en poudre pour éviter toute perte au cours du processus du vide puis placée dans un creuset en tungstène (Figure 4.2).

Les substrats en verre et SS ont subi un nettoyage chimique par acide hydrofluorique (HF), acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) et eau désionisée ( $\text{H}_2\text{O}$ ) afin d'éliminer tous résidus organiques.

Le porte-substrat est placé à une distance de 16 cm au-dessus de la source. Une pompe primaire et secondaire permet d'atteindre un vide de  $4.5 \cdot 10^{-5}$  torr.

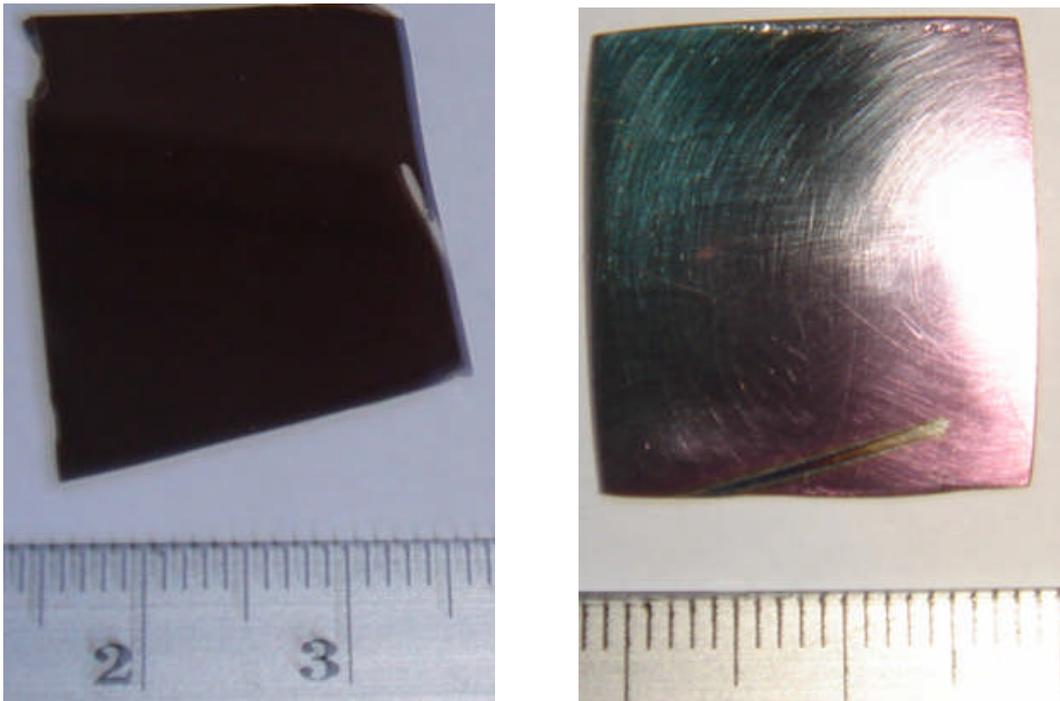
Nous avons réalisé plusieurs tentatives afin de fixer la quantité d'élément nécessaire de la source à déposer.



**Figure 4.2** : Schéma du système utilisé pour la réalisation des couches CIGS.

### 3. Résultats et discussion :

Les échantillons  $\text{CuInGaSe}_2$  en couches minces obtenus ont des dimensions de 2 x 2 cm environ. Les couches obtenues (Figure 4.3) doivent subir différentes caractérisations. Afin de déterminer leurs natures structurales, optiques et électriques.

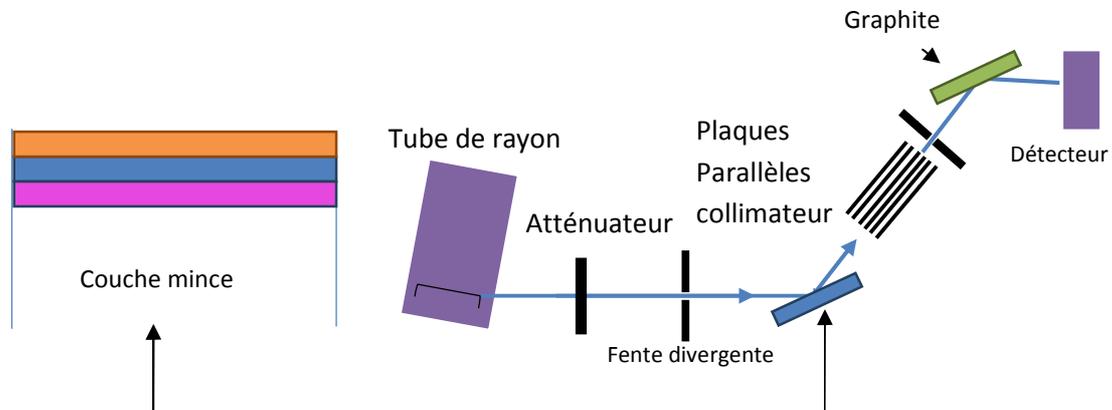


**Figure 4.3 :** Exemple de couches CIGS déposées : à gauche sur un substrat en verre et à droite sur un substrat en inox (SS).

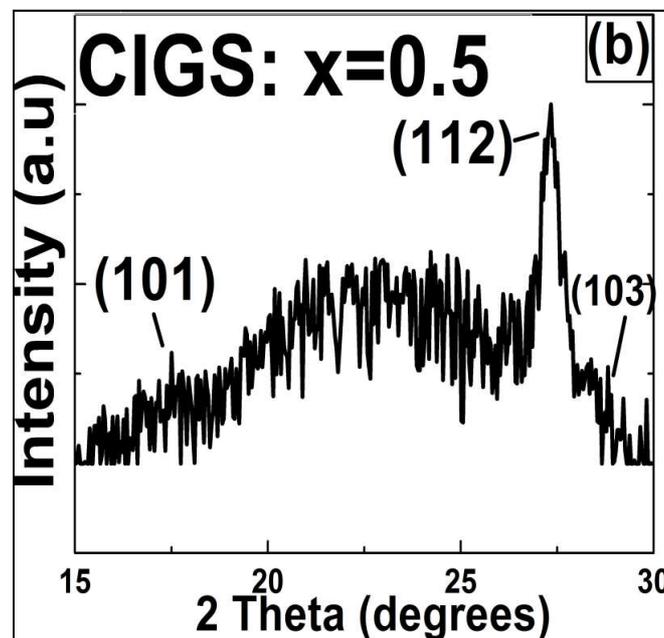
#### 3.1. Caractérisation par diffraction rayon X en incidence rasante (GIXRD) :

Les structures des films de CIGS ont été analysées à l'aide de diffraction de rayons X (Figure 4.4) en incidence rasante (GIXRD). Dans l'incidence rasante, le faisceau incident reste fixe en faisant un angle très petit (de quelques dixièmes de degrés à quelques degrés) avec la surface de l'échantillon. Seul le détecteur se déplace pour balayer angulairement les cônes de diffraction. Cette configuration est utilisée pour des films peu épais, car elle permet au faisceau incident de parcourir un chemin important dans le dépôt, et minimise sa pénétration

dans le substrat. D'après la figure 4.5, on peut constater que la structure des couches déposées est chalcopyrite [34]. De plus, le pic (112) présente une orientation préférentielle.



**Figure 4.4 :** Configurations du diffractomètre pour les caractérisations des couches minces.



**Figure 4.5 :** Analyses (GIXRD) des films minces élaborés.

### 3.2. Caractérisation optique :

#### 3.2.1. Microscopie photonique ou optique :

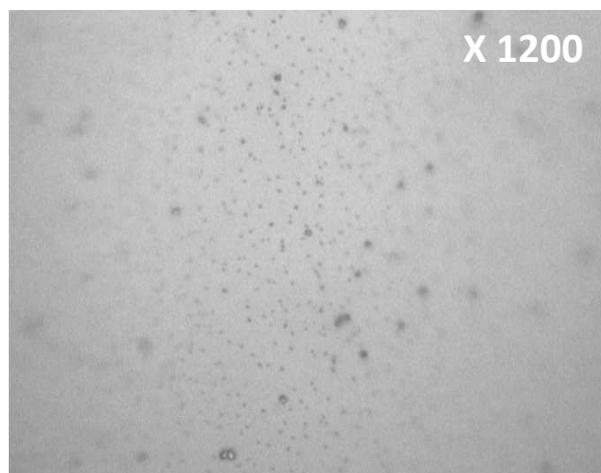
Dans un microscope photonique (également appelé microscope optique) la lumière (composée de photons) passe à travers un condenseur qui concentre le flux lumineux en un rayon de lumière. La lumière ainsi focalisée traverse l'échantillon. La lentille de l'objectif permet un premier grandissement puis la lentille de l'oculaire apporte un deuxième grossissement, enfin l'œil reçoit l'image agrandie. L'agrandissement final correspond au produit des deux grossissements des deux lentilles de verre. La qualité de l'image dépend du pouvoir de résolution du microscope, qui est en grande partie liée à la qualité des lentilles grossissantes.

#### 3.2.2. Le dispositif expérimental :

Le microscope optique utilisé pour une première étude morphologique de nos échantillons est de type Leica (DMLM). Le microscope optique est en général constitué de lentilles convergentes : l'objectif et l'oculaire. L'objectif a une distance focale très petite et est placé près de l'objet à observer, fournissant une image réelle renversée, fortement agrandie. Cette dernière est encore plus agrandie par l'oculaire qui fonctionne comme une loupe. L'objet observé est en fait une image virtuelle renversée.

#### 3.2.3. Analyse par microscope métallurgique optique :

La structure de la surface des films CIGS a été étudiée par microscopie optique (Figure 4.6).



**Figure 4.6 :** Images par microscopie optique de la surface de couche CIGS.

Il apparaît dans les films minces obtenus des points foncés. Nous pouvons identifier la nature de ces points en utilisant un microscope électronique à balayage qui permet d'offrir une qualité d'image plus précise et plus détaillée.

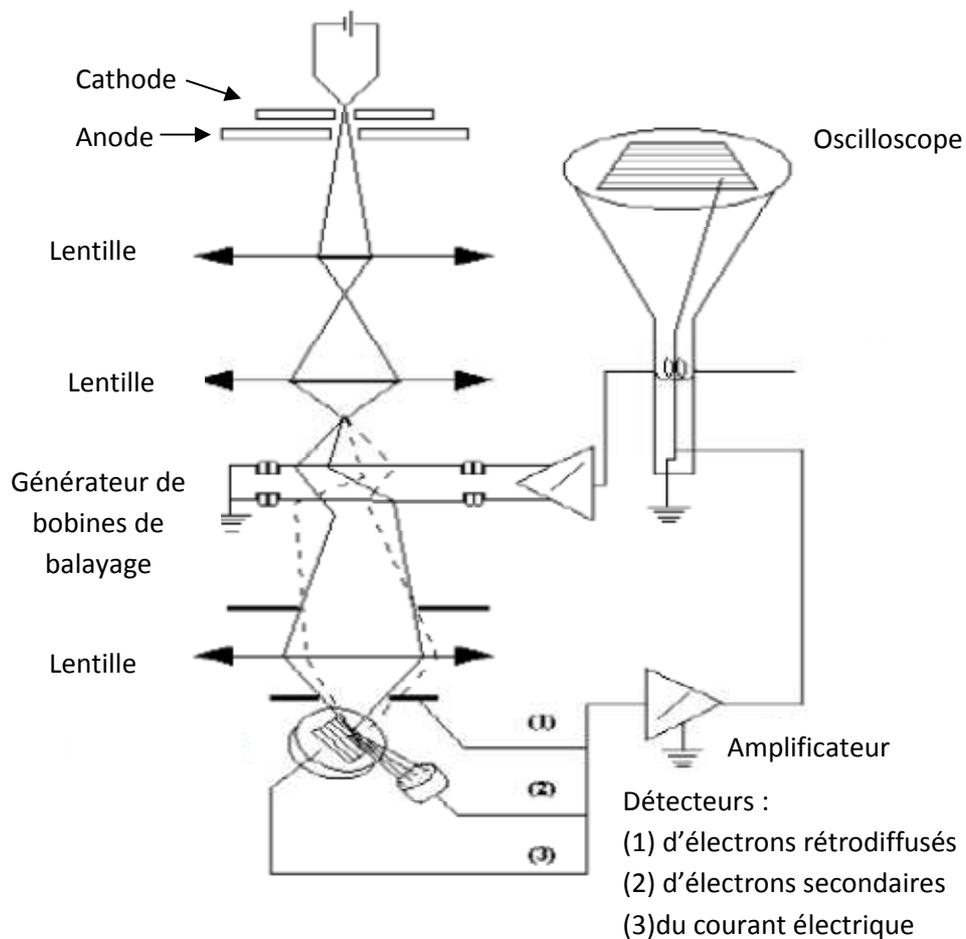
### **3.2.4. Analyse par microscope électronique à balayage :**

#### **3.2.4.1. Microscopie électronique SEM ou MEB :**

Une surface peut être vue par un microscope optique ou bien un microscope électronique SEM (Scanning Electron Microscope). Le microscope optique utilise la lumière pour visualiser une image peu de détails sont donc visibles en transmission directe de la lumière. Cependant, le microscope électronique comme son nom l'indique fait appel aux seconds électrons émis de la surface pour constituer l'image. L'intensité et l'angle d'émission des électrons dépendent de la topographie de la surface et de la nature de l'échantillon. Le microscope électronique a été mis au point par VON ARDENNE en 1938 [35], il permet une profondeur de champs plus grande avec une magnification qui peut atteindre X 300000.

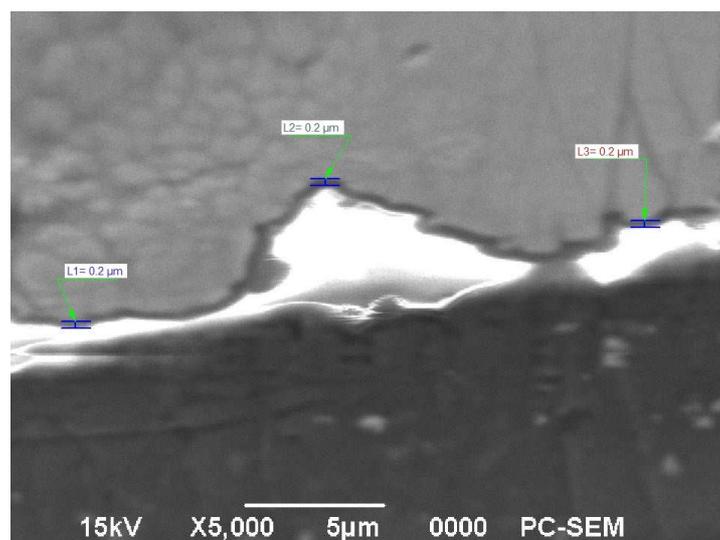
#### **3.2.4.2. Le dispositif expérimental :**

Les images de nos échantillons ont été prises par un Microscope électronique de type JEOL (JSM-6390LV) de l'université de Biskra. Un microscope électronique à balayage est essentiellement constitué: d'un canon à électrons, une colonne maintenue sous vide secondaire, d'un ensemble de lentilles électromagnétiques, d'un porte-échantillon permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions, de détecteurs permettant d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon et d'un système de visualisation d'images. Le schéma représentant les parties essentielles qui entrent dans le fonctionnement du microscope électronique à balayage est montré par la figure 4.7.



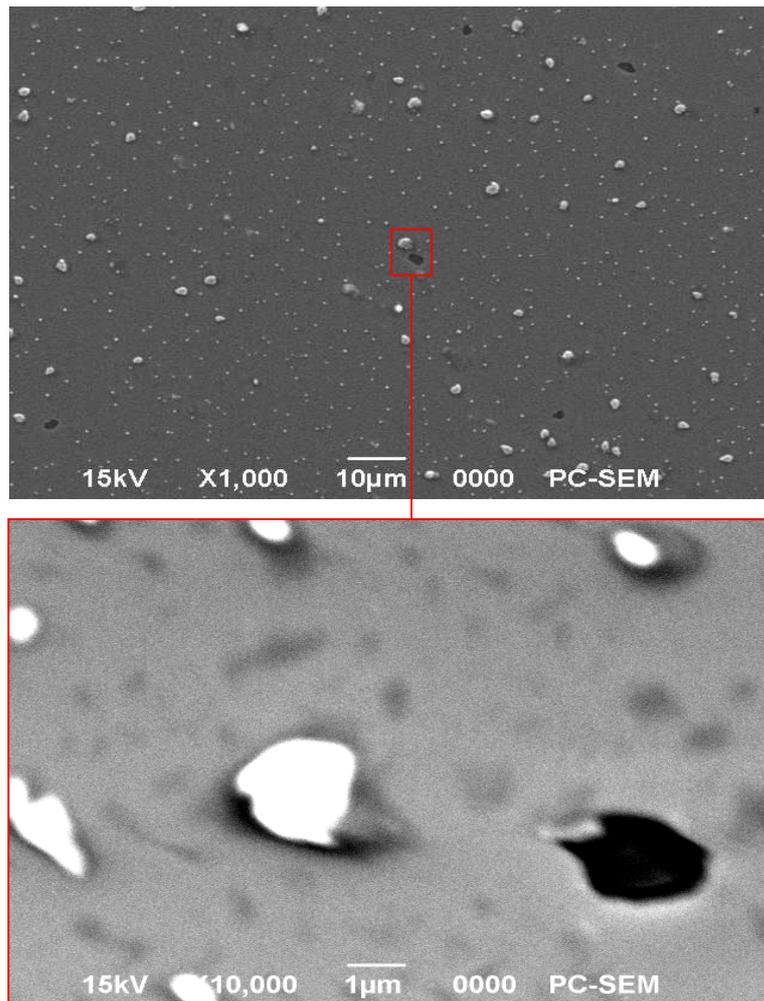
**Figure 4.7 :** Schéma représentatif du microscope électronique à balayage.

L'analyse par microscope électronique à balayage confirme la bonne sélection de la quantité d'élément de CIGS de départ, l'épaisseur des couches est inférieure à  $1\mu\text{m}$  (Figure 4.8).



**Figure 4.8 :** Vue en coupe par microscope électronique à balayage de couche mince CIGS.

La figure 4.9 a permis de définir les points sombres appelés (spits) ou (spitting) [6]. Ces spitting peuvent se former sur la surface des couches lors du dépôt. Ce phénomène se produit vu la haute température utilisée pour l'évaporation de la source surtout pour les techniques PVD [36-38]. Certaines parties de l'élément de la source ne se transforment pas en vapeurs, mais restent sous forme liquide entre la source et le substrat. Elles viennent heurter la surface du substrat formant des trous ou bien des grains [7].

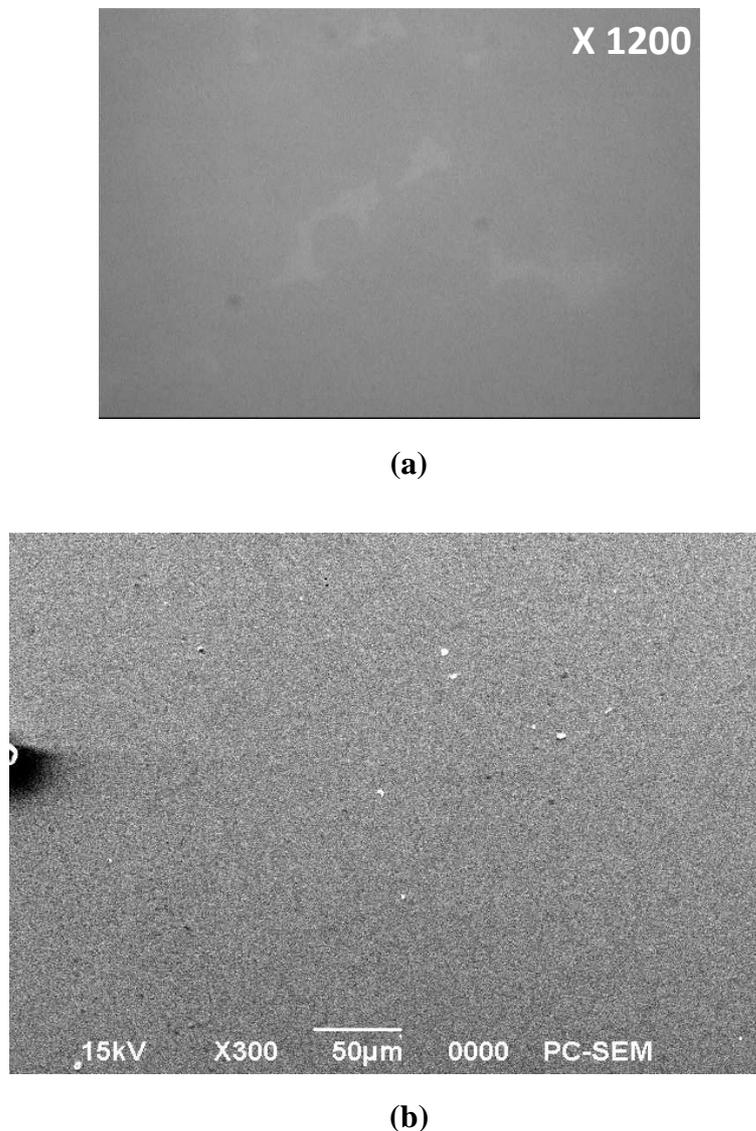


**Figure 4.9 :** Vue en plan de films de  $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$  par microscope électronique à balayage.

#### 4. Optimisation de la qualité du dépôt des couches minces CIGS :

Les couches minces élaborées par la première procédure sont de nature chalcopyrite, avec des épaisseurs nanométriques, ceci confirme le bon choix des quantités des éléments de la source. Toutefois, la présence de défauts (les spits) peut altérer les résultats de mesure optique et/ou électriques de ces couches [7].

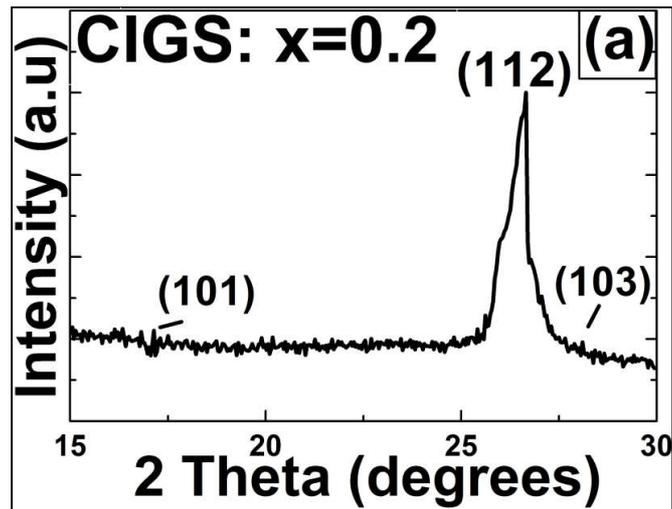
Ce problème peut être évité par une augmentation de la distance entre le substrat et la source [7]. Cette distance a été augmentée jusqu'à l'obtention de couches minces de bonne qualité avec une faible concentration de spits (Figure 4.10). La distance a été fixée suite à l'optimisation à 20 cm entre le substrat et la source.



**Figure 4.10** : Image du microscope (a) optique (b) MEB, de la surface des nouveaux échantillons CIGS.

#### 4.1. Caractérisations par rayons X :

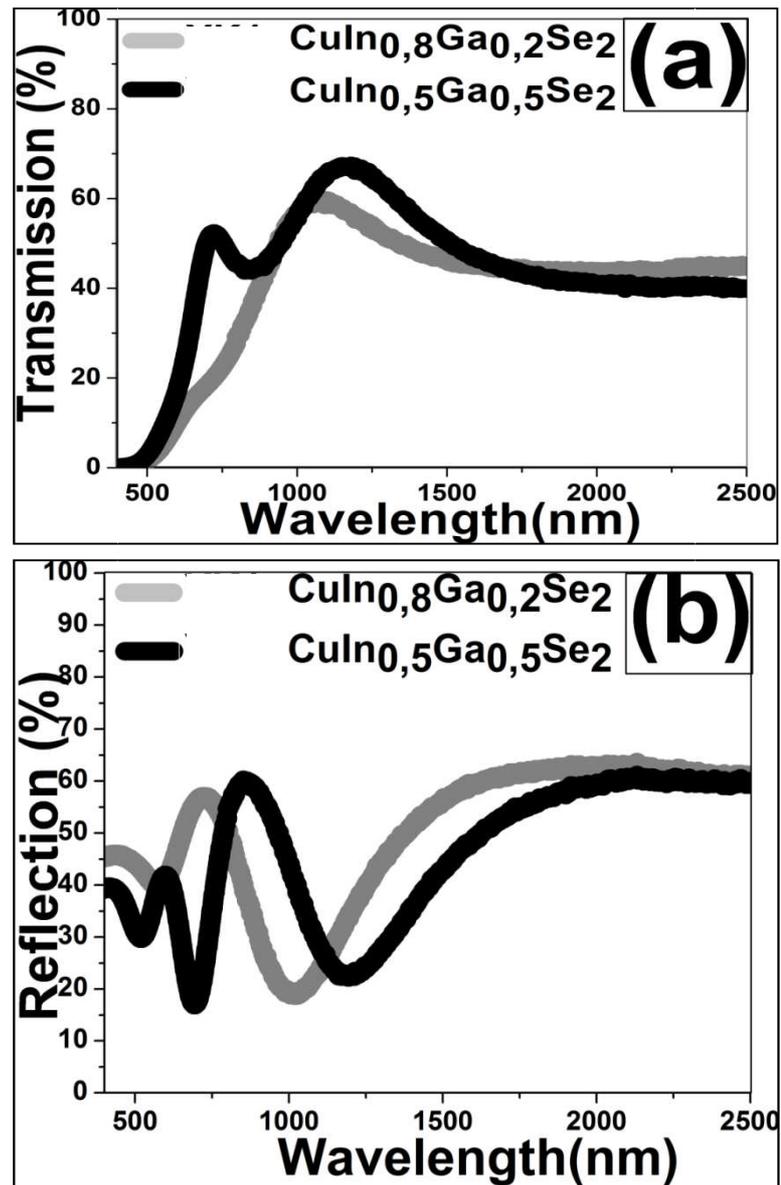
Les résultats des caractérisations par rayons X (Figure 4.11) confirment la nature chalcopyrite des nouvelles couches minces CIGS déposés. La distance entre le substrat et la source de 20 cm n'a pas affecté le résultat des couches minces, ceci conforte bien que les techniques d'évaporation peuvent être utilisés pour réaliser des dépôts avec de grandes distances entre le substrat et la source (Chapitre 2).



**Figure 4.11** : Analyses (GIXRD) des nouveaux films minces CIGS élaborés.

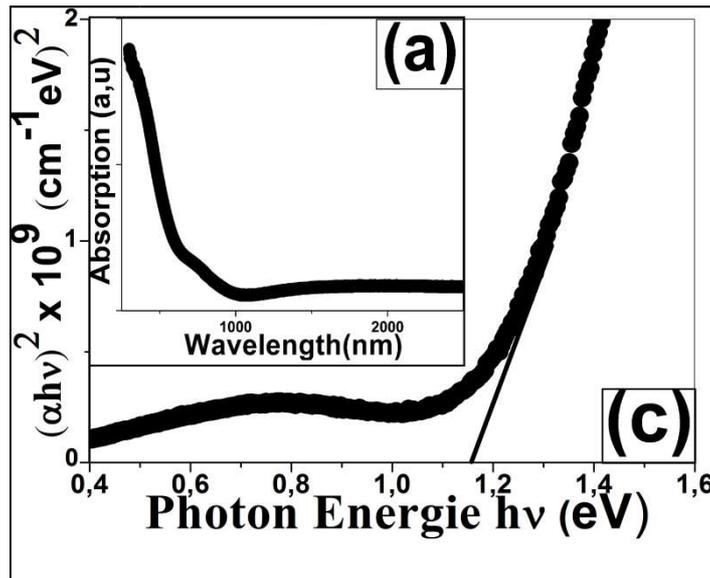
#### 4.2. Analyse par spectrophotomètre UV-VIS-NIR :

La figure 4.12 montre la transmission (T), la réflexion (R) ainsi que l'absorption des films de CIGS tels que déposés. Les réponses spectrales de T et R est très similaire à celles rapportées par Suri et al. [39].

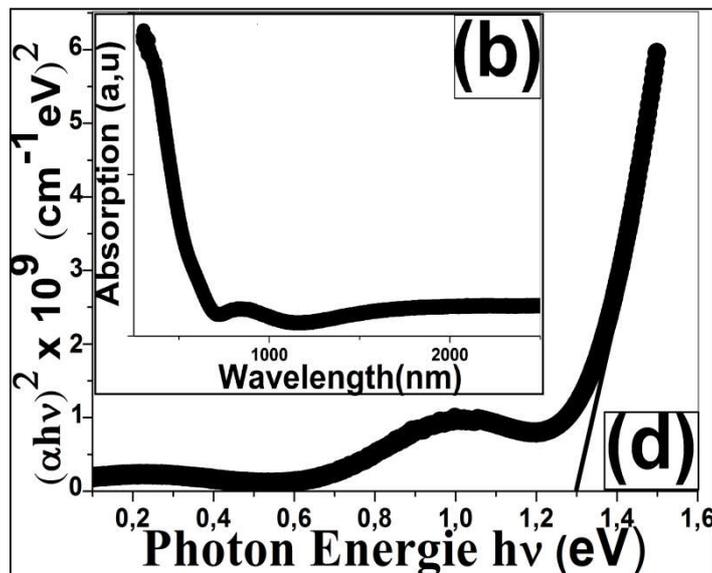


**Figure 4.12 :** Les graphes (a) de transmission (T) et (b) de réflexion (R) des films  $\text{CuIn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Se}_2$  et  $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$ .

On remarque que le spectre d'absorption des films CIGS diminue dans la région des grandes longueurs d'onde. Le gap déterminé du graphe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  (Figure 5.13) des couches minces CIGS est proche de 1.16 et 1.30 eV respectivement pour le  $\text{CuIn}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Se}_2$  et  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ . Ces résultats sont en accords avec ceux obtenus par Wu et al. [40] et Suri et al. [39]. Hanna et al [24] ont montrés que la concentration des défauts de masse qui affectent la qualité des cellules solaires est minimum pour des gaps entre 1.1 et 1.2 eV.



(1)

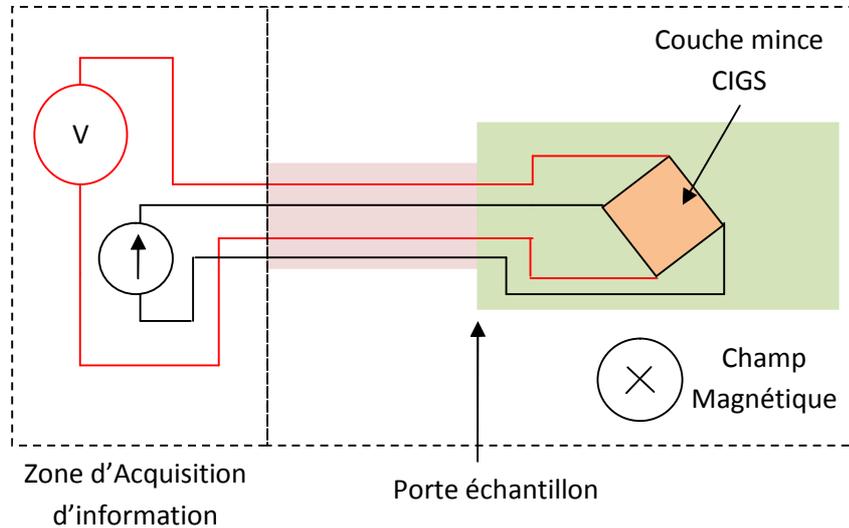


(2)

**Figure 4.13 :** Représentation des graphes d'absorption (a, b) et du graphe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  (c, d) respectivement des films (1)  $\text{CuIn}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Se}_2$  et (2)  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ .

### 4.3. Caractérisation électrique :

Nous avons utilisé le même système que pour la caractérisation des lingots CIGS afin de déterminer la résistivité et le type de conductivité des couches minces (Figure 4.14).



**Figure 4.14 :** Schéma des mesures électriques pour les couches minces CIGS.

Les propriétés électriques des films sont présentées dans le tableau 4.1. Le comportement de type p a été observé.

**Tableau 4.1 :** Résultats de la résistivité pour les couches CIGS à température ambiante

Type de substrat	Composition x	$\rho$ ( $\Omega.cm$ )
<b>Verre</b>	0.2	2.4
	0.5	5.2
<b>Inox (SS)</b>	0.2	3.697E-3
	0.5	5.072E-3

Les valeurs de résistivité des couches CIGS déposées sur substrat SS sont inférieures à celles des couches déposées sur du verre. Cela peut être expliqué par l'effet conducteur du substrat SS. En effet, plusieurs recherches ont montrés qu'une diffusion entre le substrat en SS plus précisément le fer (Fe) dans le SS et la couche CIGS se forme par la suite de la déposition [41-47]. Les valeurs de résistivité obtenues par les couches CIGS déposées sur des substrats en verre sont dans la même gamme de ceux rapportés par Ahmed et al [48] et Mansour et al.

[49]. On note que les résistivités des couches  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  sont supérieures à celles des couches  $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$ , plus la concentration de gallium augmente plus la taille des mailles atomiques diminue, en augmentant ainsi les joints de grains qui sont favorables à la recombinaison des paires électrons-trous. La résistivité est liée aux résistances séries qui contribuent à la réduction du rendement des cellules solaires [50].

## 5. Conclusion :

Des films de CIGS ont été déposés sur des substrats de verre et inox SS par une technique d'évaporation optimisée. Les dépôts de couches CIGS ont été effectués à partir des lingots  $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$  et  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  obtenus par processus amélioré.

La stratégie d'amélioration des lingots a été suivie pour la déposition des couches minces CIGS. Ainsi, une étude préliminaire des techniques de dépôts du composé chalcopyrite a permis de sélectionner la technique de déposition flash, comme la plus intéressante à notre travail.

Une modification successive des paramètres d'élaborations telle que : La suppression du système d'alimentation, afin de simplifier la déposition et la sélection de la zone médiane des lingots comme partie la plus propices, ont donné de bonnes couches absorbante CIGS. Aussi, la quantité nécessaire à déposer a fait l'objet d'amélioration.

La formation de défauts appelés spits liés à l'évaporation PVD a été identifié par microscope optique et MEB. La bonne sélection de la distance de 20 cm entre le substrat et la source a permis de diminuer la concentration de ces défauts et l'obtention des couches de bonnes qualités.

Les analyses par diffraction des rayons X ont confirmés la structure chalcopyrite de tous les échantillons élaborés. De plus, nous avons observé que l'augmentation de la proportion du gallium a entraîné l'élévation de la valeur du gap.

L'étude de la caractérisation électrique a montré une domination des porteurs de type p et que la conductivité diminue lorsque la proportion de gallium augmente. Le décalage des valeurs électriques des couches à substrat en verre et ceux en SS est lié à la diffusion qui se produit entre la couche CIGS et le substrat en SS.

Les valeurs du gap et de la résistivité des couches minces  $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$ , prédisent que ces couches peuvent être utilisées comme couches absorbantes dans la réalisation des cellules solaires à haut rendement.

## 6. Références Chapitre 4

- [1] M. Paire, L. Lombez, F. Donsanti, M. Jubault, S. Collin, J.L. Pelouard, J.F. Guillemoles, and D. Lincot, *J. Renewable Sustainable Energy* 5 011202 (2013)
- [2] M.A. Contreras, J. Tuttle, A. Gabor, A. Tennant, K. Ramanathan, S. Asher, A. Franz, J. Keane, L. Wang, J. Scofield and R. Noufi, *Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the Twenty Fourth. IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (1) (1994)
- [3] T. Nakada, *Electronic Materials Letters* 8 2 179 (2012)
- [4] C.H. Shen, Y.C. Lin, *J Mater Sci: Mater Electron.* 24 2906 (2013)
- [5] H.S. Soliman, M.M. El-nahas, K.A. Mady, *J. Mater. Sci.*, 23 4071 (1988)
- [6] N. Romeo, V. Canevari, G. Sberveglieri, A. Bosio, L. Zanotti, *Solar Cells* 16 155 (1986)
- [7] J.M. Merino, M. Leo Ân, F.R. Diaz, *Thin Solid Films.* 361-362 22 (2000)
- [8] E. Ahmed, *PhD thesis (University of Salford, U.K)* (1995)
- [9] P.A. Jones, A.D. Jackson, P.D. Lickiss, R.D. Pilkington and R.D. Tomlinson, *Thin Solid Films* 238 4 (1994)
- [10] P.A. Jones, A.D. Jackson, P.D. Lickiss, K.D. Pilkington and R. D. Tomlinson, *Proc. 12th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam* (1994)
- [11] B. Hadjoudja, K. Konan, B. Chouial, R. Zeggari, A. Chibani, *Journal of Applied Sciences* 7 (10) 1432 (2007)
- [12] G. Masse, K. Djessas, C. Monty, F. Sibieude, *Thin Solid Films* 414 192 (2002)
- [13] R.N. Bhattacharya, K. Rajeshwar, R. Noufi, *J. Electro chem. Soc.*, 131 939 (1984)
- [14] X. Donglin, X. Man, L. Jianzhuang, Z. Xiujian, *Journal of Materials Science* 41 7 1875 (2006)
- [15] D. Guimard, N. Bodereau, J. Kurdi, J.F. Guillemoles, D. Lincot, P.P. Grand, M. BenFarrah, S. Taunier, O. Kerrec, P. Mogensen, *Proceedings of 3rd World Conference*, 1, 18 515 (2003)
- [16] C.H. Shen, Y.C. Lin, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 8 2906-2912 (2013)
- [17] B. P. Pamplin, R.S. Fiegelson, *Thin Solid Films*, 60 141(1979)
- [18] K.M.A. Hussain, J. Podder, D.K. Saha, *Indian J Phys*, 87(2) 141 (2013)

- [19] S.Y. Kim, J.H. Kim, *Journal of the Korean Physical Society*, 60 12 2018 (2012)
- [20] H. Neumann, B. Perlt, N.A.K. Abdul-Hussain, R.D. Tomlinson and A.F. Hill, *Solid State Commun.*, 42 855(1982)
- [21] L. Wei, Z. Yan-Min, L. Xing-Jiang, A. Jian-Ping, S. Yun, *Chinese Phys. B* 6 (2011)
- [22] E.R. Baek, V. Astini, A. Tirta, B. Kim, *Current Applied Physics* 11 S76 (2011)
- [23] T.F. Ciszek, *Journal of Crystal Growth*, 79 689 (1986)
- [24] G. Hanna, A. Jasenek, U. Rau, H.W. Schock, *Thin Solid Films* 387 71 (2001)
- [25] Z. Zhang, W. Witte, O. Kiowski, U. Lemmer, M. Powalla, H. Holscher, *IEEE JOURNAL OF PHOTOVOLTAICS* 3 2 (2013)
- [26] R. Kaigawa, T. Uesugi, T. Yoshida, S. Merdes, R. Klenk, *Thin Solid Films* 517 2184 (2009)
- [27] H.H. Sung, D.C. Tsai, Z.C. Chang, B.H. Kuo, Y.C. Lin, T.J. Lin, S.C. Liang, F.S. Shieu, *Surface and Coatings Technology, In Press, Corrected Proof* (2014)
- [28] J.L. Hernandez, A. Rockett, 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington, DC, Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, p. 973, (1996)
- [29] W.N. Shafarman, R. Klenk, B.E. McCandless, *J. Appl. Phys.* 79 (9) 7324 (1996)
- [30] D.J. Schroeder, J.L. Hernandez, G.D. Berry, A. Rockett, *J. Appl. Phys.* 83 (3) 1519 (1998)
- [31] A. Shaukat, *J. Phys. Chem. Solids* 51 1413 (1990)
- [32] S.R. Kodigala, (*V Agranovich and D J Taylor, San Diego: Academic Press, Elsevier*) 319 (2010)
- [33] E. Yassitepe, Z. Khalifa, G.H. Jaffari, C.S Chou, S. Zulfiqar, *Powder Technology* 1 27 201 (2010)
- [34] I. Repins, M. Contreras, M. Romero, Y. Yan, W. Metzger, J. Li, S. Johnston, B. Egaas, C. DeHart, J.Scharf, B E McCandless and R. Noufi, 33<sup>rd</sup> *IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (San Diego) Abstracts px- 1127 (2008)
- [35] G. Barkleit, *Duncker & Humblot GmbH* (2006)
- [36] S. Thanawala, D.G. Georgiev, R.J. Baird, G. Auner, *Thin Solid Films* 515 7059 (2007)
- [37] E. Eser, S. Fields, G. Hanket, R.W. Birkmire, J. Doody, *IEEE (0-7803-8707)* (2005)
- [38] C. Bishop, (*Elsevier Inc*).DOI: 10.1016/B978-1-4377-7867-0.00016-7 (2011)
- [39] D.K. Suri, R.H. Bhawalkar, K.C. Nagpal, *J. Mater. Sci.* 26 3191 (1991)
- [40] Y.F. Wu, H.P. Hsu and H.I. Chen, *J Luminescence.* 142 81 (2013)
- [41] R. Kaigawa, T. Uesugi, T. Yoshida, S. Merdes, R. Klenk, *Thin Solid Films* 517 2184 (2009)

- [42] R. Wuerz, A. Eicke, M. Frankenfeld, F. Kessler, M. Powalla, P. Rogin, O. Yazdani-Assl, *Thin Solid Films* 517 2415 (2009)
- [43] D.H. Cho, Y.D. Chung, K.S. Lee, K.H. Kim, J.H. Kim, S.J. Park, J. Kim, *Current Applied Physics*, 13 2033 (2013)
- [44] K. Herz, A. Eicke, F. Kessler, R. Wachter, M. Powalla, *Thin Solid Films* 431–432 392 (2003)
- [45] D. Amouzou, J. Dumont, L. Fourdrinier, J.B. Richir, F. Maseri, R. Sporcken, *Thin Solid Films* 531 535 (2013)
- [46] K.B. Kim, M. Kim, J. Baek, Y.J. Park, J.R. Lee, J.S. Kim, C. Jeon, *Electron. Mater. Lett.*, 10 1 247 (2014)
- [47] R. Wuerz, A. Eice, F. Kessler, S. Paetel, S. Efimenko, C. Schlegel, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 100 132 (2012)
- [48] E. Ahmed, A.E. Hill, R.D. Pilkington, R.D. Tomlinson, J. Leppauori, J. Levoska, and O. Kusmartseva, *J. Mater. Sci.* 32, 5611 (1997)
- [49] B.A. Mansour, I.K. El Zawawi, A. Abdel-All and H Shaban, *J Phys Chem Solids.* 65 1353 (2004)
- [50] S.R. Wenham, M.A. Green, M.E. Watt and R. Corkish, *Applied Photovoltaics 2<sup>nd</sup> Edition*, (eds) S R Wenham, M A Green, M E Watt and R Corkish (New York, NY: Earthscan Publications Ltd) p63 (2007)

## Conclusion Générale

Au cours des dernières années, des progrès rapides ont été réalisés dans la recherche et le développement de cellules solaires en couches minces CIGS.

Dans cette optique, l'objectif de ce présent travail est d'élaborer un processus reproductible pour l'obtention de lingots CIGS de bonnes qualités. Par la suite, des couches minces de CIGS déposées à partir des lingots  $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$  et  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  obtenus, seront analysées dans le but de fabriquer des composés photovoltaïques efficaces.

Une meilleure compréhension a été acquise des lingots CIGS par comparaison entre les différentes approches d'élaboration du quaternaire, ceci nous a permis de mettre en évidence les phases que traverse le composé avant d'atteindre la phase chalcopryrite voulue, Cela a conduit à la conception d'un nouveau mécanisme d'optimisation. Après plusieurs modifications sur le cycle thermique de croissance du CIGS, on aboutit aux paramètres d'élaboration optimums constitués essentiellement de la durée et la vitesse des étapes d'échauffement, de cristallisation et de refroidissement. L'impact de ces paramètres est déterminant sur les propriétés structurales, optiques et électriques des matériaux chalcopryrites CIGS finis. Ainsi, pour garantir un résultat homogène à la fin de l'étape de réalisation. Des paliers de température combinés à des vitesses réduites d'échauffements sont mis en place, pour éviter le phénomène de surpression dû à la formation des phases binaires au cours de l'étape d'échauffement, et aussi pour donner le temps nécessaire aux éléments à se recombinaison au cours de la fusion. A ce stade, un mélange manuel a été instauré pour une meilleure homogénéité. Enfin, une prolongation du palier au cours de la cristallisation alliée à un refroidissement gradué, permettent la formation et la fixation de la phase chalcopryrite voulue.

Les lingots de  $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$  et  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  élaborés ainsi, ont subi différentes préparations afin d'être analysés : structurellement, optiquement et électriquement.

La présence de plans (h,k,l) tels que: (101), (112), (103), (211), (213), (301), (312), (008) et (424) mis en évidence par caractérisation XRD, ainsi que la valeur du rapport  $c/a \approx 2$ ,

confirment la nature chalcopyrite des lingots CIGS obtenus dans les conditions de croissance optimisées.

Très peu de travaux sur les propriétés optiques des composés chalcopyrites sous forme lingots ont été rapportés dans la littérature. Nous avons utilisé une technique mise au point au niveau de notre laboratoire, afin d'adapter nos lingots CIGS aux mesures de spectrophotométrie et de déterminer le gap optique de nos échantillons. La caractérisation par spectrophotomètre (UV-VIS-NIR) a permis de déterminer le gap des lingots CIGS à 1.23 et 1.39 eV respectivement pour les proportions  $x=0.2$  et  $0.5$ .

Le résultat de la croissance des lingots CIGS et la sélection de la meilleure technique d'élaboration, a permis de donner des échantillons aptes aux manipulations, découpes et polissages. Ces étapes sont nécessaires pour l'obtention de fines couches de 1mm d'épaisseur, destinées à la caractérisation électrique. Les mesures à température ambiante sur ces derniers ont donné des valeurs de résistivités de 16  $\Omega.cm$  pour le  $CuIn_{0.8}Ga_{0.2}Se_2$  et de 108  $\Omega.cm$  pour le  $CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se_2$ . Les porteurs majoritaires sont de type p pour tous les échantillons obtenus.

Les résultats structurels, optiques et électriques des lingots CIGS obtenus, sont comparables à ceux d'autres matériaux du même type, élaborés par d'autres techniques. Ils peuvent donc être utilisés dans la fabrication des cellules solaires.

Sur la base des résultats obtenus, des films de CIGS ont été déposés sur des substrats de verre et inox SS par une technique d'évaporation optimisée et adaptée pour des sources prélevées à partir des lingots  $CuIn_{0.8}Ga_{0.2}Se_2$  et  $CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se_2$ . Les résultats des couches de  $CuIn_{0.8}Ga_{0.2}Se_2$  et  $CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se_2$  ont été caractérisés par différentes méthodes analytiques comprenant: la diffraction des rayons X (GIXRD), des mesures par spectrophotomètre UV / visible / proche infrarouge, des images par microscope métallographique et par microscope électronique à balayage MEB ont été prises de la surface des films de CIGS. Enfin, des caractérisations électriques ont été effectuées pour déterminer le type et la valeur de la conductivité.

Les analyses par diffraction des rayons X ont confirmé la structure chalcopyrite de tous les échantillons élaborés. De plus, on a noté que le plan (112) constitue le pic d'intensité la plus

élevée. Il représente l'orientation préférentielle. Aussi un décalage de l'angle d'incidence a été détecté avec la variation de la proportion x.

Les spectres de transmission, réflexion et d'absorption, ont montré un comportement typique du composé chalcopyrite CIGS. Des gaps de 1.16 et 1.30 eV respectivement pour les couches minces de  $\text{CuIn}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Se}_2$  et  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  ont été obtenus. Ces résultats montrent une augmentation de la valeur du gap avec la proportion de gallium.

Les mesures électriques ont mis en évidence le décalage des valeurs de conductivité pour les couches à substrat en verre et ceux en SS, cela a été lié à la diffusion qui se produit entre la couche CIGS et le substrat en SS. Une conductivité de type p a été détectée pour toutes les couches minces CIGS déposées.

L'élaboration et l'analyse des films minces CIGS ont démontré que les propriétés des films élaborés à partir des lingots CIGS optimisés, correspondent à celles préparées dans le cadre d'autres travaux. Ces caractéristiques et paramètres importants sont nécessaires pour la production de dispositifs à haut rendement.

### **Recommandations futures :**

1. La conception du système d'élaboration a abouti à la production de lingots de bonne qualité, reproductibles. Cependant, on pense qu'une amélioration peut se faire par l'introduction d'un système mécanique de vibration, afin de remplacer le système manuel, pour un contrôle plus précis de la vitesse et du temps de vibration.
2. Le présent travail a révélé la structure cristalline, la morphologie et l'homogénéité des lingots CIGS. Une étude de la surface des lingots par microscopie électronique et analyse chimique, pourra donner plus d'informations sur la structure des lingots et leurs propriétés stœchiométriques.
3. La technique mise en place pour l'analyse par spectrophotométrie des lingots doit être optimisée afin de trouver les paramètres idéaux du processus de préparations des échantillons.
4. Le travail préliminaire réalisé sur les films minces CIGS à révélé plusieurs informations qui ouvrent de nouvelles voies d'études. Le processus de dépôt peut être optimisé par l'utilisation d'une technique autre que la méthode PVD, comme la technique CSVT, ou plus encore les dépôts par injection d'encre CIGS.
5. Les caractéristiques des couches CIGS sur inox doivent faire l'objet d'un travail plus large, comme des caractérisations de surface par microscope AFM et analyse chimique, afin de développer des couches anti diffusion entre le substrat et la couche CIGS.
6. Enfin, une étude plus précise, du profil du gap et de la résistivité, peut se faire en élargissant la gamme de la composition  $x$  des échantillons obtenus.