

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR -ANNABA-



جامعة باجي مختار - عنابة -

Année 2018

Faculté des Sciences
Département de Physique

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
DOCTORAT en sciences

Spécialité

Physique des matériaux

Thème

Etude et élaboration du composé ternaire CuInSe₂
en couches minces pour des applications
photovoltaïques

Présentée par :

Ouissem BENHALIMA

Directeur de thèse : Bouzid HADJOUJJA Professeur Université d'Annaba

Devant le jury

Président: Allaoua CHIBANI Professeur Université d'Annaba

Examineurs: Saidi KHIARI Professeur Université d'El-Tarf

 Brahim BELFARHI MCA Université de Guelma

Membre invité: Baghdadadi CHOUIAL Professeur Université d'Annaba

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

﴿ وَقُلْ اَعْمَلُوا فِى سَبِیْلِ اللّٰهِ عَمَلَكُمْ وَرِسُوْلُهُ وَالْمُؤْمِنُوْنَ ﴾

[سورة التوبة: 105]



DEDICACES

Je dédie ce modeste travail de thèse ...

*À la mémoire de la plus belle créature que Dieu a créée sur terre,
À la source de tendresse, de patience et de générosité qu'elle était,
À la mémoire de la plus chère ma défunte mère.*

*À mon père qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour
et son soutien.*

*À mon mari qui a toujours été à mes côtés
À mes chères enfants : Saif-Eddine, Mazin, Amdjad et Amani
À mes chères sœurs : Hassina et Widad*

À mon frère : Fatah

*À toute personne qui, même par un mot, m'a donné la force
de continuer*

Remerciements

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire des semi-conducteurs (LSC) de l'université Badji Mokhtar d'Annaba. Que monsieur le professeur **DOGHMANE Abdelaziz**, directeur du laboratoire, soit ici remercier de m'avoir accueilli dans son laboratoire.*

*J'exprime toute ma gratitude au professeur **HADJOUJJA Bouzid**, mon directeur de thèse, pour son aide, sa patience durant ces années de thèse, et particulièrement pour la confiance qu'il m'a accordée. Sous sa direction, j'ai eu l'opportunité de travailler librement, tout en bénéficiant de ses connaissances et ses orientations.*

*Je voudrais remercier très chaleureusement monsieur le professeur **CHIBANI Allaoua**, de l'université Badji Mokhtar d'Annaba, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, et de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.*

*Mes remerciements vont également à monsieur le professeur **KHIARI Saidi** de l'université Chadli Bendjedid d'El Taref, et monsieur **BELFARHI Brahim**, maître de conférences à l'université du 08 mai 45 de Guelma, qui m'ont fait l'honneur et le plaisir en acceptant de faire partie du jury et d'examiner ce travail. Vos remarques, suggestions et critiques me seront très instructifs et bénéfiques.*

*J'adresse mes sincères remerciements à monsieur le professeur **CHOUIAL Baghdadi** de l'université Badji Mokhtar d'Annaba, qui m'a honoré en acceptant de faire partie du jury en tant que membre invité.*

Je ne saurais oublier de remercier mon mari pour ses encouragements et le soutien morale dont il m'a fait preuve tout au long de la préparation de cette thèse.

Je tiens aussi à remercier tous les membres du laboratoire des semi-conducteurs, pour leurs encouragements à l'aboutissement de ce travail.

المخلص

هذا العمل يدخل في إطار استخدام طريقة نقل البخار قصير المدى لمسافات صغيرة، والتي تُعرف باللغة الانجليزية (Close Spaced Vapor Transport)، لوضع طبقة رقيقة من ثنائي سيلينيوم النحاس والاندسيوم، وهذا لاستعمالها كطبقة ماصة للأشعة الضوئية التي تُعتبر عنصر هام في تركيب الخلية الشمسية. هذه التقنية بسيطة وغير مُكلفة. ومع ذلك، فإنه يتطلب استخدام الغاز الناقل (في هذه الحالة اليود)، والذي يُمكن أن يكون لديه آثار سلبية على الطبقات المتحصل عليها، إذا لم يتم التحكم فيه بشكل جيد. لهذا السبب، درسنا ظروف استخدام هذا الغاز الناقل، للقضاء أو الحد من آثاره الضارة على التبلور الجيد لطبقات CuInSe_2 المحضرة. المادة المستخدمة للتخضير هي مسحوق تم الحصول عليه بعد طحن سبيكة من CuInSe_2 المنتجة. لذلك بدأنا عملنا التجريبي من خلال تطوير سبيكة CuInSe_2 باستخدام طريقة مستوحاة من تقنية بريجمان العمودية، وهذا باستعمال عناصر ذات درجة نقاوة عالية. وسائط التخضير لهذا المركب حُسنت، و السبائك المتحصل عليها تم فحصها بالأشعة السينية (RX)، تقنية هول (effet Hall) والطيف الضوئي (spectrophotomètre). وقد أظهرت هذه التحليلات أن السبائك المُتحصل عليها لديها خصائص ضوئية جيدة. بعد ذلك تم سحق هذه السبيكة ليتم وضعها كطبقة رقيقة بتقنية CSVT. التحليل المورفولوجي للطبقة (CIS 3)، المُتحصل عليها في مُفاعل مفتوح مع اليود الساخن، اظهر أن الطبقة مُلوثة بشكل قليل جدا من اليود مقارنة بالطرق الأخرى. وبالإضافة إلى ذلك، اظهر تحليل EDS لهذه الطبقة، نسبة $\text{Cu/In}=1.03$. زيادة على ذلك، فإن تحليل MEB اظهر أن الطبقة المُتحصل عليها لها مظهر بلوري جيد مع متوسط حجم الحبة حوالي $0.3 \mu\text{m}$ ومتوسط سُمك الطبقة يُقدر بـ $4 \mu\text{m}$. كما اظهر التحليل بالطيف الضوئي أن عرض الفجوة البصرية يُقارب 1 eV في درجة حرارة الغرفة و معامل امتصاصها اكبر من 10^5 cm^{-1} . وطبقا لقياسات تقنية هول، فإن هذه الطبقة لها ناقلية من النوع P مع مقاومة منخفضة ($0.12 \Omega\text{cm}$). الخصائص الهيكلية و البصرية و الكهربائية للعينة (CIS3) تُبين أن هذه العينة لديها خصائص ضوئية جيدة. وبالتالي فإنه يُمكن استنتاج أن استخدام تقنية CSVT، بمفاعل مفتوح و إيود ساخن، يسمح لنا بالحصول على طبقات رقيقة من المادة CuInSe_2 ، لديها خصائص ضوئية جيدة، والتي يُمكن استخدامها كطبقة ماصة في صناعة الخلايا الشمسية.

Résumé

Le présent travail s'inscrit dans le cadre de l'utilisation de la méthode de transport de vapeur à courte distance CSVT (Close Spaced Vapor Transport) pour déposer des couches minces de di-séléniure de cuivre et d'indium (CuInSe_2), afin de les utiliser comme couche absorbante dans la fabrication des photopiles solaires. Cette technique se présente comme simple et peu onéreuse. Cependant, elle nécessite l'utilisation d'un gaz porteur (dans notre cas l'iode), qui peut avoir des effets néfastes sur les couches déposées, s'il n'est pas bien maîtrisé. Pour cette raison, nous avons étudié et optimiser les conditions d'utilisation de ce gaz porteur, pour éliminer ou à la limite réduire ses effets nuisibles à la bonne cristallinité des couches de CuInSe_2 déposées. Le matériau source utilisé pour le dépôt est une poudre obtenue après broyage du lingot de CuInSe_2 élaboré. On a donc commencé notre travail expérimental par l'élaboration des lingots de CuInSe_2 par une méthode inspirée de la technique de Bridgman verticale, avec des précurseurs d'une grande pureté. Les paramètres d'élaboration de ce composé ont été optimisés et les lingots obtenus ont été caractérisés par diffraction de rayons X, effet Hall et spectrophotomètre. Ces analyses ont montrés que les lingots obtenus présentent de bonnes propriétés optoélectroniques. Ces lingots de CuInSe_2 élaborés ont été broyés pour être déposé comme couche mince par la technique CSVT. L'analyse morphologique de la couche (CIS 3) déposée dans un réacteur ouvert avec l'iode chauffé est légèrement contaminée par l'iode avec un bon empilement des cristallites. En outre, l'analyse par EDS a montré la quasi-stœchiométrie de cette couche, avec un rapport $\text{Cu/In}=1.03$. D'après, la caractérisation par MEB de l'échantillon CIS 3, on a constaté que la couche déposée, présente un aspect bien garni en cristallites avec une taille moyenne de grains d'environ $0.3 \mu\text{m}$, et une épaisseur moyenne de la couche, estimée à $4 \mu\text{m}$. Les études structurales de CIS 3 ont montré que sa structure est chalcopyrite. La largeur du gap optique a été trouvé proche de 1 eV à température ambiante et son coefficient d'absorption supérieur à 10^5 cm^{-1} . D'après les mesures d'effet Hall, cette couche présente une conductivité de type p avec une faible résistivité, de l'ordre de $0.12 \Omega\text{cm}$. Les caractéristiques structurales, optiques et électriques de CIS 3 montrent que cet échantillon présente de bonnes propriétés optoélectroniques. On peut donc en déduire que l'utilisation de la technique CSVT, avec réacteur ouvert et iode chauffé permet le dépôt de couches minces de CuInSe_2 , présentant de bonnes propriétés optoélectroniques, et qui peuvent donc être utilisés comme couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires.

Mots clés : Cellules solaires, couches minces, CuInSe_2 , CSVT.

Abstract

In this work we investigate the use of the Close Spaced Vapor Transport (CSVST) method to deposit thin layers of copper-indium di-selenide (CuInSe_2) in order to use them as an absorbing layer in the manufacture of solar cells. This technique is simple and inexpensive. However, it requires the use of a carrier gas (in this case iodine), which can have adverse effects on the deposited layers, if it is not well controlled. For this reason, we have studied and optimized the conditions of use of this carrier gas so as to eliminate or limit its harmful effects on the crystalline properties of the deposited CuInSe_2 layers. The source material used for the deposition is a powder obtained by grinding the CuInSe_2 ingot. We began this experimental work by preparing the CuInSe_2 ingots using a method inspired by the vertical Bridgman technique, with precursors of high purity. The preparation parameters of this compound were optimized and the obtained ingots were characterized by X-ray diffraction, Hall Effect and spectrophotometer. These analyzes have shown that the obtained ingots have good optoelectronic properties. These prepared CuInSe_2 ingots were crushed and the obtained powder was used to deposit the CuInSe_2 thin films by the CSVST technique. The morphological analysis of the layer (CIS 3) deposited in an open reactor with heated iodine is slightly contaminated by iodine with a good stack of crystallites. In addition, the EDS analysis showed the quasi-stoichiometry of this layer, with a Cu / In ratio = 1.03. According to the SEM characterization of the sample CIS 3, it has been found that the deposited layer has a well-crystallized appearance with an average grain size of about 0.3 μm and an average layer thickness estimated at 4 μm . The XRD analysis of CIS 3 has shown that it has a chalcopyrite structure. The width of the optical gap was found to be close to 1 eV at room temperature and its absorption coefficient is greater than 10^5 cm^{-1} . According to the Hall Effect measurements, this layer has a p-type conductivity with a low resistivity, of the order of 0.12 Ωcm . The structural, optical and electrical characteristics of CIS 3 show that this sample has good optoelectronic properties. Thus we can deduce that the use of the CSVST technique, with open reactor and heated iodine, allows the deposition of CuInSe_2 thin films, having good optoelectronic properties, and can be used as an absorber layer in the manufacture of solar cells.

Keywords: solar cells, thin films, CuInSe_2 , CSVST.

Liste des figures

<i>Figure</i>	<i>Désignation</i>	<i>Page</i>
Chapitre I		
I.1	<i>La réaction de la fission.</i>	05
I.2	<i>La réaction de fusion.</i>	05
I.3	<i>Jonction PN à l'équilibre.</i>	12
I.4	<i>Les différents composants d'une cellule solaire.</i>	13
I.5	<i>Courbe I-V d'une cellule solaire sous éclairnement.</i>	14
I.6	<i>Schéma du circuit équivalent d'une cellule solaire.</i>	15
I.7	<i>Schéma d'une cellule solaire à base de silicium amorphe.</i>	18
I.8	<i>Schéma d'une cellule solaire à base de tellurure de Cadmium.</i>	19
I.9	<i>Schéma représentatif d'une cellule solaire à base de CIGS.</i>	20
I.10	<i>Représentation d'une cellule solaire à multi-jonctions.</i>	20
Chapitre II		
II.1	<i>Schéma représentatif d'un empilement d'une cellule solaire à base de $CuInSe_2$.</i>	27
II.2	<i>Obtention de la structure chalcopyrite par substitution progressive des éléments.</i>	30
II.3	<i>Structure cristalline du : (a) ZnS et (b) $CuInSe_2$.</i>	30
II.4	<i>Paramètres de mailles du réseau chalcopyrite du $CuInSe_2$</i>	37
II.5	<i>Cellule élémentaire mettant en évidence les paramètres de distorsion tétragonale μ et η.</i>	37
II.6	<i>Diagramme ternaire du système Cu-In-Se et diagramme pseudo-binaire $Cu_2Se-In_2Se_3$.</i>	39
II.7	<i>Coefficient d'absorption de quelques matériaux utilisés pour la fabrication des cellules solaires en couches minces.</i>	41
II.8	<i>Diagramme de phase du composé ternaire $CuInSe_2$ incluant le type de conduction et les différents défauts présents.</i>	43
II.9	<i>Diagramme de bande d'une cellule solaire en couches minces à base de $CIGSe$</i>	44
Chapitre III		
III.1	<i>Schéma du four utilisé.</i>	52
III.2	<i>Images réelles des précurseurs (Cu, In, Se_2) utilisés.</i>	53

III.3	<i>Balance de précision.</i>	54
III.4	<i>Tube chargé par le mélange des éléments.</i>	55
III.5	<i>Cycle thermique utilisé pour l'élaboration du composé CuInSe₂.</i>	56
III.6	<i>Image du lingot CIS élaboré avant son extraction du tube en quartz.</i>	57
III.7	<i>Image du lingot CIS élaboré après son extraction du tube en quartz.</i>	57
III.8	<i>Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires.</i>	58
III.9	<i>Schéma de principe du diffractomètre.</i>	59
III.10	<i>Spectre de diffraction de rayons X du composé CuInSe₂.</i>	60
III.11	<i>Représentation schématique de l'effet Hall dans un barreau semi-conducteur.</i>	63
III.12	<i>Schématization de la technique de Van der Pauw pour la mesure de la résistivité.</i>	63
III.13	<i>Tronçonneuse utilisée pour la découpe des échantillons CIS.</i>	65
III.14	<i>Pastille de CuInSe₂ obtenue après découpe.</i>	65
III.15	<i>Mesure de l'épaisseur de la pastille de CuInSe₂.</i>	65
III.16	<i>Pastille de CuInSe₂ sur porte échantillon.</i>	66
III.17	<i>Banc de mesure d'effet Hall (HMS 3000).</i>	67
III.18	<i>Logiciel d'exploitation du système d'effet Hall.</i>	67
III.19	<i>Spectrophotomètre Cary 5000.</i>	69
III.20	<i>Cuvette de solution, en blanc le solvant et en noir notre échantillon.</i>	70
III.21	<i>Absorption en fonction de la longueur d'onde du composé CuInSe₂</i>	70
III.22	<i>($ah\nu$)² en fonction de $h\nu$ du composé CuInSe₂.</i>	71
Chapitre IV		
IV.1	<i>Schéma descriptif du réacteur de CSVT.</i>	77
IV.2	<i>Schéma descriptif de la zone de réaction du CuInSe₂ dans le réacteur.</i>	79
IV.3	<i>Imagerie en microscope électronique à balayage de l'échantillon CIS 1.</i>	81
IV.4	<i>Imagerie en microscope électronique à balayage de l'échantillon CIS 2.</i>	81
IV.5	<i>Imagerie en microscope électronique à balayage de l'échantillon CIS 3.</i>	82
IV.6	<i>Vue de la coupe transversale de l'échantillon CIS 3.</i>	83
IV.7	<i>Spectre de diffraction de rayons X de CIS 1 : 1, CuI ; 2, In₆Se₇ ; 3, Cu₂Se ; 4, CuSe₂ ;</i>	84
IV.8	<i>Spectre de diffraction de rayons X de CIS 2 : 1, In₆Se₇ ; 2, Cu₂Se.</i>	85
IV.9	<i>Spectre de diffraction de rayons X de CIS 3.</i>	85
IV.10	<i>Transmittance en fonction de $h\nu$ de l'échantillon CIS 3.</i>	88
IV.11	<i>Coefficient ($ah\nu$)² en fonction de $h\nu$ de l'échantillon CIS 3.</i>	89

Liste des Tableaux

<i>Tableau</i>	<i>Désignation</i>	<i>Page</i>
Chapitre II		
II.1	<i>Quelques propriétés physico-chimiques des éléments Cu, In et Se</i>	33
II.2	<i>Energie de formation des défauts dans le CuInSe₂ d'après Neumann</i>	35
II.3	<i>Propriétés physico-chimique du composé ternaire CuInSe₂.</i>	36
II.4	<i>Relation entre la composition et le type de conduction dans le CIS.</i>	42
Chapitre III		
III.1	<i>Propriétés physiques du Cuivre, Indium et Sélénium.</i>	53
III.2	<i>Résultats de la pesée des éléments.</i>	55
III.3	<i>Caractéristiques électriques du composé CIS préparé.</i>	68
Chapitre IV		
IV.1	<i>Conditions de déposition.</i>	78
IV. 2	<i>Composition chimique des couches minces obtenues déterminée par EDS.</i>	80
IV.3	<i>Paramètres cristallins de la couche CIS 3.</i>	86
IV.4	<i>Paramètres électriques de la couche CIS 3.</i>	87

Liste des Symboles

PV	Photovoltaïque	Na	Sodium
Ge	Germanium	B	Champ magnétique
B	Bore	CIS	CuInSe ₂
P	Phosphore	CIGSe	CuInGaSe ₂
ZCE	Zone de charge d'espace	MoSe₂	Di-séléniure de molybdène
ρ	Résistivité du matériau	R_H	Coefficient de Hall
V₀	Barrière de potentiel	μm	Micromètre
E₀	Champ électrique interne	ZnS	Sulfure de zinc
I_s	Courant de saturation	E_g	Energie de gap
I_{cc}	Courant de court-circuit	CBD	Chemical Bath Deposition
V_{co}	Tension à circuit ouvert	OTC	Oxyde Transparent Conducteur
eV	Electron-Volt	ZnO	Oxyde de zinc
FF	Facteur de forme	ITO	Oxyde d'indium-étain
P_{max}	Puissance maximale	Si	Silicium
P_{in}	Puissance lumineuse incidente	Zn	Zinc
η	Rendement	In	Indium
I_{ph}	Courant photo-généré	Se	Sélénium
R_s	Résistance série	Cu	Cuivre
R_{sh}	Résistance parallèle (shunt)	Ga	Galium
a-Si	Silicium amorphe	μ_H	Mobilité de Hall
a-Si:H	Silicium amorphe hydrogéné	θ_d	Température de Debye
S	Soufre	Δm	Ecart à la molécularité
Sn	Etain	Δs	Ecart à la stœchiométrie
T_f	Température de fusion	V_{Se}	Lacune de sélénium
GaAs	Arséniure de gallium	CSV_T	Close Spaced Vapour Transport
μ	Déplacement	η	Déformation tétragonale
Ar	Argon	a, c	Paramètres de maille
β	Largeur à mi-hauteur	PLD	Pulsed Laser Deposition
R_{Cu-Se}	Distance inter (anion-cation)	v	Fréquence de l'onde du photon
d_{hkl}	Distance inter-réticulaire	ODC	Composé à Défauts Ordonnés
θ	Demi-angle de déviation	α	Coefficient d'absorption
λ	Longueur d'onde des rayons X	A	Constante de proportionnalité
D	Taille des cristallites	h	Constante de Planck
EDS	Spectroscopie Dispersive en Energie	DRX	Diffraction des rayons X
MET	Microscopie électronique à transmission	MEB	Microscope électronique à balayage
°C	Degré Celsius	Pa	Pascal
MgF₂	Fluorure de magnésium	SLG	Soda Lime Glass
Mo	Molybdène	Al	Aluminium
CdS	Sulfure de cadmium	Ni	Nickel

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	1
Chapitre I Généralités sur les énergies & le photovoltaïque	3
<i>I.1. Introduction</i>	4
<i>I.2. Différentes sources d'énergies</i>	4
<i>I.2.1. L'énergie nucléaire</i>	4
<i>I.2.1.1. La fission</i>	4
<i>I.2.1.2. La fusion</i>	5
<i>I.2.2. Les énergies fossiles</i>	6
<i>I.2.2.1. Le charbon</i>	6
<i>I.2.2.2. Le pétrole</i>	6
<i>I.2.2.3. Le gaz naturel</i>	6
<i>I.2.3. les énergies renouvelables</i>	7
<i>I.2.3.1. L'énergie éolienne</i>	7
<i>I.2.3.2. L'énergie hydraulique</i>	7
<i>I.2.2.3. La biomasse</i>	8
<i>I.2.2.4. La géothermie</i>	9
<i>I.2.2.5. L'énergie des mers (énergie marine)</i>	9
<i>I.2.2.6. L'énergie solaire</i>	9
<i>I.3. La conversion photovoltaïque</i>	10
<i>I.3.1. Historique de l'effet photovoltaïque</i>	10
<i>I.3.1. Jonction PN</i>	11
<i>I.4. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire</i>	12
<i>I.4.1. Les paramètres caractérisant une cellule solaire</i>	13
<i>I.4.1.1. Courant de court-circuit I_{cc}</i>	14
<i>I.4.1.2. Tension à circuit ouvert V_{co}</i>	14
<i>I.4.1.3. Facteur de forme FF</i>	14
<i>I.4.1.4. Rendement de conversion</i>	15
<i>I.4.2. Schéma électrique équivalent d'une cellule solaire</i>	15
<i>I.5. Les matériaux destinés à la conversion photovoltaïque</i>	16
<i>I.5.1. La filière silicium</i>	16
<i>I.5.1.1. Le silicium monocristallin</i>	16
<i>I.5.1.2. Le silicium polycristallin</i>	17
<i>I.5.2. La filière couche mince</i>	17
<i>I.5.2.1. Le silicium amorphe (α-Si)</i>	18
<i>I.5.2.2. Le tellure de Cadmium (CdTe)</i>	18
<i>I.5.2.3. Le di-séléniure de cuivre et d'indium</i>	19
<i>I.5.3. Les cellules multi-jonctions</i>	20
<i>I.5.4. Les cellules nanocristallines à colorant ou «cellules de Graëtzl»</i>	21
<i>I.5.5. Les cellules photovoltaïques organiques</i>	21
<i>I.6. Conclusion</i>	22
<i>I.7. Références</i>	23

Chapitre II	Propriétés du composé ternaire CuInSe_2	25
II.1.	Introduction	26
II.2.	Les différents composants d'une cellule solaire	26
II.2.1.	Substrat de verre	27
II.2.2.	Contact arrière	27
II.2.3.	Couche absorbante	28
II.2.4.	Couche tampon	28
II.2.5.	Couche fenêtre	29
II.2.6.	Contact avant	29
II.3.	Les composés chalcopyrites	30
II.4.	Le matériau absorbeur CuInSe_2	31
II.4.1.	Propriétés des constituants de base du CuInSe_2	32
II.4.1.1.	Le cuivre (Cu)	32
II.4.1.2.	L'indium (In)	33
II.4.1.3.	Le sélénium (Se)	33
II.4.2.	Les défauts chimiques dans le composé CuInSe_2	34
II.4.3.	Les propriétés physicochimiques du composé CuInSe_2	35
II.4.3.1.	Les propriétés structurales et diagramme d'équilibre	36
II.4.3.2.	Propriétés optiques	40
II.4.3.3.	Propriétés électriques	41
II.5.	Conclusion	44
II.6.	Références	45
Chapitre III	Elaboration et caractérisation des lingots de CuInSe_2	50
III.1	Introduction	51
III.2.	Elaboration du composé CuInSe_2	51
III.2.1.	Conditions d'élaboration	51
III.2.2.	Propriétés des éléments de base utilisés	52
III.2.3.	Pesée et préparation stœchiométrique des mixtures	53
III.2.4.	Préparation du tube en quartz	55
III.2.5.	Cycle thermique d'élaboration	56
III.3	Caractérisation des lingots de CuInSe_2	57
III.3.1.	Caractérisation structurale	57
III.3.1.1.	Diffraction des rayons X	57
III.3.1.2.	Conditions d'analyses	59
III.3.1.3.	Spectre de diffraction de rayons X	60
III.3.1.4.	Paramètres de maille	61
III.3.1.5.	Taille moyenne des cristallites	61
III.3.2.	Caractérisation électrique	62
III.3.2.1.	Principe de l'effet Hall	62
III.3.2.2.	Mesure de la résistivité	63
III.3.2.3.	Préparation de l'échantillon élaboré	64
III.3.2.4.	Technique de mesure d'effet Hall	66
III.3.2.5.	Résultats obtenus	68
III.4.	Caractérisation optique	68
III.4.1.	Appareil de mesure	68
III.4.2.	Mesure de l'absorption du composé CuInSe_2	69

III.4.3. Détermination du gap du composé CuInSe_2	70
III.5. Conclusion	71
III.6. Références.....	72

Chapitre IV **Dépôt des Couches minces de CuInSe_2
par la technique CSVT.....** **74**

IV.1. Introduction.....	75
IV.2. Méthodes de dépôt des couches minces de CuInSe_2	75
IV.3. Description de la technique CSVT	76
IV.4. Conditions expérimentales.....	77
IV.5. Caractérisation des couches minces de CuInSe_2	79
IV.5.1. Caractérisation morphologique et structurale.....	79
IV.5.1.1. Composition chimique.....	79
IV.5.1.2. Caractérisation morphologique.....	80
IV.5.1.3. Caractérisation structurale.....	83
IV.5.2. Caractérisation électrique.....	86
IV.5.3. Caractérisation optique.....	87
IV.5.3.1. Détermination du coefficient d'absorption.....	87
IV.5.3.2. Détermination du gap optique.....	89
IV.6. Conclusion.....	89
IV.7. Références.....	91
Conclusion générale.....	95

Introduction générale

Etant donné les enjeux environnementaux, économiques et sociaux auxquels se retrouve confrontée notre planète, la lutte contre le réchauffement climatique et l'épuisement des ressources en énergie fossile imposent à nos sociétés de repenser leurs modes de production et de consommation énergétique. Depuis plusieurs décennies, les combustibles fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel) couvrent environ 80 % des besoins en énergie primaire de l'humanité. Ces combustibles qui sont, d'une part en quantité finie sur terre, donc épuisables, et émettent en brûlant, du dioxyde de carbone (CO_2), qui contribue pour une large part à l'augmentation de l'effet de serre. Donc, il est désormais urgent d'ouvrir la voie à la recherche d'alternatives énergétiques moins polluantes et renouvelables. Dans ce contexte, les technologies photovoltaïques font partie de ces alternatives, pour répondre aux exigences énergétiques modernes. En effet, le soleil est considéré comme une ressource non limitée à l'échelle humaine, non polluante et les matériaux utilisés pour la fabrication des cellules photovoltaïques sont réutilisables.

La technologie la plus largement utilisée actuellement pour la conversion photovoltaïque est celle des cellules solaires à base de silicium cristallin. Cependant, les températures élevées et les nombreuses étapes du procédé de fabrication, en font d'elle une technologie assez complexe, ce qui rend intéressant le développement des cellules solaires à base d'autres matériaux et d'autres procédés. En effet, certains matériaux semi-conducteurs peuvent être déposés en couches minces et se substituer au silicium cristallin. Leurs coefficients d'absorption sont environ 100 fois supérieurs à celui du silicium cristallin. De plus, une faible quantité de matière est suffisante pour déposer la couche absorbante; ce qui va entraîner la réduction des coûts de production des cellules solaires. Parmi les technologies de deuxième génération les plus développées, quatre sous-filières peuvent être distinguées: le silicium amorphe, le CdTe, le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ et le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Outre la faible épaisseur des couches et le coefficient d'absorption élevé, ces sous filières sont intéressantes par la diversité des procédés de synthèse. En particulier, la technologie $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, couramment appelée CIGS, présente des rendements records. C'est donc une technologie photovoltaïque prometteuse.

Plusieurs procédés sont disponibles pour la synthèse de la couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires, mais il faut également noter que certaines techniques d'élaboration sous vide, emploient des dispositifs expérimentaux sophistiqués et par conséquent très coûteux. Pour limiter le coût d'investissement et réduire le coût de production,

Introduction générale

des méthodes de dépôts assez simples, ne nécessitant pas de systèmes sous vide ont été testées. Parmi ces méthodes, la technique de transport de vapeur à courte distance CSVT (close spaced vapor transport) paraît peu coûteuse, respectueuse de l'environnement et en même temps destinée à l'obtention de couches minces de bonne qualité cristalline, permettant l'amélioration des rendements de conversion photovoltaïque.

Le travail présenté dans ce manuscrit est principalement axé sur l'élaboration du composé ternaire CuInSe_2 sous forme de lingots et en couches minces.

Le présent travail de thèse s'articule autour de quatre chapitres.

- ❖ Le premier chapitre dresse une définition des différentes sources d'énergies fossiles et renouvelables, puis établit une présentation bibliographique sur les semi-conducteurs et leur utilisation dans la fabrication des cellules solaires, à savoir, les paramètres caractérisant une cellule, ainsi que son principe de fonctionnement. Une revue sur les cellules solaires des différentes générations sera exposée.
- ❖ Dans le second chapitre, nous nous focalisons sur la description du composé ternaire CuInSe_2 en tant que matériau clé dans la fabrication d'une cellule solaire, où nous abordons les différentes propriétés physico-chimiques de ce composé.
- ❖ Le troisième chapitre porte sur la synthèse et la caractérisation du matériau massif CuInSe_2 , à partir d'éléments chimiques de grande pureté, par la méthode de Bridgman vertical, qui a été mise au point au niveau de notre laboratoire.
- ❖ Dans le cadre du quatrième chapitre, on va s'intéresser au dépôt de la couche mince de CuInSe_2 , à partir de la poudre obtenue en broyant le lingot élaboré. La technique de transport de vapeur à courte distance (CSVT) va être utilisée sous différentes conditions expérimentales, où nous étudions l'influence des conditions opératoires sur la qualité de nos échantillons.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale, qui résume l'ensemble des résultats obtenus, ouvre des perspectives et présente quelques propositions pour la poursuite de notre travail.

Chapitre I

Généralités sur les énergies & le photovoltaïque

I.1. Introduction

Les atouts principaux de l'énergie solaire sont une réserve quasi-inépuisable à notre échelle, ainsi que son accessibilité géographique, en dépit de son intermittence. La conversion photovoltaïque (PV), est l'une des techniques les plus prometteuses pour exploiter l'énergie solaire. Celle-ci a connu de nombreux développements et plusieurs technologies ont émergé à ce jour. Dans ce qui suit, on va mettre l'accent sur les différentes sources d'énergies fossiles et renouvelables. Dans un deuxième temps, seront présentées les notions de base et les paramètres majeurs permettant la création d'un photo-courant et on termine par un rappel des différents types de cellules solaires.

I.2. Différentes sources d'énergies

Les sources d'énergie, ou énergies primaires se présentent sous différentes formes : combustibles fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel), énergie nucléaire et enfin énergies renouvelables (éolienne, hydraulique, biomasse, géothermie et solaire).

I.2.1. L'énergie nucléaire

L'énergie nucléaire est une énergie récente, née à la fin des années 30 avec la découverte de la réaction de fission. Sous certaines contraintes, un noyau atomique peut:

- Soit se scinder en deux morceaux à peu près égaux, on parle de fission;
- soit s'agglomérer avec un autre noyau, on parle de fusion.

La fusion et la fission libèrent toutes les deux de l'énergie sous forme de chaleur et de rayonnement, on la nomme énergie nucléaire.

I.1.2.1. La fission

La fission est la cassure d'un noyau très lourd (comme l'uranium 235 ou le plutonium 239) en deux noyaux de taille moyenne et deux ou trois neutrons (*Figure I.1*). Elle est provoquée par l'impact d'un neutron sur le noyau lourd et s'accompagne de rayonnements. Cette réaction est utilisée pour produire de l'énergie dans les centrales nucléaires.

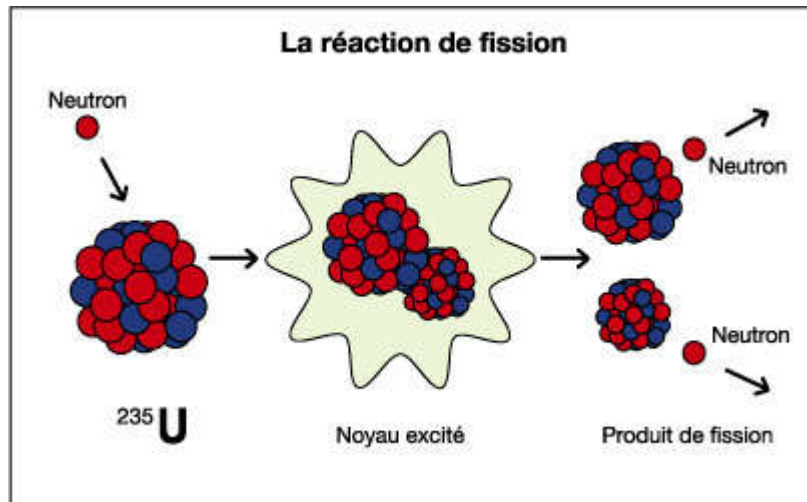


Figure I.1 : La réaction de la fission

I.1.2.1. La fusion

La fusion concerne les petits noyaux ou noyaux légers (par exemple deutérium et tritium). Ces noyaux s'assemblent pour former un noyau plus lourd et un neutron (*Figure I.2*).

La fusion deutérium-tritium ne peut se faire que si la température est très élevée (> 100 millions de degrés). Elle a lieu naturellement au cœur du soleil et des autres étoiles. Cette température est bien trop importante pour nos technologies actuelles, c'est pourquoi, on utilise la réaction de fission dans les centrales nucléaires, et non celle de fusion.

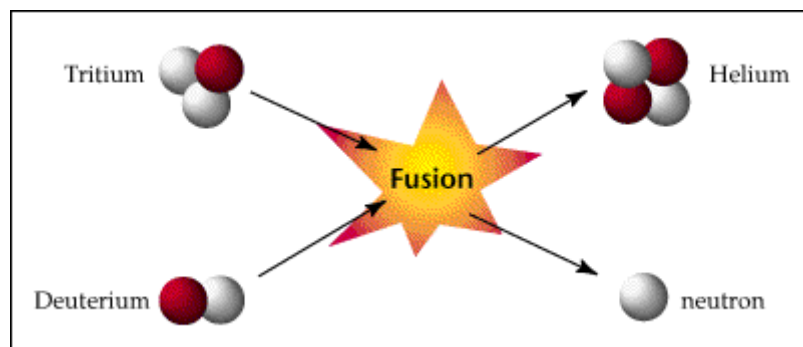


Figure I.2 : La réaction de fusion

Un réacteur nucléaire permet la production de la chaleur, qui fait bouillir de l'eau pour la transformer en vapeur, qui va entraîner des turboalternateurs pour produire de l'électricité.

La fission nucléaire ne provoque pas d'émission de gaz à effet de serre, mais produit en revanche des déchets radioactifs dont le traitement et le stockage ultime sont nécessaires.

I.2.2. Les énergies fossiles

Ce sont des matières premières que l'on trouve sous terre, issues de la décomposition de matières organiques (végétaux et organismes vivants), il y a des millions d'années. Ce sont des combustibles tels que le charbon, le pétrole et le gaz naturel. Ces ressources sont épuisables, c'est-à-dire, elles diminuent quand on les utilise, car il leur faut des millions d'années pour se former.

I.2.2.1. Le charbon

Le charbon est un combustible fossile, c'est une roche organique sédimentaire combustible composée essentiellement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Elle s'est formée à partir de débris végétaux consolidés entre d'autres couches rocheuses et altérés par la pression et la chaleur pendant des millions d'années, jusqu'à constitution d'un gisement de charbon. De tels gisements peuvent atteindre une surface de 5000 km².

Au cours de la fermentation, les dépôts minéraux passent par différents stades avec de différents pourcentages de carbone : la tourbe (60 %); le lignite (65 à 70 %); la houille (80 et 90 %) et l'anthracite (93 à 97 %). De même, le charbon de bois n'est pas naturel. C'est un charbon artificiel, qui est obtenu par combustion incomplète de végétaux.

Dans une centrale classique, le charbon pulvérisé est brûlé dans une chaudière pour porter de l'eau à ébullition et générer de la vapeur, qui entraîne une turbine couplé à un alternateur, afin de produire de l'électricité.

I.2.2.2. Le pétrole

Le pétrole est la première source d'énergie mondiale, formé à partir du plancton qui s'est déposé au fond des mers. Il fournit près de la moitié de la demande totale en énergie primaire.

I.2.2.3. Le gaz naturel

Le gaz naturel est le combustible fossile le moins polluant, il s'est formé en même temps que le pétrole. Issu de la transformation naturelle durant des millions d'années de matières organiques, le gaz provient de couches géologiques du sous-sol où il se trouve soit seul, soit en association avec du pétrole. Globalement, le gaz naturel représentait 23.9 % de la consommation d'énergie primaire.

L'utilisation des énergies fossiles, en tant que combustible, s'est véritablement développée au cours du 19^{ème} siècle à une époque où les besoins en énergie ont fortement augmenté avec le début de la révolution industrielle. Ces énergies sont faciles à transporter et à stocker.

Cependant, pour différentes raisons, il s'avère qu'il est mieux de minimiser l'utilisation de ces énergies. Tout d'abord, les réserves d'énergie fossiles commencent à s'amoinrir. Ensuite, en raison de la très forte demande en provenance des pays en voie de développement, les prix de ces énergies ne cessent d'augmenter. Et puis, lors de leur utilisation, ces énergies émettent une grande quantité de gaz à effet de serre (CO₂) qui participe fortement au réchauffement planétaire, qui devient un problème grandissant pour la terre et les êtres vivants. Selon les études, la production électrique à partir de combustibles fossiles est à l'origine de 40 % des émissions mondiales de CO₂ [1]. La société est donc confrontée à la nécessité de substituer des énergies renouvelables non polluantes aux énergies fossiles.

I.2.3. Les énergies renouvelables

Ce sont des sources d'énergie primaire inépuisables à très long terme, car issues directement ou non de l'énergie du Soleil, de la Terre ou de la gravitation. Les énergies renouvelables comprennent l'énergie solaire, l'énergie éolienne (force du vent), l'énergie hydroélectrique (barrages), la biomasse (matières organiques fournissant de l'énergie, comme le bois en brûlant), la géothermie utilisant la chaleur des profondeurs de la terre et l'énergie marémotrice utilisant la force des marées. Ces énergies ne s'épuisent pas et la plupart ne polluent pas.

I. 2.3.1. L'énergie éolienne

La force éolienne est connue et exploitée depuis des milliers d'années à travers des moulins à vent. Une éolienne est un dispositif mécanique destiné à convertir l'énergie du vent, qui peut être utilisée de deux manières :

a) Les éoliennes mécaniques : La transformation de l'énergie cinétique du vent est mécanique. Ces éoliennes mécaniques servent le plus souvent au pompage de l'eau du sous-sol où l'hélice entraîne un piston qui remonte l'eau.

b) Les aérogénérateurs : Le principe consiste à utiliser la force propulsive du vent quand sa vitesse est supérieure à 15 Km/heure, pour faire tourner les pâles. Le rotor entraîne une génératrice qui produit de l'électricité. Il existe des éoliennes à axe horizontal (leur axe de transmission est parallèle au sol) ou à axe vertical (beaucoup plus rare).

I.2.3.2. L'énergie hydraulique

La force de l'eau est utilisée depuis plus de 2000 ans par l'Homme, au début pour des applications mécaniques et depuis le 19^{ème} siècle pour la production d'électricité. La

production de l'énergie hydraulique ressemble à celle de l'énergie éolienne, cette fois c'est l'énergie mécanique provenant de l'eau qui est convertie en énergie électrique. Le déplacement de l'eau entraîne une turbine (qui tient ici lieu de rotor) et qui à son tour entraîne un alternateur. C'est ce dernier qui assure la transformation de l'énergie mécanique en énergie électrique. L'hydroélectricité est la deuxième source d'énergie renouvelable utilisée dans le monde. La puissance produite par un générateur hydraulique dépend de deux facteurs : la hauteur de la chute d'eau et le débit de l'eau.

I. 2.3.3. La biomasse

La biomasse est la source d'énergie la plus ancienne, utilisée par l'humanité. Le terme de biomasse regroupe l'ensemble des matériaux organiques provenant de la décomposition d'organismes vivants et qui peuvent devenir des sources d'énergie. Le principe consiste à transformer des matières ou déchets renouvelables d'origine végétale ou organique en énergie, en les brûlant, en les laissant pourrir (fermentation), ou en les transformant chimiquement.

La biomasse permet de produire :

a) l'énergie thermique par combustion dans une chaudière où les déchets sont brûlés pour servir à la production de chaleur.

b) l'énergie électrique par cogénération. La cogénération consiste à produire en même temps et dans la même installation de l'énergie thermique qui est utilisée pour le chauffage et la production d'eau chaude à l'aide d'un échangeur, et de l'énergie mécanique qui est transformée en énergie électrique grâce à un alternateur

c) l'énergie chimique par méthanisation (le biogaz) ou par synthèse d'alcools ou d'huiles (le biocarburant), qu'on peut les définir comme suit :

- ❖ **Le biogaz** : C'est un gaz issu de la fermentation anaérobie (en l'absence d'oxygène) de matières organiques. Les déchets se décomposent sous l'effet des bactéries. Le biogaz obtenu peut être employé à l'état brut dans des chaudières, ou, après épuration, comme carburant pour les véhicules. Il est alors l'équivalent du GNV (Gaz Naturel Véhicule). Le biogaz se compose principalement de méthane (CH_4) et de dioxyde de carbone (CO_2). On trouve aussi quelques traces d'hydrogène sulfuré (H_2S), responsable de l'odeur d'œuf pourri caractéristique du biogaz.

❖ **Les biocarburants** : Ce sont des liquides obtenus à partir de matières premières végétales. Il existe deux types de productions :

- Le bioéthanol et son dérivé l'ETBE (Ethyl-Tertio-Butyl-Ether), obtenus à partir de betterave, de blé, de maïs, de canne à sucre ou de pommes de terre. C'est un additif qui, ajouté à l'essence permet de réduire certaines émissions polluantes des voitures.
- Les huiles végétales et leurs dérivés (esters), obtenus à partir du colza, du soja ou du tournesol. Ils peuvent être un additif ou un substitut du gazole.

1.2.3.4. La géothermie

Le principe consiste à exploiter les anomalies de températures, existant dans le sous sol, à travers l'utilisation des eaux thermales pour le chauffage ou la production d'électricité dans des centrales géothermiques, utilisant la vapeur d'eau qui sort en surface (geysers) ou extraite du sous sol par des forages.

C'est une énergie très propre et peu coûteuse mais très localisée dans de rares régions où il existe des anomalies géothermiques.

1.2.3.5. L'énergie des mers (énergie marine)

C'est une énergie renouvelable très peu exploitée jusqu'ici. Elle désigne l'énergie produite par les vagues et les marées, ainsi que l'énergie thermique de l'océan chauffé par les rayons du soleil. Les océans, qui couvrent presque 70 % de la surface du globe, pourraient constituer la source d'énergie renouvelable du futur, même si pour l'instant, leur exploitation pour produire de l'électricité n'est pas rentable.

1.2.3.6. L'énergie solaire

Malgré la grande distance qui le sépare de la terre, le soleil lui fournit une énergie importante. Il s'agit de l'énergie renouvelable par excellence, surtout pour les pays qui bénéficient d'un ensoleillement presque continu comme l'Algérie. L'énergie solaire est produite et utilisée selon plusieurs procédés:

- ❖ **L'énergie solaire thermique** : utilisée principalement pour le chauffage de l'eau ou des locaux. Le principe est le même : le capteur absorbe les photons solaires et les transforme en chaleur. Le matériau qui constitue le capteur thermique doit être

fortement absorbant (exemple: l'oxyde de chrome), cette chaleur est ensuite transmise à un liquide ou un gaz dit « caloporteur », qui la transporte vers un réservoir de stockage d'énergie. L'énergie solaire thermique permet également de produire de l'électricité par voie thermodynamique. Les températures mises en jeu, de valeurs très élevées (~1000 °C), sont obtenues par concentration de la lumière solaire avec des miroirs.

- ❖ ***L'énergie solaire photovoltaïque*** : consiste à produire directement de l'électricité à partir de la lumière à l'aide de panneaux solaires. Cette forme d'énergie est déjà exploitée dans de nombreux pays, surtout dans les pays ou les régions ne disposant pas de ressources énergétiques conventionnelles, tels que les hydrocarbures ou le charbon.

I.3. Conversion photovoltaïque

L'énergie solaire photovoltaïque provient de la transformation directe d'une partie du rayonnement solaire en énergie électrique. Cette conversion d'énergie s'effectue par le biais d'une cellule dite photovoltaïque (PV) [2], qui est un composant électronique, exposé à la lumière (photons), produit de l'électricité. La conversion photovoltaïque est basée sur un phénomène physique appelé l'effet photovoltaïque, qui est un phénomène physique propre à certains matériaux, appelés semi-conducteurs, qui produisent de l'électricité lorsqu'ils sont exposés à la lumière.

I.3.1. Historique de l'effet photovoltaïque

C'est le physicien français Edmond Becquerel qui décrit le premier l'effet photovoltaïque en 1839, où il a mis en évidence les effets électriques que produisent les rayons solaires dans une pile constituée par des électrodes de platine et de cuivre oxydé, plongeant dans une solution électrolytique acide. Il le décrit dans un mémoire intitulé : « des effets chimiques et électriques produits sous l'influence de la lumière solaire » [3]. La première photopile a été fabriquée en 1877 avec du sélénium, mais le rendement de conversion était très faible (~1%) [4]. De rapides progrès furent obtenus en 1954 par les équipes de Bell Téléphone Laboratoires (Etats-Unis), qui fabriquèrent la première cellule au silicium cristallin avec un rendement de 6%, en exploitant l'effet de la barrière de potentiel d'une jonction PN [5].

En 1958, une cellule avec un rendement de 9 % a été mise au point et des satellites équipés de systèmes photovoltaïques sont envoyés dans l'espace. Après le choc pétrolier de 1973, les

besoins en énergies renouvelable pour les applications terrestres se sont soudainement fait sentir. Le coût du watt issue de la technologie photovoltaïque était et reste encore plus cher que celui des énergies fossiles, c'est pour cette raison qu'un autre axe de recherche s'est créé entre 1973 et 1976, c'est la filière technologique des couches minces. Mais cette dernière n'a pas rattrapé le silicium cristallin en rendement record, car celui-ci a continué son évolution. Vu les problèmes posé par les énergies fossiles, dont le plus important est le réchauffement climatique, l'utilisation des énergies renouvelables s'est développé et surtout l'énergie photovoltaïque. Afin d'améliorer les rendements et de diminuer le coût de fabrication, ceci à conduit à l'émergence d'une nouvelle génération de cellules solaires, encore au stade du développement, mais au perspectives prometteuses pour l'avenir proche (2020), et ceci en utilisant des matériaux à très faible coût (matériaux organique, polymères, les cellules solaires sensibilisées par colorant... etc) [6].

I.3.2. Jonction PN

Une jonction PN est constituée par la juxtaposition de deux zones, une dopée N et l'autre dopée P (*Figure I.3*). Lorsque l'on assemble les deux régions, la différence de concentration entre les porteurs des régions P et N va provoquer la circulation d'un courant de diffusion (I_d), tendant à égaliser la concentration en porteurs d'une région à l'autre. Les électrons de la région N qui sont passé du côté P ont laissé derrière eux des ions fixes ionisés positivement. De même, les trous qui ont envahi la région N (où ils ont disparu par recombinaison avec les électrons majoritaires dans cette région) ont laissé derrière eux des ions fixes ionisés négativement. Ces ions fixes forment de part et d'autre de la jonction métallurgique une zone de charge d'espace (Z.C.E). Cette zone est caractérisée par une barrière de potentiel (V_0), qui provoque l'apparition d'un champ électrique interne (E_0), qui s'oppose à la diffusion des porteurs.

Un électron libre (porteur minoritaire), qui suite à la génération d'une paire électron-trou, arriverait dans la partie P près de la jonction, sera accéléré vers la partie N par le champ électrique. De la même manière, un trou arrivant près de la zone de déplétion dans la région N, sera accéléré vers la région P. Il en résulte un courant de porteurs minoritaires (I_s), appelé courant de dérive ou courant de saturation. Ce courant circule dans le sens opposé au courant de diffusion.

A l'équilibre, le champ électrique s'établit à une valeur telle que le courant de diffusion est égal et opposé au courant de dérive.

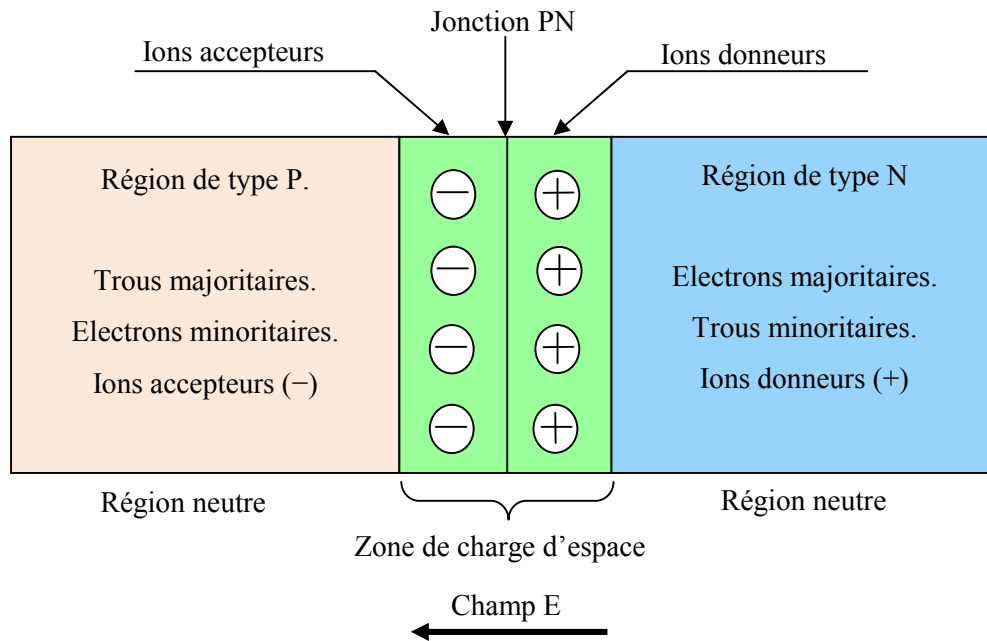


Figure I.3 : Jonction PN à l'équilibre.

I.4. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

La cellule photovoltaïque est l'unité de base qui permet de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique, elle est appelée aussi cellule solaire ou encore photopile. Le fonctionnement de toute cellule photovoltaïque est basé sur l'existence d'un champ interne afin de séparer les paires électron-trou générées par l'absorption de la lumière.

Ce champ électrique peut être créé de plusieurs façons : à l'interface de deux zones d'un même semi-conducteur de concentrations différentes en électrons libres (homo-jonction ou jonction PN), par la jonction de deux semi-conducteurs de nature et de type différents (hétérojonctions), ou encore par un contact entre un métal et un semi-conducteur (diodes Schottky).

Le principe de la conversion photovoltaïque peut être décrit par les mécanismes suivants:

- ❖ L'absorption de la lumière (dont l'énergie est supérieure au gap) par le matériau constituant le dispositif,
- ❖ Le transfert de l'énergie des photons aux charges électriques. Ce qui correspond à la création de paires électron-trou (porteurs libres) dans le matériau semi-conducteur.
- ❖ La collecte des charges générées pour les utiliser dans un circuit électrique extérieur.

Le principe général de la conversion est le suivant: les électrons contenus dans la bande de valence peuvent absorber l'énergie ($h\nu$) des photons, constituant la lumière incidente pour passer dans la bande de conduction, avec la condition que l'énergie absorbée soit supérieure ou égale à l'énergie du gap (E_g) du semi-conducteur (couche absorbante), cette absorption génère des paires électron-trou. Ces charges électriques sont séparées par un champ électrique interne et sont ensuite collectées par des contacts métalliques sur les faces avant et arrière de la cellule. Ces deux électrodes sont élaborées sur les deux côtés des régions P et N, l'une qui recouvre la totalité de la face arrière pour assurer le contact avec la zone P, et l'autre en forme de grille sur la face avant. Un courant est ainsi généré par la cellule (*figure I.4*).

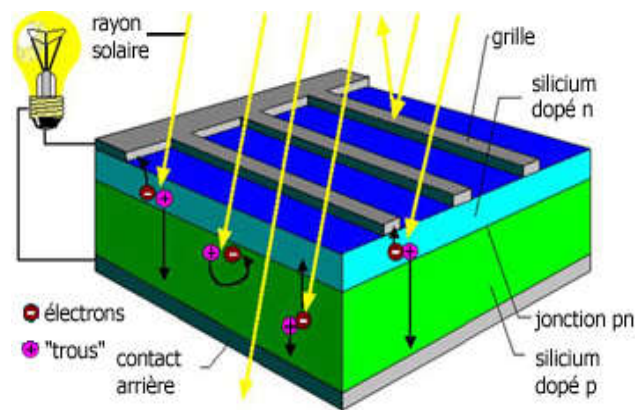


Figure I.4 : les différents composants d'une cellule solaire

Si on relie les deux extrémités de la jonction à une charge (R), le courant (I) la parcourt et une différence de potentiel (V) apparaît à ses bornes.

I.4.1. Paramètres caractérisant une cellule solaire

A partir de la caractéristique $I(V)$ de la cellule photovoltaïque (*Figure I.5*), on déduit les paramètres électriques propres à la cellule. Ces paramètres permettent de comparer différentes cellules éclairées dans des conditions identiques.

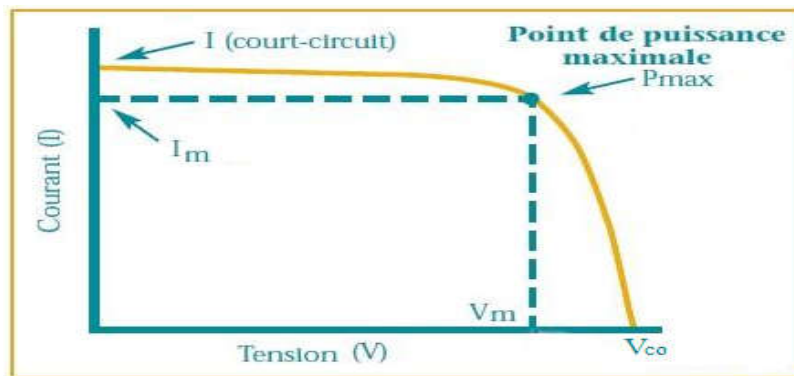


Figure I.5 : Courbe I-V d'une cellule solaire sous éclairage.

I.4.1.1. Courant de court-circuit

Le courant de court-circuit (I_{cc}) est le courant qui circule à travers la jonction sous illumination sans application de tension. On obtient sa valeur en branchant un ampèremètre aux bornes de la cellule. Généralement, on peut calculer la densité de courant (J_{cc}), qui correspond au rapport du courant de court-circuit (I_{cc}) par la surface de la cellule. Elle est exprimée en mA/cm^2 .

I.4.1.2. Tension à circuit ouvert

La tension de circuit ouvert (V_{co}) exprimée en Volts, est la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans le dispositif photovoltaïque.

I.4.1.3. Facteur de forme

Le facteur de forme (FF) caractérise le rapport entre la puissance maximale (P_{max}) qui peut être délivrée par la cellule au produit de la tension en circuit ouvert (V_{co}) et du courant de court-circuit (I_{cc}), il est exprimé par l'équation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{cc} \times V_{co}} = \frac{I_m \times V_m}{I_{cc} \times V_{co}} \quad (I.1)$$

(I_m) et (V_m) correspondent aux valeurs du point de fonctionnement maximal de la cellule.

Dans le cas d'une cellule photovoltaïque idéale, sans pertes de charges, la puissance maximale tend vers le produit ($I_{cc} \times V_{co}$), en résulte un facteur de forme qui tend vers l'unité.

I.4.1.4. Rendement de conversion

Le rendement de conversion (η) est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente (P_{in}), il est représenté par l'équation suivante :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{FF \times I_{cc} \times V_{co}}{P_{inc}} \quad (I.2)$$

Ce rendement peut être amélioré en augmentant le facteur de forme, le courant de court-circuit et la tension à circuit ouvert.

I.4.2. Schéma électrique équivalent d'une cellule solaire

La caractéristique I-V d'une cellule solaire élémentaire est modélisée par le circuit équivalent représenté par la *figure I.6*. Ce circuit introduit une source de courant (I_{ph}), correspondant au courant photo-généré et une diode en parallèle, ainsi que des résistances complémentaires série (R_s) et parallèle (shunt) (R_{sh}) pour tenir compte des phénomènes dissipatifs au niveau de la cellule.

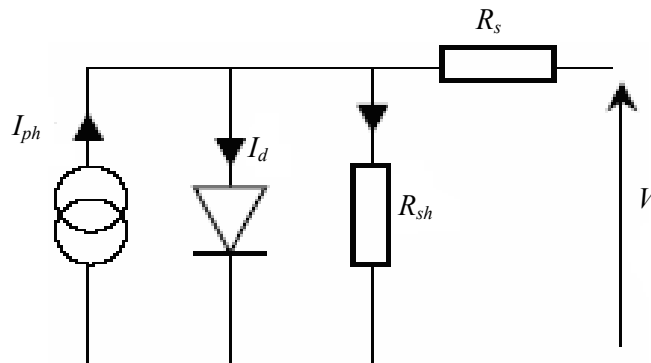


Figure I.6 : Schéma du circuit équivalent d'une cellule solaire.

La résistance série (R_s) est due à la résistivité des différentes couches de la cellule. Ce terme doit idéalement être le plus faible possible pour limiter son influence sur le courant de la cellule, ceci peut être réalisé en optimisant le contact métal/semi-conducteur, et en diminuant la résistivité du matériau utilisé. Cependant, un dopage trop élevé entraîne une augmentation de la recombinaison des porteurs. La résistance parallèle ou résistance shunt (R_{sh}) traduit quant à elle, la présence d'un courant de fuite à travers l'émetteur, causé par un défaut. Ceci est le cas lorsque la diffusion des contacts métalliques à haute température perce l'émetteur. Elle peut aussi être due à un court-circuit sur les bords de la cellule. Cette valeur devra être la plus élevée possible.

I.5. Matériaux destinés à la conversion photovoltaïque

Plusieurs technologies sont actuellement développées pour la réalisation de cellules photovoltaïques. Les degrés de maturité, de performance et de durée de vie sont très différents d'une technologie à l'autre. Chaque filière possède ses avantages et ses inconvénients: rendements, coûts de production, disponibilité des matières premières, difficultés d'industrialisation, faible durée de vie des cellules...etc.

Actuellement, il existe de nombreuses filières qui peuvent être illustré dans ce qui suit :

I.5.1. La filière silicium

Le silicium est l'élément le plus répandu de l'écorce terrestre après l'oxygène [7], élément non toxique et qui a l'avantage de pouvoir être produit à partir d'une ressource naturelle quasi inépuisable. Il représente 25 % de la masse de la croûte terrestre. Il fait partie de la famille des cristallogènes, son symbole est « Si » et son numéro atomique est « 14 ». Dans la nature, il n'existe pas à l'état pur mais sous formes composées, il peut être dopé facilement avec des éléments tri ou pentavalents.

En réalité, la réaction de réduction de la silice en silicium résulte d'un grand nombre de réactions chimiques intermédiaires effectuées dans un four à arc. La température du four peut atteindre 3000 °C et sa puissance peut aller jusqu'à 30 MW, afin d'enclencher les réactions chimiques. Après cette opération, le silicium est obtenu sous forme liquide. Sa pureté est de 98%. Il faut encore le purifier de plusieurs ordres de grandeur afin d'obtenir un matériau adéquat pour les applications photovoltaïques.

Au final, le procédé de purification aboutit à l'obtention de lingots de silicium purifiés à 99.99%. Une fois l'étape de purification terminée, vient l'étape de cristallisation du silicium liquide. Il existe deux grandes méthodes de cristallisation, la première permet d'obtenir du silicium monocristallin (composé d'un seul cristal) et la deuxième permet d'obtenir du silicium poly-cristallin (composé de plusieurs cristaux).

I.5.1.1. Le silicium monocristallin

Ce type de matériau présente d'excellentes propriétés électroniques, grâce à sa grande pureté et sa structure composée d'un seul grain. Il présente également des qualités cristallines et électroniques excellentes, permettant la fabrication des cellules à haut rendement (20 à 23 %). Il est obtenu à partir du procédé Czochralski (Cz) ou par la purification par fusion de zone (Fz). Ces procédés sont réalisés à très haute température. A la fin de l'élaboration, les lingots

de silicium pur monocristallin obtenus sont ensuite découpés en plaquettes (wafer) de 300 μm d'épaisseur, cette étape entraîne une perte importante de matériau jusqu'à 50 %, ces pertes rendent le matériau coûteux.

L'inconvénient majeur de cette technologie est le prix très élevé de production des matériaux, et la plus grande dépense énergétique pour sa mise en forme, c'est pour cette raison que la recherche s'est dirigée vers une autre méthode de cristallo-genèse, plus simplifiée et économique, basée sur le silicium poly-cristallin.

1.5.1.2. Le silicium poly-cristallin

Fabriqué à partir de la refonte des déchets résultant de la fabrication du silicium monocristallin, il est obtenu par coulage en lingotière dans laquelle s'opère un refroidissement lent, de l'ordre de quelques dizaines d'heures. Le produit final est constitué d'une mosaïque de cristaux de silicium d'orientations et de tailles différentes, sa mise au point est moins énergivore et le rendement final des cellules est d'environ 15 %. Malgré sa pureté moindre par rapport au silicium monocristallin, ce matériau est le plus utilisé dans l'industrie photovoltaïque grâce à son coût avantageux.

Le silicium poly-cristallin se présente également sous forme de ruban. Cette solution technologique consiste à produire directement des wafers plus minces (150 μm) et éviter les pertes liées au sciage. Ces plaques minces de silicium sont fabriquées en utilisant un ruban de carbone qui passe par un bain de silicium fondu [8]. Les films de silicium se déposent sur le ruban de carbone, qui sera ensuite brûlé pour avoir à la fin de fines plaques de silicium, prêtes à être découpées et utilisées dans la fabrication des cellules photovoltaïques. Cependant, cette technique n'a pas réussi à s'imposer, en raison notamment, de la moins bonne qualité du silicium obtenu (purification moins poussée, cristallisation moins bonne, ainsi que l'uniformité et l'état de surface) et des vitesses de tirage trop faible (quelques cm/min).

1.5.2. La filière couche mince

Une couche mince est une fine couche d'un matériau photosensible déposée sur un support (verre, acier inoxydable ou plastique). Les principaux types de matériaux sont le silicium amorphe, le tellure de cadmium, le di-sélénure de cuivre et d'indium ou le cuivre-indium-gallium-sélénium. Leur fabrication requiert moins de matière première et d'énergie.

1.5.2.1. Le silicium amorphe (a-Si)

Le silicium amorphe possède une bande interdite de l'ordre de 1.7 eV, elle peut être diminuée de quelques dixièmes d'électrons-volts en implantant de l'hydrogène, et une absorption très importante de tel sorte qu'une épaisseur de quelques micromètres suffit à absorber le spectre solaire. Pour le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), l'ordre à longue distance est inexistant, seul subsiste un ordre local, de quelques distances inter atomiques. L'avantage du silicium amorphe est qu'il est déposé à basse température, ce qui permet l'utilisation de substrats à bas coûts (verre). Cependant, les cellules photovoltaïques à base de silicium sont soit à simple jonction P-I-N (*Figure 1.7*) ou bien à jonctions multiples. Les meilleurs rendements (15 %) ont été obtenus avec des triples jonctions. Avec ses conditions, la filière du silicium amorphe s'est imposée au détriment des performances, puisqu'elle est moins onéreuse [9]. Le principal problème de ces cellules est la diminution assez rapide de leurs performances au cours du temps [10], dégradation consécutive à la libération de l'hydrogène.

Ce type de cellules trouve ses applications principales dans de petits appareils tels, les calculatrices, les montres...etc, mais ils sont peu utilisés dans le cadre des installations solaires (seulement 4 % du marché photovoltaïque).

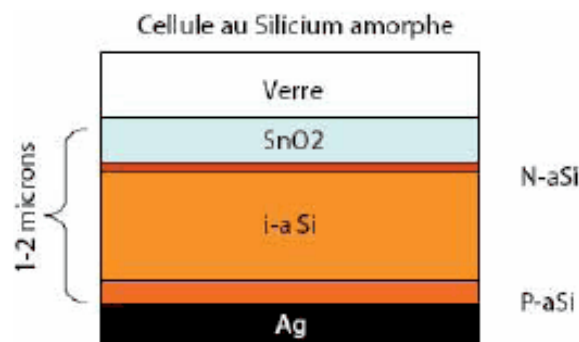


Figure 1.7 : Schéma d'une cellule solaire à base de silicium amorphe.

1.5.2.2. Le tellurure de cadmium (CdTe)

Il est bien connu que le CdTe est un matériau potentiellement intéressant pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire; sa largeur de bande interdite de 1.45 eV est idéalement adaptée au spectre solaire [10]. De plus, son coefficient d'absorption optique (bande interdite directe) permet son utilisation en couches minces. Il est généralement déposé sur du CdS de type N (*Figure 1.8*), qui sert de couche fenêtre optique pour former une hétérojonction (CdS-CdTe). Il se distingue par une grande stabilité physico-chimique [11]. Cette filière a rencontré

des difficultés qui ont freiné son développement ; les problèmes majeurs des cellules solaires à base de CdTe restent la rareté (et donc le prix !) du tellure ainsi que la toxicité du cadmium.

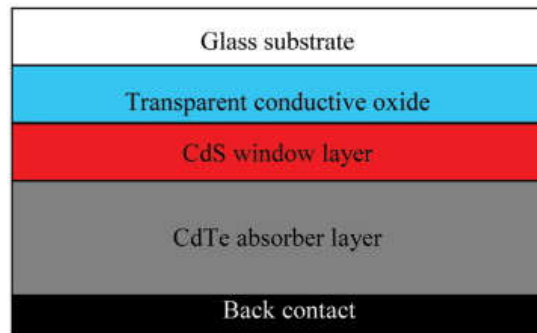


Figure I.8 : Schéma d'une cellule solaire à base de tellure de cadmium.

1.5.2.3. Le di-séléniure de cuivre et d'indium ($CuInSe_2$)

Le di-séléniure de cuivre et d'indium ($CuInSe_2$), soit en abréviation CIS est un matériau semi-conducteur composé, de type I-III-VI₂ et de structure chalcopyrite. Il est très prometteur, il a un gap un peu faible ($\sim 1\text{eV}$) mais d'excellentes propriétés d'absorption (un coefficient d'absorption supérieur à 10^5 cm^{-1}). L'ajout de gallium et de soufre en substitution respectivement à l'indium et au sélénium pour former le $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ d'où le symbole CIGS est la solution pour élargir la bande interdite permettant donc d'obtenir de meilleurs rendement que le CIS. Les cellules solaires en couches minces à base de CIGS sont des cellules à hétérojonction, où la couche absorbante est le composé CIGS de type P et la jonction est formée avec le CdS/ZnO qui sont des semi-conducteurs de type N (**Figure I.9**).

Récemment P. Jackson et al. [12] ont obtenu des cellules solaires à base de CIGS avec un rendement à l'échelle de laboratoire de 22.6%, mais ce rendement record reste encore loin du rendement théorique estimé à 33% [13].

Actuellement une filière similaire, basée sur la substitution de l'In et du Ga par de l'étain et du zinc, pour former le composé kestérite $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ (CZTS), se développe [14]. Une équipe de recherche de l'université de Chicago en collaboration avec IBM travaille sur ces cellules, qui sont à la fois dépourvues d'éléments dangereux pour la santé ou l'environnement et dont les ressources sont relativement importantes. Ces photopiles permettent d'atteindre des rendements de près de 10 % en laboratoire [15].

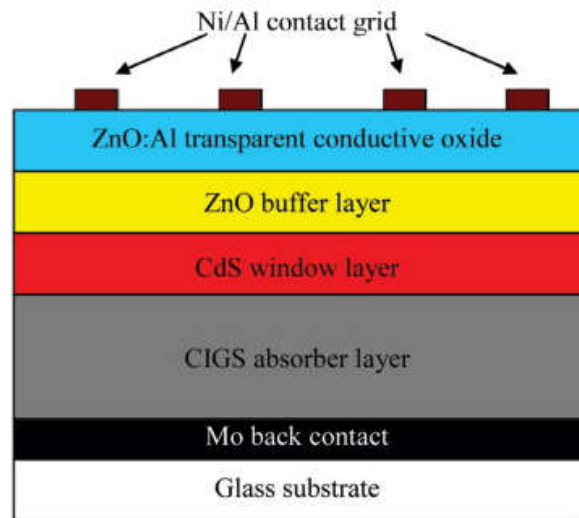


Figure I.9: Schéma représentatif d'une cellule solaire à base de CIGS.

I.5.3. Les cellules multi-jonctions

Les cellules multi-jonctions à base de semi-conducteurs des groupes III-V, dites « de troisième génération » présentent un axe de recherche très important. Elles constituent la solution de trouver un matériau absorbant une plus large gamme de l'énergie solaire, avec un fort coefficient d'absorption. Une structure à jonction multiple n'est en principe qu'un empilement de cellules à jonction simple relié en série (Figure I.10), qui mène à la formation d'une cellule unique et chacune est optimisée pour absorber une partie du spectre solaire avec efficacité.

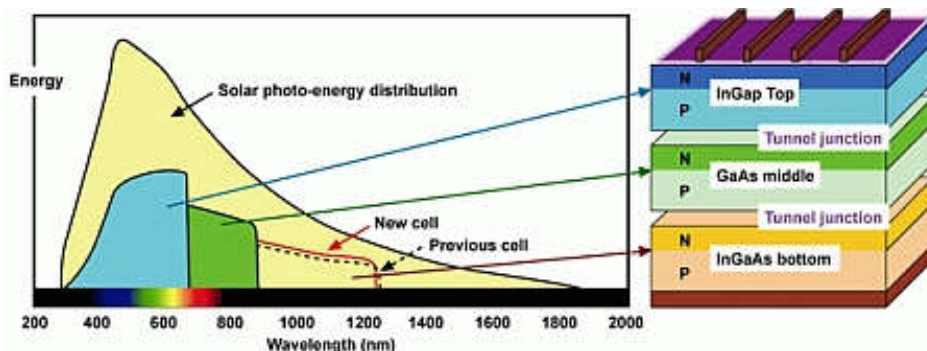


Figure I.10 : Représentation d'une cellule solaire à multi-jonctions.

De très bons rendements sont obtenus avec cette filière, mais le procédé de fabrication et les matériaux utilisés pour la fabrication de ces cellules entraînent un coût extrêmement élevé, qui oriente ces matériaux à des applications spatiales. Un rendement de 37.9 % a été obtenu avec une triple jonction GaInP/GaAs/InGaAs sans concentrateur et sous un spectre standard [16]. Grâce à des systèmes de concentrateurs de lumière, des rendements de plus de 44.4 % ont même été obtenus avec cette technologie, ce qui constitue un record absolu en termes de conversion photovoltaïque [16].

1.5.4. Les cellules nanocristallines à colorant ou « cellules de Graätzel »

Se basant sur le phénomène de la photosynthèse, les cellules à colorant appelé aussi DSSC, ce qui signifie « Dye Sensitized Solar Cell » soit Cellules Solaires à Colorant Photosensible, ont été développées au début des années 90. Ces cellules sont composées d'un électrolyte, d'un colorant et d'un oxyde semi-conducteur inorganique, elles ont connues depuis ce temps de nombreux succès. Des rendements de 13 % ont été obtenus par S. Mathew et al. en 2014 [17]. Dans ces cellules, il n'existe pas de jonction PN, et l'absorption de la lumière incidente se fait par l'intermédiaire du spectre d'absorption des molécules d'un colorant, dont le meilleur candidat actuel est un complexe organométallique à base de ruthénium (Ru).

1.5.5. Les cellules photovoltaïques organiques

Les cellules à base de matériaux organiques apparaissent comme une technologie alternative aux cellules inorganiques. L'intérêt de ces cellules vient du fait que, contrairement aux cellules à base de matériaux inorganiques, elles offrent l'avantage de pouvoir être déposés en grande surface, à grande vitesse et avec des quantités de matériaux utilisés relativement faibles. De plus, elles peuvent être élaborées sur des substrats flexibles par des techniques peu coûteuses. En effet, elles peuvent être mise en forme facilement, par voie sèche ou voie humide (tournette, jet d'encre, ...) avec des techniques issues de l'industrie de la microélectronique. A cette fin, elles devraient dans l'ensemble revenir beaucoup moins chères que leurs concurrentes. Elles possèdent en revanche à l'heure actuelle des durées de vie jugées inférieures à celles des cellules inorganiques, et des rendements de conversion plus faibles.

I.6. Conclusion

Au cours de ce chapitre introductif, et dans un premier temps, nous avons pu mettre en évidence l'étude des différentes sources d'énergie renouvelable et non renouvelable, en se focalisant sur l'énergie solaire, comme source propre et énergie de future. Dans un deuxième temps, nous avons présenté un aperçu sur l'historique du photovoltaïque. De plus, on a présenté les principales caractéristiques des cellules solaires et les différentes filières technologiques permettant de produire de l'électricité à partir de la lumière.

I.7. Références

- [1] C. Alonso, “*Contribution à l’optimisation, la gestion et le traitement de l’énergie*”, Mémoire en vue de l’obtention de l’habilitation à diriger les recherches, université Paul Sabatier Toulouse III (2003).
- [2] F. Lasnier, T. G. Ang, “*Photovoltaic Engineering Handbook*”, IOP Publishing Ltd. (1980). ISBN 0-85274-311-4.
- [3] A. E. Becquerel, “*Memoire sur les effets d’électriques produits sous l’influence des rayons solaires*”, Comptes Rendus de L’Academie des Sciences, 9 (1839) 561- 567.
- [4] W. G. Adams, and R. E. Day, “*The action of light on selenium*”, Proc. Roy. Soc., A25 (1877) 113.
- [5] P. Rappaport, “*The photovoltaic effect and its utilization*”, RCA Review, 20 (1959) 373.
- [6] M. A. Green, “*Third Generation Photovoltaics*”, Advanced Solar Energy Conversion, Springer- Verlag, (2006).
- [7] G. B. Haxel, J. B. Hedrick, and G. J. Orris, P. H. Stauffer, and J. W. Hendley “*Rare earth elements:critical resources for high technology*”, 087-02 US Geological Survey Factsheet, (2002).
- [8] G. Hahn, S. Seren, M. Kaes, A. Schonecker, J. P. Kalejs, C. Dube, C. Grenko and C. Belouet, “*Review on Ribbon Silicon Techniques for Cost Reduction in PV Photovoltaic Energy Conversion*”, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on, 1 (2006) 972 – 975.
- [9] M. Green, “*silicon solar cells*”, University of south wales, Sydney, Australia (1995).
- [10] J. C. Muller, “*Techniques de l’Ingénieur*”, dossier BE8579.
- [11] A. Luque and S. Hegedus. “*Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*” (2nd édition). John Wiley and Sons, (2011).
- [12] W. Shockley and H. J. Queisser, “*Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*”, J. Appl. Phys., 32 (1961) 510–519.

- [13] D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. Todorov, K. Wang and S. Guha, “*The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell*”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95 (2011) 1421-1436.
- [14] T. K. Todorov, K. B. Reuter and D. B. Mitzi, “*High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber*”, *Adv. Mater.* 22 (2010) E156–E159.
- [15] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, D. H. Levi and W. Y. Ho-Baillie, “*Solar cell efficiency tables (version 49)*”, *Prog. Photovolt: Res*, 25 (2017) 3-13.
- [16] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. H. Baker, B. F. E. Curchod, N. A. Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin and M. Graetzel, “*Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers*”, *Nature URE Chemistry*, 6 (2014) 242-247.

Chapitre II

Propriétés du composé ternaire CuInSe₂

II.1. Introduction

Il existe une forte demande d'énergies renouvelables en raison de la disponibilité limitée des combustibles fossiles et nucléaires et à cause des problèmes environnementaux croissants.

Actuellement, le coût des systèmes photovoltaïques est l'un des principaux obstacles pour la production et l'application à grande échelle. Les composés ternaires à structure chalcopyrite de formule générale I-III-VI₂ sont d'un intérêt considérable en raison de leurs applications potentielles optoélectroniques en tant que convertisseurs d'énergie solaire.

La filière CIS à l'état massif a été introduite pour la première fois en 1953 par Hahn et al. [1], dont il a fait un travail fondamental sur la croissance et la caractérisation structurale des composés chalcopyrites. Les travaux récents sur les composés chalcopyrites étaient principalement motivés par leur potentiel pour les applications optiques non linéaires, les émetteurs de lumière visible et les photo-détecteurs ; alors que les travaux antérieurs concernaient presque exclusivement des prototypes monocristallins. Des études expérimentales plus récentes ont été menées sur les couches minces, ce qui explique la grande importance de ces matériaux pour les modules photovoltaïques à grande surface.

II.2. Les différents composants d'une cellule solaire

Une cellule solaire est constituée principalement de trois composants disposés en couches minces et deux contacts métalliques comme le montre la *figure II.1* :

- Un substrat ;
- deux contacts avant et arrière sur les deux faces du système ;
- une couche absorbante avec une conduction de type P ;
- une couche tampon avec une conduction de type N ;
- une couche fenêtre.

Notons que, dans des cas particuliers, une couche anti-réfléchissante en MgF₂ est ajoutée.

Dans ce qui suit, on va aborder en détail les différents constituants d'un empilement d'une cellule solaire.

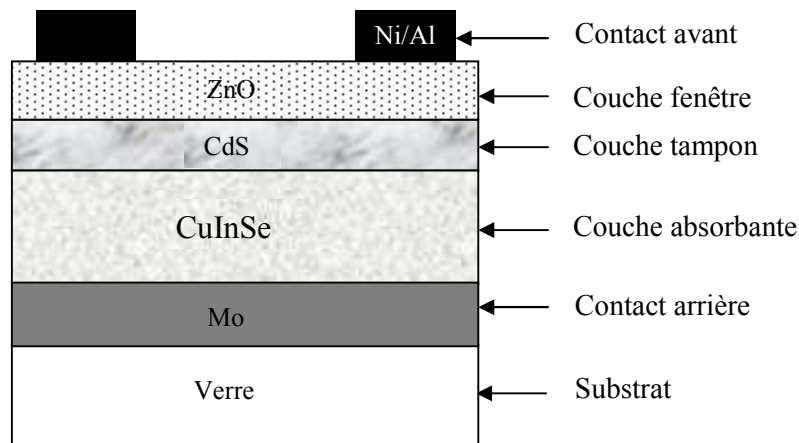


Figure II.1 : Schéma représentatif d'un empilement d'une cellule solaire à base de CuInSe₂

II.2.1. Substrat de verre

Les substrats sont des supports permettant la tenue mécanique des différentes couches d'une cellule solaire. Ils peuvent être rigides ou souples: verre, métaux, polymères... etc. Le substrat le plus largement utilisé est le verre soda calcique (en anglais : Soda Lime Glass SLG), choisi pour son expansion thermique proche de celui de l'absorbeur, son faible coût et son état de surface qui est parfaitement lisse. Un verre SLG agit également comme un réservoir de sodium (Na), qui lors des procédés de recuit, peut diffuser du verre vers la couche absorbante CuInSe₂ via le contact arrière de molybdène et peut impacter fortement sur la croissance de la couche absorbante [2,3]. L'importance de la présence du sodium dans la couche absorbante CuInSe₂ a été découverte en 1993 par Hedstrom et al. [4] ; ils ont avancé que le sodium améliore non seulement la cristallisation du film, mais également sa conductivité et consiste à la diminution de la résistivité jusqu'à deux ordres de grandeur. En revanche, l'utilisation du verre SLG exclue toute température de procédé supérieure à 580 °C sous peine de déformation et de risques de casse.

II.2.2. Contact arrière

C'est une couche qui constitue le pôle positif du générateur photovoltaïque. Les matériaux utilisés pour les contacts arrière doivent comme les substrats répondre à différents critères chimiques, mécaniques et économiques. De manière générale, le contact arrière est effectué via le dépôt d'une couche de molybdène (Mo) sur le substrat par pulvérisation cathodique en

courant continu [5]. Bien que d'autres métaux ont été étudiés [5], le molybdène reste le matériau le plus utilisé parce qu'il présente un certain nombre d'avantages :

- Il remplit le rôle primordial d'un contact métallique qui consiste à collecter les porteurs pour les transmettre à la charge externe ;
- c'est un bon conducteur électrique ;
- compte tenu de sa température de fusion très élevée (2623 °C), le Mo peut résister aux différents traitements thermiques qui s'imposent dans la fabrication des cellules ;
- son coefficient d'expansion thermique adapté et sa faible résistance de contact avec l'absorbeur.

En effet, à l'interface Mo/CIGSe, il se forme une couche MoSe₂ lors du dépôt de l'absorbeur [6]. Cette couche permet d'assurer un contact ohmique entre le molybdène et le CIGSe et d'éviter la zone de déplétion créée par l'interface semi-conducteur/métal.

II.2.3. Couche absorbante

C'est la couche la plus importante dans l'empilement d'une cellule solaire, et comme son nom l'indique, c'est la couche au niveau de laquelle les photons seront absorbés pour être convertis en paires électron-trou. Le matériau constituant cette couche doit posséder un grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible, et il est donc préférable que celui-ci ait une bande interdite directe. Dans notre étude, le CuInSe₂ est le semi-conducteur de type P utilisé comme absorbeur. Seuls les photons ayant une énergie supérieure à l'énergie du gap de ce matériau (1.04 eV) seront absorbés. En raison de son gap direct, une épaisseur de 2 µm sera suffisante pour absorber le maximum de photons provenant du spectre solaire.

Ce matériau possède un certain nombre de propriétés particulières qui seront développées dans la section suivante et qui permettent son application en couches minces.

II.2.4. Couche tampon

Divers semi-conducteurs ont été utilisés comme couches tampons dans les cellules solaires à base de CIS, et qui sont des composés de type N, tel que : ZnS, CdS ou bien CuInSe₂ pour la fabrication des homo-jonctions. Parmi celles-ci, le sulfure de cadmium (CdS) présente une largeur de bande interdite plus grande que celle de l'absorbeur ($E_{g(CdS)} = 2.4$ eV) ; il a été le premier composé utilisé et reste de nos jours le plus fréquent.

Cette couche insérée généralement entre l'absorbeur et la couche fenêtre est habituellement obtenue par bain chimique CBD (Chemical Bath Deposition), qui est un procédé très bon marché et adapté à de grands substrats [7].

Le CdS est en général l'unique couche tampon employée jusqu'à présent. Elle joue un rôle très important dans la conception d'une photopile pour plusieurs raisons :

- permet d'optimiser l'alignement des bandes entre le CIS et la couche fenêtre ;
- impacte les propriétés électriques de la jonction et la protège des réactions chimiques parasites et des dommages mécaniques ;
- permet de protéger la jonction électriquement et mécaniquement contre les dégâts pouvant être occasionnés par le dépôt de la couche fenêtre.

II.2.5. Couche fenêtre

La couche fenêtre doit satisfaire deux conditions importantes afin d'assurer le bon fonctionnement du dispositif photovoltaïque: une transparence correcte pour que suffisamment de photons atteignent la couche absorbante, et une haute conductivité pour transporter le courant photo-généré vers le circuit extérieur sans trop de pertes résistives. Elle est constituée d'oxyde transparent conducteur (OTC) sur lequel une fine grille métallique Ni/Al est déposée pour assurer une collecte efficace de courant. L'OTC couramment utilisé est l'oxyde de zinc (ZnO), mais on rencontre aussi dans certains cas l'oxyde d'indium dopé étain (ITO).

L'OTC est déposé en deux épaisseurs par pulvérisation cathodique [8]. Une première couche de ZnO intrinsèque de faible épaisseur et de haute résistivité permettant de réduire les courants de court circuit entre les deux électrodes de la cellule. Une seconde couche constitue le contact transparent et conducteur d'oxyde de zinc fortement transparente et fortement dopée à l'aluminium (ZnO:Al), son rôle est de constituer l'électrode avant tout en assurant la transmission optimale des photons du spectre solaire.

II.2.6. Contact avant

Enfin, une grille métallique est finalement déposée afin d'améliorer l'extraction des porteurs de charge photo-générés.

II.3. Les composés chalcopyrites

Les composés chalcopyrites ont une structure tétraédrique correspondante à la superposition de deux structures zinc-blende avec une maille unitaire à face centrée. Elle se dérive de la structure de la blende de la même manière que celle-ci dérive de la structure du diamant (*Figure II.2*).

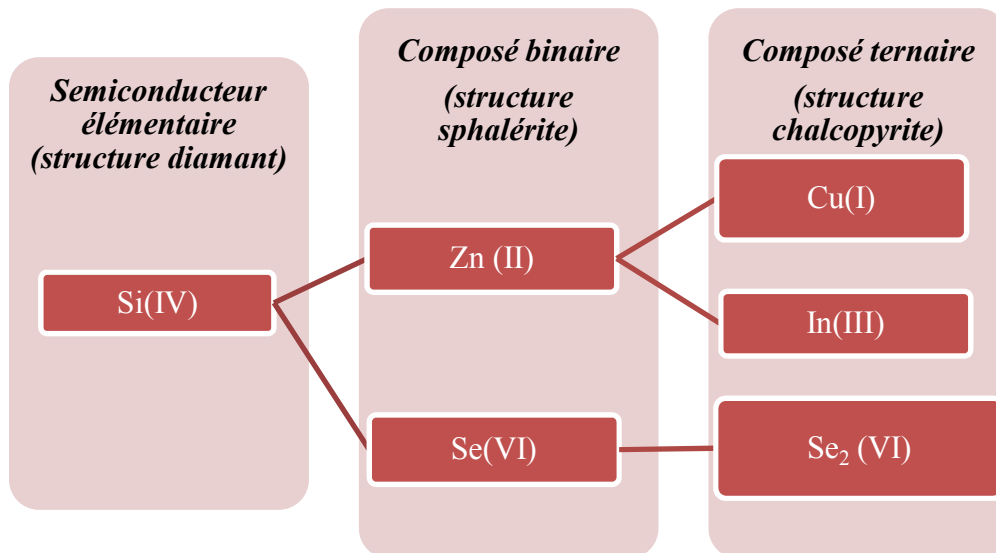


Figure II.2 : Obtention de la structure chalcopyrite par substitution progressive des éléments

Le motif cristallin élémentaire de la structure chalcopyrite est un tétraèdre. En divisant un seul site cationique de zinc blende en deux groupes (par exemple Zn en Cu+In) et en maintenant l'ordre correspondant dans chaque plan du cation, on aboutit au composé ternaire CIS de type chalcopyrite (*Figure II.3*).

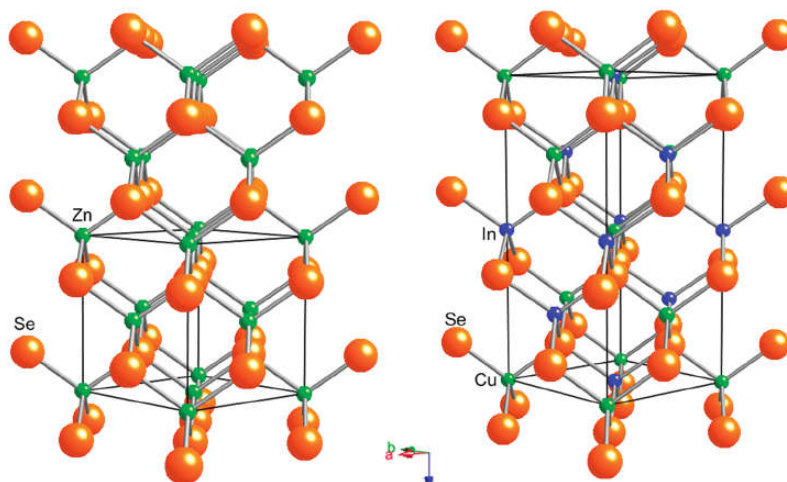


Figure II.3 : Structure cristalline du : (a) ZnS et (b) CuInSe₂

Donc, la maille unitaire est formé par un atome Se entouré de deux cations Cu et deux cations In. En plus du léger écrasement dû à la compression tétragonale, le motif présente une deuxième irrégularité où l'anion Se n'occupe pas le centre du tétraèdre, mais se trouve légèrement déplacé parallèlement au plan perpendiculaire à l'axe optique vers l'un des couples de cations.

II.4. Le matériau absorbeur CuInSe₂

Aux cours de ces dernières années, une recherche intensive a été menée sur les composés I-III-VI₂ de type chalcopyrite et des alliages dérivés de ces ternaires, en tant que semi-conducteurs actifs dans le domaine de la conversion photovoltaïque [9-13].

Parmi ces ternaires, le di-séléniure de cuivre et d'indium (CuInSe₂) a été plus particulièrement étudié. Le CIS est un matériau prometteur en vue d'obtention des couches minces absorbantes pour la fabrication des cellules solaires, c'est donc un semi-conducteur dont les caractéristiques optiques intrinsèques sont mieux adaptées que celles du silicium cristallin à la conversion photovoltaïque, en particulier sous forme de couches minces. On peut faire varier les propriétés du CIS par substitution (du tout ou en partie) des atomes d'indium et/ou de sélénium par des atomes de même valence (Ga ou Al pour In, S pour Se). Ceci conduit à une famille très riche de composés, notée I-III-VI₂, de largeur de bande interdite et de paramètres de maille ajustables. Cela permet le développement de cellules photovoltaïques multi spectrales capables d'exploiter au mieux les composantes du spectre solaire. L'attente envers cette nouvelle filière est de permettre d'importantes réductions des coûts de l'électricité photovoltaïque.

Le ternaire CuInSe₂ fait partie d'un grand groupe de matériaux semi-conducteurs de diverses propriétés optique, électrique et structurale. Ce matériau a récemment prouvé son efficacité en tant que matériau absorbant pour le dispositif photovoltaïque pour un certain nombre de raisons :

- Une bande interdite (gap) d'environ 1.04 eV [14, 15] associées à des mécanismes d'absorption des photons de type direct minimisant les exigences quant aux longueurs de diffusion des porteurs minoritaires et l'épaisseur de la couche absorbante [16].
- La possibilité de fabrication des homo-jonctions et des hétérojonctions à base de ces couches [17, 18].

- Un très bon coefficient d'absorption (de 3 à $6 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$), ce qui implique que 99% de photons incidents sont absorbés, dans le premier micron du matériau absorbeur, d'où la faible épaisseur de la couche absorbante. On rappelle que pour atteindre ce taux d'absorption dans les cellules à base de silicium, il faut une épaisseur d'environ 350 μm [19].
- La possibilité d'obtenir un matériau de type N ou P avec une grande variété de ses propriétés optoélectroniques.
- Il peut être fabriqué en couches minces par une grande variété de techniques et sur différents types de substrats [20, 21].
- Ces matériaux ont une excellente stabilité, électrique et thermique, de fonctionnement au cours du temps [22, 23].
- Il présente un réseau compatible avec ceux des couches tampons utilisées dans la fabrication des cellules solaires à s'avoir CdS et ZnO [24].

La filière se heurte cependant à un écueil qui se présente d'une part dans sa faible bande interdite qui limite la tension de circuit ouvert (V_{co}), et par conséquent, le rendement de la cellule, et d'autre part, ils sont à base d'indium qui est un élément rare et qui se trouve en faible quantité dans les mines de zinc et de plomb. Mais malgré son rareté, le prix de l'indium n'est pas très élevé, car la demande du marché est très faible.

II.4.1. Propriétés des constituants de base du CuInSe₂

II.4.1.1. Le cuivre (Cu)

Un élément connu depuis des millénaires, métal de transition de couleur rouge brun, malléable et ductile. Il existe à l'état naturel plusieurs minerais de cuivre: la chalcopirite CuFeS_2 , la chalcosite Cu_2S et la malachite CuCO_3 , dont on extrait finalement le cuivre après plusieurs traitements. La grande majorité des applications du cuivre se réfère à l'une des deux propriétés dominantes: sa conductibilité électrique et thermique d'une part et sa résistance à la corrosion d'autre part. Il est principalement utilisé pour réaliser des pièces de monnaie, des conducteurs électriques, des appareils thermiques, et entre dans la composition de nombreux alliages.

II.4.1.2. L'indium (In)

L'indium a été découvert en 1863 dans des minerais par Ferdinand Reich et Hieronimus Theodor Richter. Ce dernier parvint à isoler l'élément sous forme de métal pur en 1867.

L'indium est un métal gris, brillant et malléable qui ne s'oxyde en présence de dioxygène qu'à haute température pour former de l'oxyde d'indium. En outre, on peut le trouver dans les minerais de zinc, de fer, de plomb et de cuivre. Cependant, contrairement au cuivre, c'est un métal peu abondant sur terre, ce qui constitue un obstacle au développement de nouveaux matériaux tels que CuInS₂ ou CuInSe₂.

II.4.1.3. Le sélénium (Se)

Le sélénium a été découvert en 1817 par le chimiste suédois Jons Jakob Berzelius et son assistant Johann Gottlieb Gahn. Le sélénium est un métalloïde mou, il peut être noir, gris ou rouge, et forme des composés aux propriétés voisines de ceux du soufre. C'est un élément chimique de la famille des chalcogènes. Le sélénium est un élément très peu répandu sur terre. On peut toutefois en trouver dans les minerais rares, qui sont la clausthalite PbSe et l'umangite Cu₃Se₂. Le sélénium est surtout utilisé dans la confection de piles solaires, la xérorgraphie et les diodes. Le sélénium est toxique à trop forte dose, il peut entraîner des nausées, une fragilisation des ongles, la perte des cheveux, ou de la fatigue. Cela implique évidemment de prendre les précautions nécessaires lors de son utilisation.

Le [tableau II.1](#) résume quelques propriétés des constituants de base du composé CuInSe₂.

<i>Grandeurs</i>	Cu	In	Se
<i>Numéro atomique</i>	29	46	34
<i>Masse atomique (g/mole)</i>	63.54	114.82	78.96
<i>Densité à 300 K (g/cm³).</i>	08.96	07.31	04.79
<i>Température de fusion (°C)</i>	1083	156.76	217
<i>Température d'ébullition (°C)</i>	2567	2072	684.8

Tableau II.1 : Quelques propriétés physico-chimiques des éléments Cu, In et Se.

II.4.2. Les défauts chimiques dans le composé CuInSe₂

Considérons le composé ternaire CuInSe₂ de type I-III-VI₂, on peut supposer qu'il résulte d'une réaction chimique entre deux binaires selon l'équation suivante :



D'une manière générale, dans cette réaction si on a un excès de l'un des réactifs, on a un écart à la molécularité (Δ_m) et le composé n'est pas formé d'un nombre équivalent de moles. L'écart à la molécularité est alors défini comme la quantité de Cu₂Se nécessaire pour neutraliser les moles de In₂Se₃.

S'il y a un excès de l'un des éléments constituant le composé, on parle d'un écart à la stœchiométrie (Δ_s), qui présente l'écart par rapport à la règle d'occupation des sites par quatre électrons associés à un excès, ou à un déficit d'un électron pour la formation d'une liaison.

Les relations qui décrivent l'écart à la molarité (Δ_m) et à la stœchiométrie (Δ_s) sont données par Kluin et Moller [25]:

$$\Delta_m = \frac{[\text{Cu}]}{[\text{In}]} - 1 \quad (\text{II.2})$$

$$\Delta_s = \frac{2[\text{Se}]}{[\text{Cu}] + 3[\text{In}]} - 1 \quad (\text{II.3})$$

Ces écarts à la stœchiométrie des éléments Cu, In et Se affectent les performances des cellules solaires à base de CuInSe₂.

Tout écart à la périodicité d'un réseau ou à la structure d'un cristal dans le cas idéal est un défaut. Les propriétés optoélectroniques du CIS sont en général contrôlées par les défauts [26]. Certains de ses derniers tels que les lacunes de Se (V_{Se}) chargées positivement qui agissent en donneurs ou les lacunes de Cu et In qui agissent en accepteurs chargées négativement, introduisent des niveaux d'énergies dans la bande interdite. Le type de conductivité électrique est fortement influencé par les défauts présents dans le cristal.

Ces défauts simples peuvent être compliqués par la création des paires de défauts, tels que les paires de Frenkel (l'association d'une espèce cristalline interstitielle et de la lacune associée.). L'identification des défauts dominants est difficile à cause de l'existence d'un grand nombre de défauts dans ces composés ternaires. On peut les identifier en se basant sur le calcul de leurs enthalpies de formation mis par Neumann [27]. Les défauts les plus probables à se

former sont ceux correspondant aux énergies de formations les plus faibles. Le [tableau II.2](#) englobe les énergies de formation des défauts présents dans le CuInSe₂ ainsi que leur type.

Défaut	Energie de formation estimée en eV	Type de défaut
In_{Cu}	1.4	Donneurs
In_{Se}	5.0	
V_{Se}	2.4	
Cu_i	4.4	
In_i	9.1	
Cu_{In}	1.5	Accepteurs
Se_{In}	5.5	
Cu_{Se}	7.5	
V_{Cu}	2.6	
V_{In}	2.8	
Se_i	22.4	

Tableau II.2 : Energie de formation des défauts dans le CuInSe₂, d'après Neumann [27].

II.4.3. Les propriétés physico-chimiques du composé CuInSe₂

L'optimisation des propriétés structurale, optique et électrique des couches minces du matériau chalcopyrite CuInSe₂ est une étape très importante pour une fabrication réussie des cellules solaires avec un grand rendement. Ces propriétés sont également liées aux conditions de croissance et nécessitent une grande considération. Dans cette section, les propriétés de ces semi-conducteurs à structure chalcopyrite seront discutées en détail.

Nous rapportons dans le [tableau II.3](#) les principales propriétés du composé chalcopyrite CuInSe₂.

CuInSe₂		
Propriété	Valeur	Unité
Densité	5.77	$g.cm^{-3}$
Couleur	Gris	/
Température de fusion	986	°C
Paramètres de maille	a=5.78, c=11.62	Å
Coefficient d'expansion thermique	(l'axe a) : $8.32.10^{-6}$ / (l'axe c) : $7.89.10^{-6}$	K^{-1}
Conductivité thermique	0.086	$w.cm^{-1}. K^{-1}$
Largeur de la bande interdite	1.04	eV

Tableau II.3 : Propriétés physico-chimique du composé ternaire CuInSe₂.

II.4.3.1. Propriétés structurales et diagramme d'équilibre

a) Propriétés structurales

Le matériau CuInSe₂ est un semi-conducteur qui possède une structure cristalline chalcopyrite. Cette structure appartenant au système tétragonal peut être décrite comme un empilement de deux structures zinc-blende. Cependant, il existe des différences structurales entre la structure des composés ternaires et celle de zinc blende dans laquelle les sites tétraédriques sont occupés par les atomes Se (anions) et les autres sites sont occupés de manière ordonnée par les atomes Cu et In (cations). Dans la structure chalcopyrite, un atome de cuivre ou d'indium est entouré par quatre atomes de sélénium alors que chaque atome de sélénium a deux voisins de cuivre et deux voisins d'indium [16].

La maille de la structure chalcopyrite peut se présenter comme étant deux cubes de paramètres (a) superposés suivant l'un des axes de symétrie et de sorte que la hauteur (c) de la maille soit proche de 2a ($\frac{c}{a} \approx 2$) (Figure II.4).

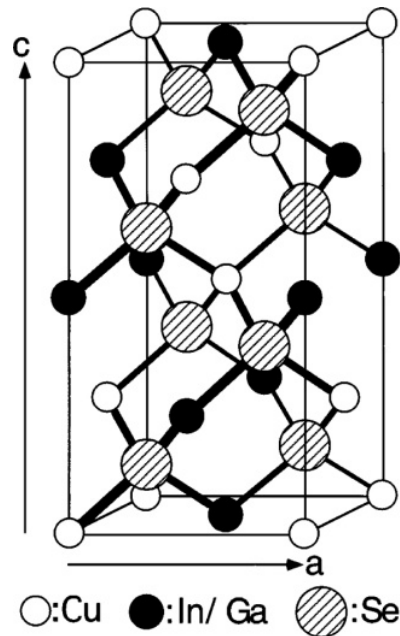


Figure II.4 : Paramètres de maille du réseau chalcopyrite du composé CuInSe₂

Les paramètres de maille de cette structure sont les suivants : $a = 5.76 \text{ \AA}$ et $c = 11.59 \text{ \AA}$ [28]. Cette structure montre souvent une distorsion tétragonale où le rapport entre les paramètres de réseau (déformation tétragonale) $\eta = c/2a$ diffère de 1.

En plus du léger écrasement dû à la compression tétragonale, le motif présente une deuxième irrégularité où l'anion Se n'occupe pas le centre du tétraèdre, mais se trouve légèrement déplacé parallèlement au plan perpendiculaire à l'axe optique vers l'un des couples de cations (Figure II.5). Ce rapport est appelé le déplacement (μ), ce qui est dû à des différences d'énergie entre les liaisons Cu-Se et In-Se [29].

Les distances entre l'anion Se et les cations Cu ou In sont données par Jaffe and Zunger par les équations suivante [30]:

$$R_{\text{Cu-Se}} = \left[\mu^2 + \frac{(1 + \eta^2)}{16} \right]^{\frac{1}{2}} a \quad (\text{II.4})$$

$$R_{\text{In-Se}} = \left[\left(\mu - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{(1 + \eta^2)}{16} \right]^{\frac{1}{2}} a \quad (\text{II.5})$$

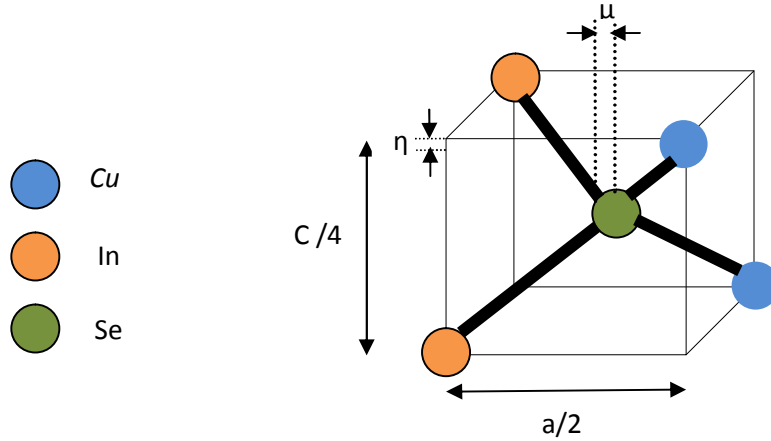


Figure II.5 : Cellule élémentaire mettant en évidence les paramètres de distorsion tétragonale μ et η .

Des équations (II.4) et (II.5), on peut aboutir à la formule du déplacement :

$$\mu = \frac{1}{4} + \frac{(R_{\text{Cu-Se}}^2 - R_{\text{In-Se}}^2)}{a^2} \quad (\text{II.6})$$

b) Diagramme d'équilibre

Vue la complexité du diagramme de phase du ternaire Cu-In-Se, le long de l'interconnexion entre Cu₂Se et In₂Se₃, il peut être réduit à un simple diagramme de phase pseudo-binaire Cu₂Se-In₂Se₃ (Figure II.6), qui permet de mettre en évidence les différentes phases qui peuvent être présentes. Sachant que le sélénium est généralement apporté en excès lors des procédés d'élaboration du CIS, mais c'est essentiellement le taux de Cu (ratio [Cu]/[In]) qui détermine la position (et donc le type de phases formées) sur cet axe.

A température ambiante, on remarque la formation de la phase α -CIS qui correspond au composé CuInSe₂. Le domaine d'existence de cette phase n'est pas parfaitement défini pour une composition fixe et présente un domaine d'existence s'étendant de 22 à 24% atomes en cuivre selon la température, il est assez étroit et s'élargit à haute température (~ 500 °C). Le CIS est en fait un composé pseudo-lacunaire qui tolère des écarts modérés à la stœchiométrie par l'introduction de lacunes dans son réseau, sans changement de la symétrie cristalline.

L'incorporation de défauts dans la maille permet ainsi d'élargir le domaine d'existence de ce composé. Toutefois, au-delà d'une certaine quantité de défauts, il y a ségrégation du composé

CuIn_3Se_5 , nommé β -CISE qui démontre une certaine tolérance aux défauts avec un domaine d'existence compris entre 11 et 18% atomes en cuivre selon la température.

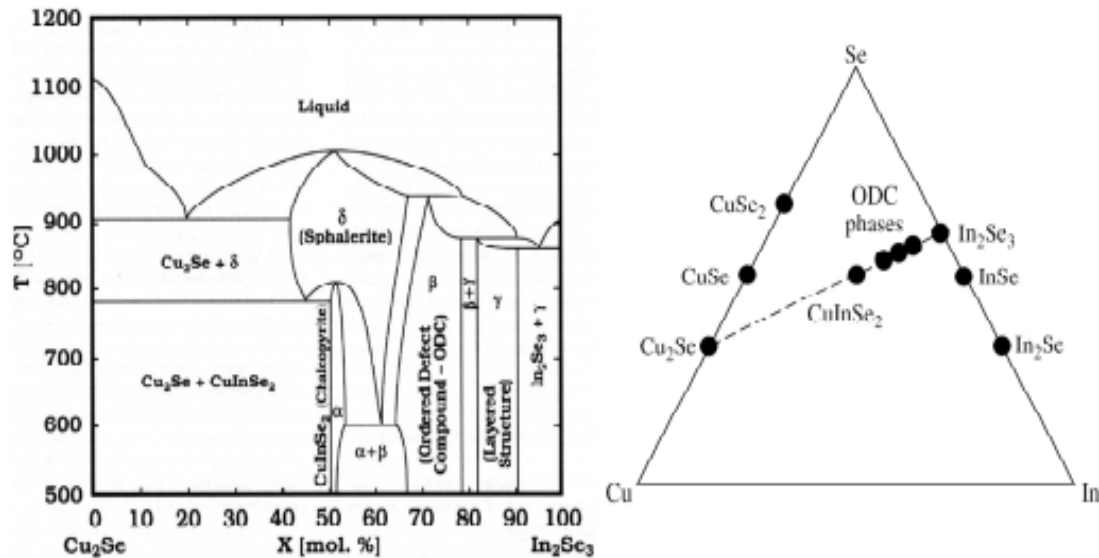


Figure II.6 : Diagramme ternaire du système Cu-In-Se et diagramme pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$

Pour la phase β -CISE, ce sont les lacunes d'indium qui permettent les écarts à la stoechiométrie du CuIn_3Se_5 . De plus, certaines études envisagent une organisation cristallographique des défauts suivant l'association $(2V_{\text{Cu}} + \text{In}_{\text{Cu}})$ de faible énergie de formation [31, 32]. Bien que cette hypothèse ne soit pas toujours à l'heure actuelle clairement démontrée, le CuIn_3Se_5 est souvent considéré à ce titre comme un composé à défauts ordonnés (ODC)

La phase γ -CISE ou le CuIn_5Se_8 est formé à partir d'une importante concentration de lacune de cuivre. Il se réorganise dans le réseau hexagonal afin de maintenir une structure énergétiquement favorable. Il s'en suit une modification notable des paramètres de maille ($a=4.04 \text{ \AA}$ et $c=32.78 \text{ \AA}$) et donc du gap du matériau ($E_g=1.15 \text{ eV}$). Ce composé lacunaire possède également son domaine d'existence élargit par la présence de défauts dans la maille. Le CuIn_5Se_8 peut également être considéré comme un ODC puisque des défauts complexes $(2V_{\text{Cu}} + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+})$ sont à nouveau supposés présents et ordonnés dans la maille [33].

La phase δ -CISE est une structure sphalérite obtenue à haute température dans laquelle les cations métalliques sont répartis de manière aléatoire. Cette phase résulte de la transformation de la phase α -CISE à hautes températures ($T \geq 780 \text{ }^\circ\text{C}$) et est instable à température ambiante.

Sa structure est de type sphalérite et diffère de celle de la chalcopyrite par une distribution aléatoire des atomes d'In et de Cu sur les sites cationiques.

II.4.3.2. Propriétés optiques

Une cellule photovoltaïque a pour but d'absorber la plus grande partie du spectre solaire et d'en restituer l'énergie sous forme électrique avec le moins de perte possible. Pour se faire, l'absorbeur doit posséder un gap optimal qui lui permet d'accéder à une large portion du spectre solaire associé à un coefficient d'absorption élevé. Le CuInSe₂ présente un très bon absorbeur dans le dispositif photovoltaïque grâce à son gap directe d'une largeur égale à 1.04 eV et son coefficient d'absorption très élevé ($\alpha=10^5 \text{ cm}^{-1}$), comparé aux autres matériaux photovoltaïques (CdTe, GaAs, CdS...etc) (*Figure II.7*). En effet, 2 μm d'épaisseur est suffisante pour absorber la quasi-totalité du spectre solaire.

D'après plusieurs études, il a été constaté que la relation entre le gap optique (E_g) et le coefficient d'absorption (α) pour un semi-conducteur typique est comme suit :

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.7})$$

Où,

- E_g : Energie de la bande interdite ;
- A : constante de proportionnalité ;
- $h\nu$: énergie d'irradiation.

Des études sur les couches minces de CuInSe₂ [34] ainsi que ses monocristaux [35, 36], ont montré la relation entre le gap et la température qui peut être décrite approximativement selon la formule proposé par Varshni [37]:

$$\Delta E = E_0 - E_g(T) = \frac{\delta T^2}{T + \beta} \quad (\text{II.8})$$

Où,

- E_0 : l'énergie à T=0 K ;
- β : paramètre du même ordre que la température de Debye (θ_d).

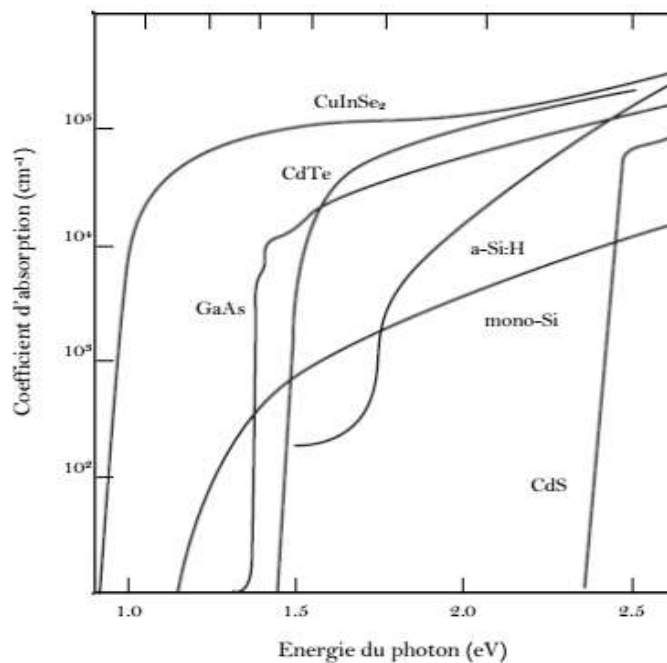


Figure II.7 : Coefficient d'absorption de quelques matériaux utilisés pour la fabrication des cellules solaires en couches minces.

II.4.3.3. Propriétés électriques

a) Les défauts

Le matériau CuInSe₂ est un semi-conducteur intrinsèque qui, contrairement au silicium, ne doit pas ses propriétés électriques à un dopage volontaire par ajout d'impuretés lors de sa fabrication mais plutôt à ses propriétés structurales naturelles.

Le contrôle des propriétés électroniques du CIS dépend de la chimie des défauts intrinsèques aux matériaux. Les origines cristallographiques possibles de ces défauts dans les matériaux chalcopyrites sont les anti-sites, les atomes interstitiels ainsi que les lacunes atomiques.

Certains défauts tels que les lacunes de Se chargées positivement qui agissent en donneurs ou les lacunes de Cu et d'In chargées négativement et qui agissent en accepteurs, introduisent des niveaux d'énergies dans la bande interdite.

Le ternaire CuInSe₂ peut présenter une conductivité de type N ou P par manque ou excès du sélénium, c'est pourquoi le changement des rapports Cu/In et Se/(Cu+In) engendre le changement de type de conductivité [36].

- Les couches de CIS riches en Cu (avec une proportion de Cu supérieure à 25%) sont généralement de type P avec une faible résistivité, alors que celles déficitaires en Cu (avec une proportion inférieure à 25%) ont une grande résistivité et sont de type N.
- Les couches riches en Se contenant en même temps des lacunes de Cu et d'In sont de type P.
- Les couches riches en In peuvent mener à une conductivité de type N ou P à grande résistivité.

Les différents types de conductivité et la nature de la résistivité selon le composé déficitaire ou excédentaire sont résumés dans le [tableau II.4](#).

	[Se]/[Cu+In]<1		[Se]/[Cu+In]>1	
Type	[Cu]/[In]>1	[Cu]/[In]<1	[Cu]/[In]>1	[Cu]/[In]<1
P	/	ρ élevée	ρ faible	ρ intermédiaire
N	ρ faible	ρ faible	/	ρ élevée

Tableau II.4 : Relation entre la composition et le type de conduction dans le CIS.

Par référence à l'écart à la stœchiométrie, on peut dire que (Δs) positif entraîne une conductivité de type P de par la présence de lacunes des éléments métalliques (accepteurs), alors que (Δs) négatif implique une conductivité de type N, due aux lacunes de Se (donneurs). C'est pour cela, avec ce même semi-conducteur, on peut réaliser des homo-jonctions ou des hétérojonctions [37].

La [figure II.8](#) représente le diagramme de phase du système ternaire Cu-In-Se, qui résume la relation entre les concentrations des divers constituants (Cu, In, Se), le type de conductivité et les défauts dans le composé CuInSe₂.

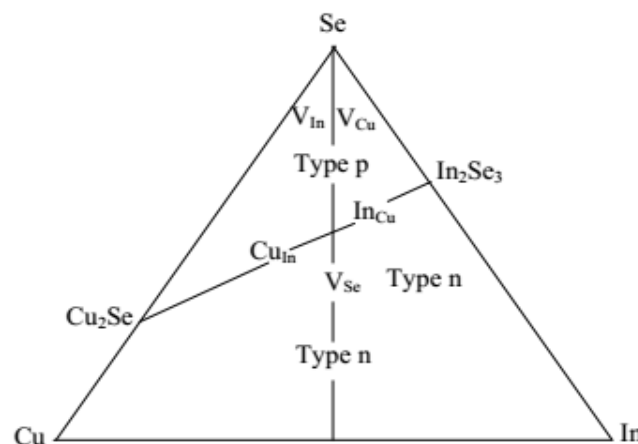


Figure II.8 : Diagramme de phase du composé ternaire CuInSe₂ incluant le type de conduction et les différents défauts présents.

b) Diagramme de bandes des différentes couches du CIGS

L'empilement des composants constituant une cellule solaire présentée par la [figure II.1](#), peut être représenté par un diagramme de bande comme celui de la [figure II.9](#). Dans le cas des cellules solaires en couches minces à base de Cu(In,Ga)Se₂, lorsque l'hétérojonction PN est réalisée pour former la cellule solaire, il y a une présence de discontinuités au niveau des bandes de conduction et de valence. En effet, les différences d'affinité électronique (écart en énergie séparant le niveau de Fermi du niveau du vide) et de bande interdite entre les différents matériaux entraînent la formation de barrières ou de marches énergétiques [40, 41]. Dans le cas où la différence est négative, des électrons de la couche fenêtre sont injectés vers l'absorbeur. En raison de la position de la bande de conduction de l'absorbeur, qui est au dessus de celle de la fenêtre optique, les électrons vont avoir une probabilité relativement élevée de se recombiner avec les défauts présents à l'interface. Cette probabilité est élevée, d'une part, à cause de la discontinuité énergétique favorable, et d'autre part, parce que l'interface est l'endroit où la concentration de défauts est la plus importante. Dans le cas contraire, quand la différence est positive, les électrons doivent parcourir une plus grande distance afin de se recombiner avec les défauts d'interface. La probabilité de recombinaison devient alors beaucoup plus faible et les électrons vont alors diffuser vers l'absorbeur. Dans le cas de l'hétérojonction CIGSe/CdS, la différence d'affinité électronique des deux semi-conducteurs entraîne la formation d'une barrière énergétique de l'ordre de 0.3 eV [42].

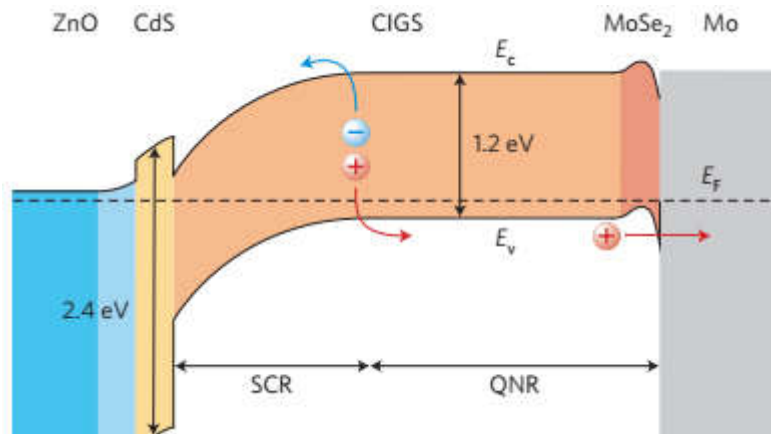


Figure II.9 : Diagramme de bande d'une cellule solaire en couches minces à base de CIGSe [43]

II.5. Conclusion

Dans le cadre de ce chapitre, nous avons étudié les différentes propriétés physiques du composé ternaire CuInSe_2 . Il a été constaté par l'intermédiaire des techniques de caractérisation électriques et optiques qu'il existe une présence d'un grand nombre de défauts intrinsèques qui sont électriquement actifs. Il est à noter que malgré l'intérêt porté à ce composé pour l'utilisation photovoltaïque, ses applications restent limitées et ceci à cause de la structure complexe de ses défauts intrinsèques dont l'identification reste incomplète à cause du manque de données expérimentales. Ainsi, des efforts considérables doivent être fournis afin de comprendre davantage les propriétés du CIS et d'optimiser son utilisation pour la fabrication des composants photovoltaïques.

II.6. Références

- [1] H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A. D. Meyer, G. Stronger and Z. Anorg, Allg. Chem. 153 (1953) 271.
- [2] D. Rudmann, D. B. Maud, A. F. Cunha, G. Bilger, A. Strohm, M. Kaelin, H. Zogga and A. N. Tiwarid, “Sodium incorporation strategies for CIGS growth at different temperatures”, Thin Solid Films, 480–481 (2005) 55-60.
- [3] Y. F. Yan, C. S. Jiang, R. Noufi, S. H. Wei, H. R. Moutinho and M. M. Al-Jassim, “Electrically Benign Behavior of Grain Boundaries in Polycrystalline CuInSe₂ Films”; Phys. Rev. Lett. 99 (2007) 235504.
- [4] J. Hedstrom, Proceedings of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists, New York (1993) 364.
- [5] K. Orgassa, H. W. Schock, and J. H. Werner, “Alternative back contact materials for thin film Cu(In,Ga)Se₂ solar cells”, Thin Solid Films, 431–432 (2003) 387–391.
- [6] D. Abouras, G. Kostorz, D. Bremaud, M. Kalin, F. Kurdesau, A. Tiwari, and M. Dobeli, “Formation and characterisation of MoSe₂ for Cu(In,Ga)Se based solar cells,” Thin Solid Films, 480–481 (2005) 433–438.
- [7] J. Kessler, K. O. Velthaus and M. Ruckh, “Chemical bath deposition of CdS on CuInSe₂, etching effects and growth kinetics”, Proceeding of 6th IPSEC. 1005-1009. New Delhi, India (1992).
- [8] J. Kessler, O. Lundberg, J. Wennerberg and L. Stolt, “Optimization of rf-sputtered ZnO/ZnO:Al for Cu(In, Ga)Se₂ based devices”, Proceeding of 16th EPVSEC, Glasgow, (2000).
- [9] M. Aggour, H. J. Lewerenz, J. Klaer and U. Störkel, “Electrochemical Processing of Surface Layers on CuInS₂ Thin Film Solar Cell Absorbers”, Electrochem. Solid State Let., 3 (2000) 399-402.

- [10] M. Kleinfeld, H. D. Wiemhöfer and B. Bunsenges, *Phys. Chem.*, 90 (1986) 711.
- [11] R. Scheer and H. J. Lewerenz, “*Formation of secondary phases in evaporated CuInS₂ thin films: A surface analytical study*”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 13 (1995) 1924.
- [12] V. Nadenau, D. Hariskos, H. W. Schock, M. Krejci, F. Haug, A. Tiwari, H. Zogg and G. Kostoroz, “*Microstructural study of the CdS/CuGaSe₂ interfacial region in CuGaSe₂ thin film solar cells*”, *J. Appl. Phys.*, 85 (1999) 534-542.
- [13] M. Aggour, U. Störkel, C. Murrell, S. A. Campbell, H. Jungblut, P. Hoffmann, R. Mikalo, D. Schmeifer and H. J. Lewerenz, “*Electrochemical interface modification of CuInS₂ thin films*”, *Thin Solid Films*, 403-404 (2002) 57-61.
- [14] O. Tesson, M. Morsli, A. Bonnet, V. Jousseau, L. Cattin and G. Massé, “*Electrical characterisation of CuInSe₂ thin films for solar cells applications*”, *Optic. Mater.*, 9 (1998) 511-515.
- [15] J. H. Schon and E. Bucher, “*Comparison of point defects in CuInSe₂ and CuGaSe₂ single crystals*”, *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells*, 57 (1999) 229-237.
- [16] J. E. Jaffe and A. Zunger, “*Defect-induced nonpolar-to-polar transition at the surface of CuInSe₂*”, *J. Phys. and Chem. Sol.* 64 (2003) 1547-1552.
- [17] K. L. Chopra and S. R. Das, “*Emerging Solar Cells*”, *Thin Film Solar Cells*, New York: plenum (1983) 403-426.
- [18] T. Ishizaki, N. Saito and A. Fuwa, “*Electrodeposition of CuInTe₂ film from an acidic solution*”, *Surf. Coat. Technol.* 182 (2004) 156-160.
- [19] J. L. Xu, X. F. Yao and J. Y. Feng, “*The influence of the vacuum annealing process on electrodeposited CuInSe₂ films*”, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, 73 (2002) 203-208.

- [20] K. Bindu, C. Sudha Kartha, K. P. Vijiyakumar, T. Abe and Y. Kashiwaba, “*CuInSe₂ thin film preparation through a new selenisation process using chemical bath deposited selenium*”, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells, 79 (2003) 67-79.
- [21] K. R. Murali, C. Vinothini and K. Srinivasan, Mater. Sci. Semic. Proc. 15 (2012) 194-198.
- [22] V. Nadenau, D. Braunger, D. Hariskos, M. Kaiser, C. Koble, M. Ruckh, R. Schaffer, D. Schmid, T. Walter, S. Zwergart and H. W. Schock, “*Solar Cells Based on CulnSe₂ and Related Compounds: Material and Device Properties and Processing*”, Prog. Photogr. Res. Appl., 3 (1995) 363-382.
- [23] L. Stolt, M. Bodegard, J. Kessler, M. Ruckh, K. O. Velthaus and H. W. Schock, Proc., 11th Euro. , Photov. Solar Energ. Conf., Monteux Harwood Academic Chur., Switzerland (1993) 20.
- [24] H. M. Moller, “*Semiconductors for Solar Cells*”, Artech, Boston (1993).
- [25] J. E. Kluin and H. J. Moller. 11 th EC, Photovoltaic Solar Energy Conference (1992).
- [26] H. Mathieu, “*Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques*”, 4^{ième} Edition, Dunod (2001).
- [27] H. Neumann, “*Influence of Intrinsic Defects of the Electrical Properties of A^IB^{III}C₂^{VI} Compounds*”, Cryst. Res. Technol., 18 (1983) 483.
- [28] W. Paszkowicz, R. Lewandowska and R. Bacewicz, “*Rietveld refinement for CuInSe₂ and CuIn₃Se₅*”, J. Alloy Compd., 362 (2004) 241–247.
- [29] W. N. Shafarman, S. Siebentritt, and L. Stolt, “*Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells*”, In Handbook of Photovoltaic Science and Engineering (2011) 546.
- [30] J. E. Jaffe and A. Zunger, Phys. Rev. 29(4) (1994) 1882-1905.

- [31] K. Sato and H. K. Yoshida, AIP Conf. PROC., 150 (2014) 1583.
- [32] S. Zhang, S. Wei and A. Zunger. Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 4059-4062.
- [33] A. Luque and S. Hegedus. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering (2nd edition)*. John Wiley and Sons, (2011).
- [34] L. L. Kazmerski and C. C. Shieh, “Photoconductivity effects in CuInS₂, CuInSe₂ and CuInTe₂ thin films”, Thin Solid Films, 41 (1977) 35-41.
- [35] W. H. Srig, H. Neumann, H. J. Hgbler and G. Kiihn, Phys. Status Solidi, B, 80 (1977) K21.
- [36] C. Rinchn, J. Gonzalez and G. Sfinchez Perez, Phys. Status Solidi, B, 117 (1983) K123.
- [37] Y. P. Varshni, “Temperature dependence of the energy gap in semiconductors”, Physica, 34 (1967) 149-154.
- [38] A. N. Y. Samaan, R. Vaidhyathan, R. Noufi and R. D. Tomlinson, “Growth and characterization of polycrystalline CuInSe₂ thin films”, Solar cells 16 (1986) 181-198.
- [39] S. Agilan, D. Mangalaraj, S. K. Narayandass and G. Mohan Rao, “Effect of thickness and substrate temperature on structure and optical band gap of hot wall-deposited CuInSe₂ polycrystalline thin films”, Physica B, 365 (2005) 93-101.
- [40] S. H. Wei and A. Zunger, “Band offsets at the CdS/CuInSe₂ heterojunction”, Appl. Phys. Lett., 63 (1993) 2549-2551.
- [41] T. Minemoto, T. Matsui, H. Takakura, Y. Hamakawa, T. Negami, Y. Hashimoto, T. Uenoyama and M. Kitagawa, “Theoretical analysis of the effect of conduction band offset of window/CIS layers on performance of CIS solar cells using device simulation”. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 67 (2001) 83-88.

- [42] A. J. Nelson, D. W. Niles, D. Rioux, R. Patel and H. Hochst, “Soft x-ray photoemission investigation on the effect of in doping in CdS/CuInSe₂ heterojunction formation”, J. Appl. Phys., 72 (1992) 5888.
- [43] T. Maeda, W. Gong, and T. Wada “Crystallographic and optical properties and band structures of CuInSe₂, CuIn₃Se₅, and CuIn₅Se₈ phases in Cu-poor Cu₂Se–In₂Se₃ pseudo-binary system” Japanese Journal of Applied Physics 55, 04ES15 (2016).

Chapitre III

Elaboration et caractérisation des lingots de CuInSe₂

III.1. Introduction

Les recherches sur les cellules solaires à base des matériaux à structure chalcopyrite ont montré un intérêt majeur dans la conversion photovoltaïque [1-5]. Elles sont réalisées à faible coût avec un rendement proche de 15% pour le CuInSe₂ (CIS) [6], et qui peut être porté à plus de 22.6% pour le quaternaire CuInGaSe₂ (CIGS) [7]. Avant d'utiliser le composé CIS dans la fabrication des cellules solaires, on le prépare sous forme de lingot.

Dans le cadre de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation du composé CuInSe₂. Cette étude a pour but d'élaborer des échantillons CIS sous forme massif et de bonne qualité cristalline, dans le but de les utilisés comme couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires.

III.2. Elaboration du composé CuInSe₂

III.2.1. Conditions d'élaboration

Les échantillons ont été élaborés par une technique inspirée de la méthode de Bridgman [8]. Les quantités préparées et pesées, et dont les proportions correspondent au composé recherché sont placées dans un tube en quartz. Ensuite, ce tube est scellé sous un vide de 10⁻⁶ torrs, puis introduit à l'intérieur d'un four pouvant atteindre 1600 °C.

Le processus d'élaboration des lingots du composé CuInSe₂ nous a nécessité l'application des étapes constituant un cycle thermique d'élaboration qui a été optimisé au niveau de notre laboratoire.

Le four utilisé pour l'élaboration est schématisé par la *figure III.1*. Ce four se distingue par les caractéristiques suivantes :

- Une température maximale 1600 °C ;
- Vitesses d'échauffement et de refroidissement comprise entre 1 °C/mn et 100 °C/mn ;
- Huit niveaux thermiques ;
- Durée de chaque niveau 999 mn.

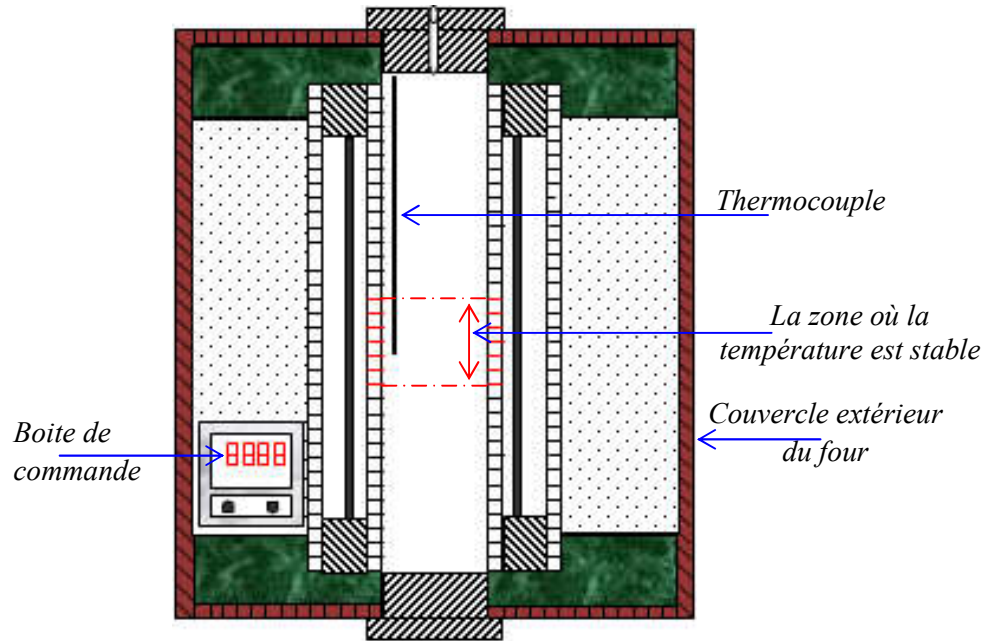


Figure III.1 : Schéma du four utilisé

Avant de mettre nos échantillons dans le four et en se servant d'un thermocouple, on a effectué quelques expériences dont on a pu déterminer le domaine où la température est maximum et stable.

Pour déterminer ce domaine, on a poursuivi les étapes suivantes :

- Mesure de la longueur du tube du four, qui est de 48 cm ;
- fixation de la température du four à la valeur demandée ;
- vérification de la température à chaque centimètre le long du tube à partir d'une extrémité, en utilisant un thermocouple.

On a remarqué après plusieurs essais à des températures constantes qu'elle ne se répartit pas d'une façon homogène, puisque la température maximum se situe au milieu du tube et diminue lorsqu'on approche des deux extrémités de ce dernier.

III.2.2. Propriétés des éléments de base utilisés

La qualité cristalline du composé CuInSe₂ élaboré et ses propriétés physiques dépendent fortement de la qualité et du degré de pureté des éléments de base utilisés. Pour cette raison, nous avons choisi les éléments de Cu, In et Se sous forme de petites boulettes (*Figure III.2*), et de haute pureté : 5N pour le cuivre et l'indium, et 6N pour le sélénium. Ceci, permet aussi au composé élaboré de ne pas être altérées par des phases parasites.



Figure III.2 : Images réelles des précurseurs (Cu, In, Se₂) utilisés.

Chaque élément qui rentre dans la préparation du composé CuInSe₂ a des propriétés physiques et chimiques bien définies. Ainsi, on donne dans le [tableau III.1](#) les propriétés les plus importantes des éléments utilisés dans nos expériences :

Elément	Classification	Masse atomique molaire M (g. mol ⁻¹)	Pureté	Température de fusion (°C)
Cu	I b	63.55	99,999	1083
In	III a	114.82	99,999	156
Se	VI a	78.92	99,9999	217

Tableau III.1 : Propriétés physiques du Cuivre, Indium et Sélénium.

III.2.3. Pesée et préparation stœchiométrique des mixtures

Le dosage des éléments utilisés dans l'élaboration du composé est un facteur déterminant dans la qualité finale des échantillons. La pesée des éléments qui rentre dans la formation du composé CuInSe₂ est une étape cruciale avant le passage au four. Dans notre travail, la composition moléculaire des éléments de base est : Se (50%), Cu (25%), In (25%). Dans la

formule du ternaire CuInSe₂, comme on peut le voir, la composition en mole du composé est bien indiquée. Le sélénium est deux fois plus présent que les autres éléments, il représente la moitié, 50% en mole du composé. Quant au cuivre et l'indium, chacun d'eux représente 25%. Pour former un lingot CuInSe₂ stœchiométrique, le mélange des éléments chimiques constitutifs doit se faire conformément aux rapports moléculaires suivants :

$$n_{\text{Cu}} = n_{\text{In}} = \frac{n_{\text{Se}}}{2} \quad (\text{III.1})$$

Expérimentalement, le matériau pris comme référence est l'indium, puisqu'il est le plus difficile à manier à cause de son faible point de fusion, il servira donc de référence pour les deux autres éléments.

Une fois la quantité d'indium est choisie, les masses des différents éléments chimiques sont calculées par les relations ci-dessous :

$$m_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{In}} M_{\text{Cu}}}{M_{\text{In}}} \quad (\text{III.2})$$

$$m_{\text{Se}} = \frac{2m_{\text{In}} M_{\text{Se}}}{M_{\text{In}}} \quad (\text{III.3})$$

Où M_{Se} , M_{Cu} , M_{In} , sont respectivement les masses atomiques du Sélénium, Cuivre et Indium.

Les trois éléments ont été pesés avec une balance électronique d'une précision de 10^{-4} g (*Figure III.4*).



Figure III.3 : Balance de précision

Les résultats de la mesure sont regroupés dans le [tableau III.2](#) :

Echantillon	Masses théoriques (g)			Pesées expérimentales (g)		
	m _{Cu}	m _{In}	m _{Se}	m _{Cu}	m _{In}	m _{Se}
CuInSe ₂	1.0101	1.8253	2.5104	1.0108	1.8253	2.5100

Tableau III.2 : Résultats de la pesée des éléments.

III.2.4. Préparation du tube en quartz

Le tube en quartz destiné à recevoir le mélange des trois éléments est préalablement nettoyé pendant 30 mn avec un mélange d'acide fluorhydrique (HF), d'acide nitrique (HNO₃) et d'eau désionisée (H₂O) dans les proportions 2, 3, 5. Après avoir été rincé à l'eau désionisée, le tube est séché dans un four à 80°C pendant 3 heures. Une fois le tube en quartz préparé, on le charge par le mélange des trois éléments (Cu, In, Se) et on le scelle sous un vide de 10⁻⁶ torrs ([Figure III.4](#)). Après scellement, le tube est mis dans un four durant lequel il est soumis à un cycle de température.



Figure III.4 : Tube chargé par le mélange des éléments.

III.2.5. Cycle thermique d'élaboration

Le cycle thermique d'élaboration optimisé au niveau de notre laboratoire, et qui a été utilisé pour l'élaboration du ternaire CuInSe₂ est constitué de sept étapes (*Figure III.5*):

- **Etape 1** : Echauffement progressif de la température ambiante jusqu'à 300 °C avec une vitesse de 1 °C/min.
- **Etape 2** : Palier à 300 °C pendant 5 heures ; ceci permet de réduire l'instabilité du sélénium et l'influence des réactions de formation des binaires au cours de la montée en température.
- **Etape 3** : Poursuite de l'échauffement progressif à 1 °C/min jusqu'à 1150 °C.
- **Etape 4** : Palier à 1150 °C pendant 24 heures, pour permettre la fusion complète des trois éléments et des binaires.
- **Etape 5** : Refroidissement progressif à 1 °C/min jusqu'à 950 °C; ceci permet d'obtenir des échantillons de bonne morphologie et sans phases indésirables.
- **Etape 6** : Palier à 950 °C pendant 24 heures ; pour permettre la formation de la phase chalcopyrite.
- **Etape 7** : Poursuite du refroidissement progressif à 1 °C/min jusqu'à la température ambiante.

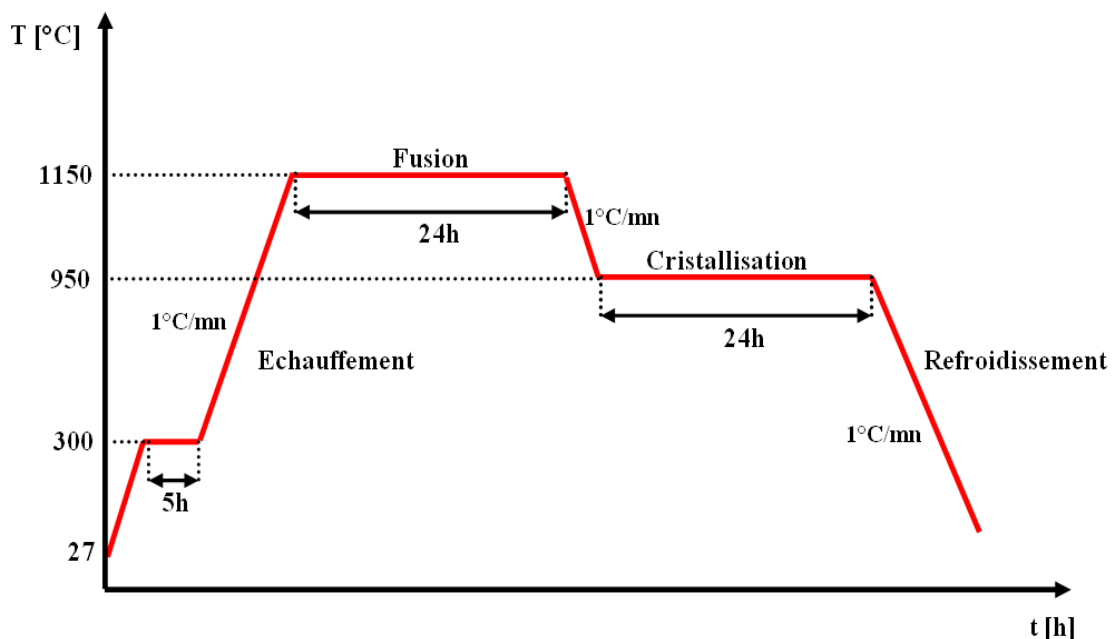


Figure III.5 : Cycle thermique utilisé pour l'élaboration du composé CuInSe₂.

A la fin du cycle thermique qui dure 5 jours, on sort le tube en quartz du four et on récupère le produit formé (*Figure III.6*).



Figure III.6 : Image du lingot CIS élaboré avant son extraction du tube en quartz.

Le produit obtenu est un lingot brillant, compact et homogène (*Figure III.7*).



Figure III.7 : Image du lingot CIS élaboré après son extraction du tube en quartz.

III.3. Caractérisation des lingots de CuInSe₂

III.3.1. Caractérisation structurale

III.3.1.1. Diffraction des rayons X

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique d'analyse non destructive basée sur la diffraction des rayons X sur la matière [9, 10]. La mesure du spectre de diffraction des rayons

X permet d'avoir des informations sur la microstructure des couches minces, c'est-à-dire sur la phase cristallographique, sur la taille de cristallites, sur les directions cristallographiques préférentielles de croissance des cristallites (texture) ainsi que la présence éventuelle des micros contraintes.

Le principe consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X. Lorsqu'un faisceau de rayons X frappe un cristal sous un angle θ (Figure III.8), des interférences constructives et un pic dans l'intensité de réflexion sont observés si la loi de Bragg est vérifiée.

Cette loi relie la distance (d_{hkl}) entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde (λ) des rayons X et l'angle (θ) par :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{III.4})$$

Où :

- d_{hkl} : la distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallins.
- θ : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).
- n : ordre de diffraction (nombre entier).
- λ : longueur d'onde des rayons X.

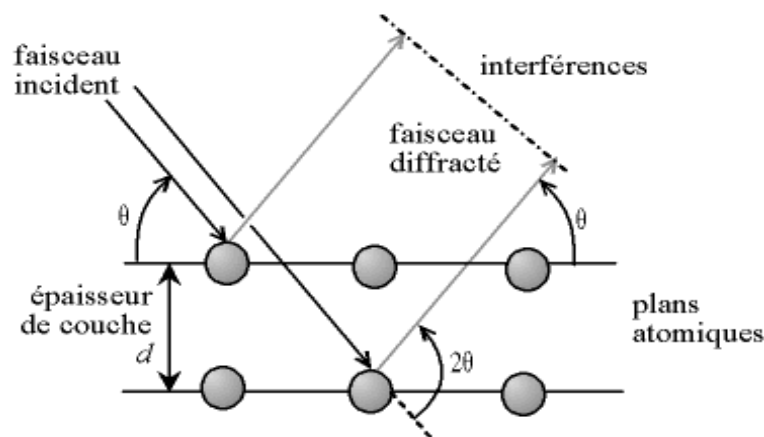


Figure III.8 : Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires.

L'échantillon peut se présenter sous forme de plaquette solide, ou bien sous forme d'une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan, permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires. Le diffractomètre comporte un détecteur qui mesure l'intensité diffractée des rayons X en fonction de l'angle (Figure III.9), pendant que l'échantillon et le détecteur tournent de façon synchrone. Le détecteur tourne autour du même

axe, mais à une vitesse double de celle de l'échantillon, c'est-à-dire pour un angle d'incidence (θ), l'angle mesuré par le déplacement du détecteur sera donc (2θ). Les données recueillies sont ensuite représentées dans un graphique de l'intensité en fonction de l'angle, ce qui donne une série de pics qu'on appelle communément un spectre de diffraction.

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials), faisant correspondre les distances inter-réticulaires (d_{hkl}) aux angles (2θ) enregistrés.

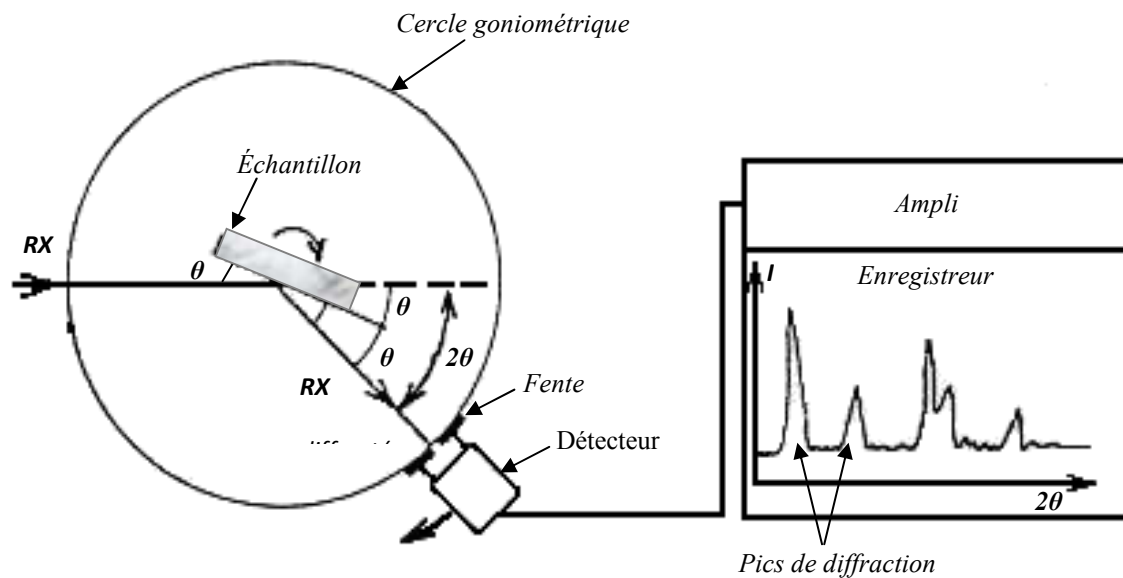


Figure III.9 : Schéma de principe du diffractomètre.

III.3.1.2. Conditions d'analyses

Les analyses par diffraction de rayons X permettent d'étudier la structure cristalline des matériaux, et de déterminer les différents plans de cristallisation ainsi que les différentes phases en présence. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X, fonctionnant avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre, de longueur d'onde $\lambda=1,54051 \text{ \AA}$, sous une tension de 40 keV et un courant de 20 mA.

Le faisceau d'électrons incidents subit une diffraction d'un angle (2θ) donnée par la loi de Bragg (éq. III.4):

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \quad (\text{III.5})$$

Les analyses du composé de CuInSe₂ élaboré ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- $5^\circ \leq \theta \leq 40^\circ$ (c'est dans cette gamme que se situent les principaux pics du composé CuInSe₂) ;
- résolution=0,02° ;
- période d'acquisition=500 ms ;
- nombre de passage=1.

Pour les besoins de l'analyse, le lingot obtenu a été broyé sous forme de poudre. En effet, la poudre offre une répartition homogène des orientations cristallines dans l'espace. Elle a donc beaucoup plus de chance de fournir des informations fiables que l'échantillon massif. De plus, une fois le lingot élaboré, il est destiné à être broyé et tamiser pour qu'il soit déposé comme couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires.

III.3.1.3. Spectre de diffraction de rayons X

Le spectre de rayons X du massif de CuInSe₂ élaboré (**Figure III.10**) montre la présence d'un pic traduisant une orientation préférentielle de croissance très forte dans la direction (112). A côté de cette orientation, des doublets d'intensités moyennes sont apparus ((220), (204)) et ((116), (312)).

Le plan (112) se présentant comme l'orientation préférentielle la plus intense est situé à $\theta=13,65^\circ$. Par ailleurs, Kanan et al. [11] ont indiqué que les plans d'orientation (112) sont souhaitables pour la conversion photovoltaïque.

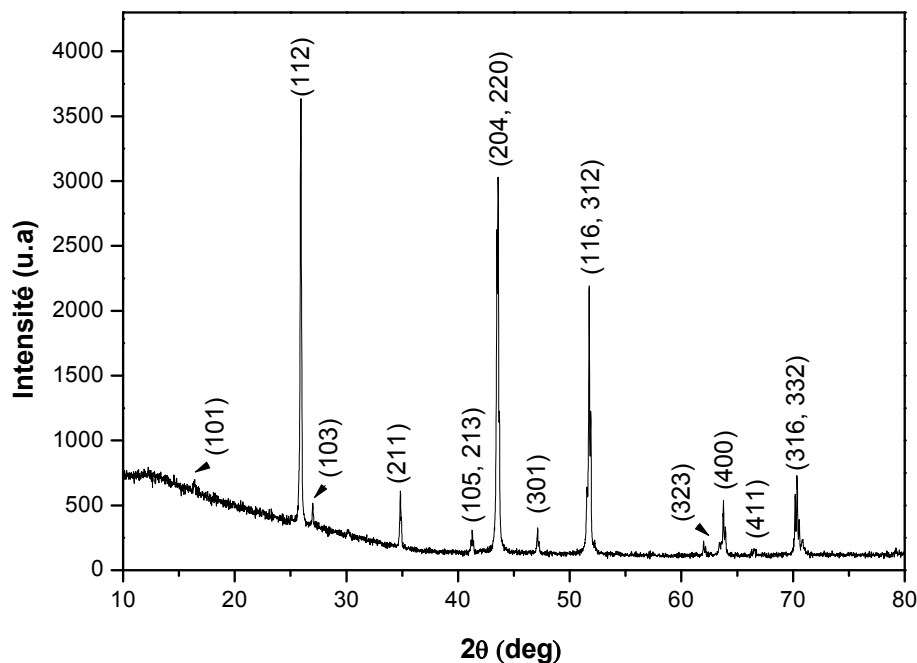


Figure III.10 : Spectre de diffraction de rayons X du composé CuInSe₂.

III.3.1.4. Paramètres de maille

Les spectres de rayons X obtenus, nous ont permis de calculer les paramètres cristallins.

La distance inter-réticulaire (d_{hkl}) est donnée d'après la loi de Bragg par la formule :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{III.6})$$

D'autre part, pour la structure CuInSe₂ qui est tétragonale $a=b \neq c$, la distance inter-réticulaire est donnée par l'équation :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{III.7})$$

La résolution de ces deux équations pour deux plans (hkl), nous permet la détermination des paramètres (a) et (c).

Les valeurs obtenus ($a=5.780 \text{ \AA}$, $c=11.568 \text{ \AA}$) sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature [12]. Le rapport $c/a \approx 2$ et la présence des pics caractéristiques de la structure chalcopirite (101), (211) et (301), montrent que le massif obtenu a une structure chalcopirite. Les lingots élaborés ainsi peuvent être déposés comme couches absorbantes dans la fabrication des photopiles solaires.

III.3.1.5. Taille moyenne des cristallites

Le calcul de la taille moyenne des cristallites peut être déterminé à l'aide des spectres de diffractions grâce à la méthode de Scherrer, donnant la relation entre la largeur d'un pic de diffraction et la taille de ses cristallites. Alors, on utilisant la formule (III.8), on peut estimer la taille moyenne (D) en mesurant la largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.8})$$

Avec :

- D: taille des cristallites ;
- k : facteur de forme. Ce facteur vaut 0.9 pour des cristallites de forme isotrope ou quasi-isotrope ;
- λ : longueur d'onde des rayons X ;
- β : largeur à mi-hauteur du pic principal, exprimée en radian ;
- θ : position du pic principal.

La taille moyenne des cristallites a été trouvée de l'ordre de 820 \AA . Cette valeur est similaire à celle rapportée par d'autres auteurs [13, 14].

III.3.2. Caractérisation électrique

III.3.2.1. Principe de l'effet Hall

L'effet Hall classique a été découvert en 1879 par Edwin Herbert Hall. C'est un phénomène qui se manifeste dans un solide (métal ou semi-conducteur), quand il est parcouru par un courant continu I et soumis à un champ magnétique B perpendiculaire au barreau (*Figure III.11*). Cet effet est dû à la déviation par le champ B , du flux d'électrons participant au courant I : c'est la forte accumulation d'électrons d'un côté du solide, donc de "trous" sur la face opposée, qui crée la différence de potentiel qu'on appelle tension de Hall (V_H). Cette tension a une valeur stable car la concentration d'électrons (et "trous") crée un champ électrostatique à effet antagoniste de l'action de l'induction magnétique. Les porteurs de charge en mouvement subissent une force $\vec{F}_B = q\vec{v} \wedge \vec{B}$, ce qui entraîne l'apparition d'une tension supplémentaire entre deux points d'un circuit. Cette réponse à un champ magnétique appliqué est appelée effet Hall.

Lorsqu'un champ magnétique d'intensité (B) est appliqué perpendiculairement à la couche, la constante de Hall (R_H) est donnée par [15]:

$$R_H = \frac{d}{B} \Delta R_3 \quad (\text{III.9})$$

Comme pour les mesures de résistivités, (d) est l'épaisseur de la couche mince et (R_3) est défini par :

$$R_3 = \frac{V_{BD}}{I_{AC}} \quad (\text{III.10})$$

Avec,

- I_{AC} : Courant appliqué entre A et C ;
- V_{BD} : tension mesuré entre B et D ;
- ΔR_3 : variation de (R_3) lorsque le champ magnétique est appliqué.

La mobilité de Hall est définie par :

$$\mu_H = \left| \frac{R_H}{\rho} \right| \quad (\text{III.11})$$

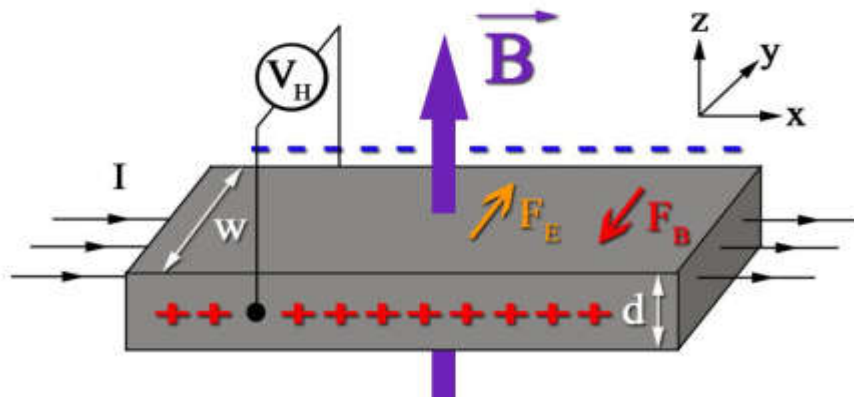


Figure III.11 : Représentation schématique de l'effet Hall dans un barreau semi-conducteur.

III.3.2.2. Mesure de la résistivité

La technique Van der Pauw [16] qui permet de mesurer la résistivité d'un échantillon plat, de forme quelconque. Trois conditions sont cependant nécessaires pour pouvoir appliquer cette méthode :

- Echantillon plat et uniforme ;
- contacts ponctuels ohmiques et situés à la périphérie de l'échantillon, avec un espacement très grand par rapport à la dimension de ces contacts ;
- échantillon connexe, c'est-à-dire sans trous isolés.

La méthode de van der Pauw s'applique à tout échantillon plat, homogène et compact, de forme quelconque dont l'épaisseur est petite par rapport aux dimensions latérales. Quatre contacts métalliques sont déposés de façon symétrique au bord de l'échantillon (Figure III.12). On applique un courant entre deux points consécutifs A et B, et on mesure la tension entre les deux autres points C et D. Par une simple rotation cyclique, on injecte le courant entre B et C et on mesure la tension entre A et D.

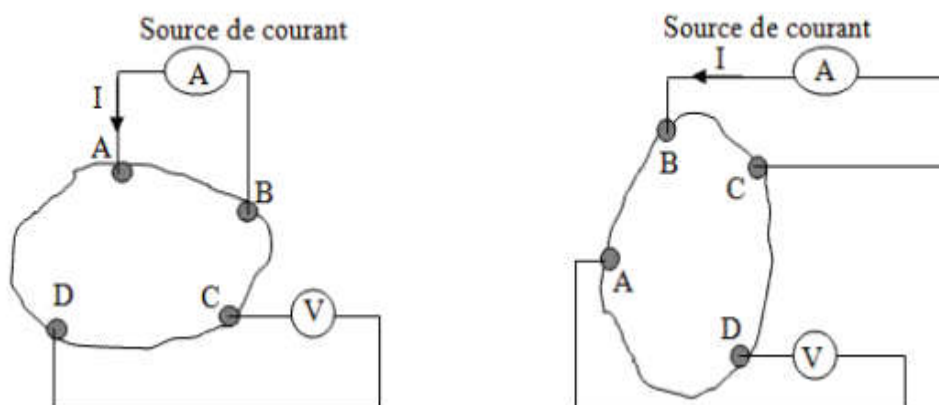


Figure III.12 : Schématisation de la technique de Van der Pauw pour la mesure de la résistivité.

Le rapport entre la tension mesurée et le courant injecté, nous donne les résistances R_1 et R_2 qui sont données par les équations suivantes :

$$R_1 = \frac{V_{DC}}{I_{AB}} \quad (III.12)$$

$$R_2 = \frac{V_{AD}}{I_{BC}} \quad (III.13)$$

Van der Pauw a montré que la résistivité (ρ) de l'échantillon obéit à la relation suivante :

$$\exp\left(-\pi \frac{R_1}{\rho} d\right) + \exp\left(-\pi \frac{R_2}{\rho} d\right) = 1 \quad (III.14)$$

Où (d) est l'épaisseur de l'échantillon et (ρ) la résistivité du matériau.

La résolution de cette équation nous donne :

$$\rho = \frac{\pi d}{\text{Ln}2} \frac{R_1 + R_2}{2} f \quad (III.15)$$

Où (f) est un facteur de correction obtenu en résolvant l'équation de Van der Pauw. Il est fonction de $\frac{R_1}{R_2}$, est voisin de 1 lorsque l'échantillon est symétrique.

III.3.2.3. Préparation de l'échantillon élaboré

La caractérisation électrique de l'échantillon de CuInSe₂ par mesures d'effet Hall nécessite le passage par plusieurs étapes de préparation de l'échantillon à caractériser:

- Découpage du lingot de CuInSe₂ par une tronçonneuse (**Figure III.13**) pour l'obtention des échantillons sous forme de pastilles (**Figure III.14**).
- Mesure de l'épaisseur de la pastille de CuInSe₂ (**Figure III.15**).
- Placement de la pastille de CuInSe₂ sur le porte échantillon du banc de mesure d'effet Hall (**Figure III.16**).

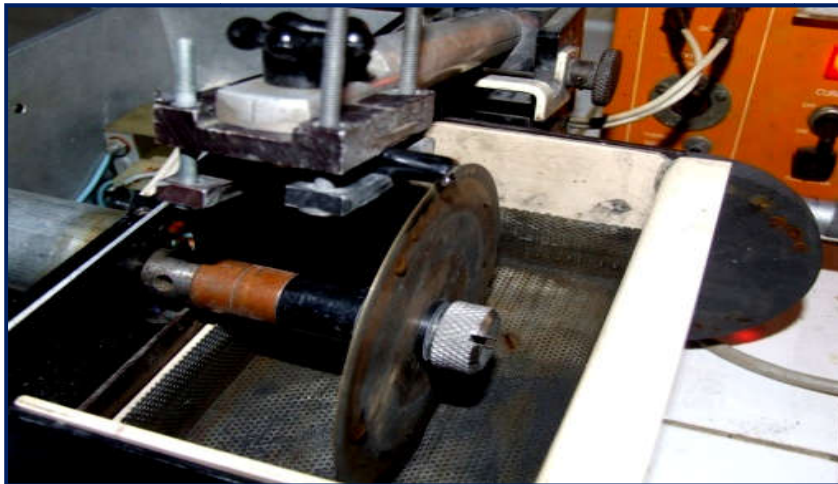


Figure III.13 : Tronçonneuse utilisée pour la découpe des échantillons CIS.



Figure III.14 : Pastille de CuInSe₂ obtenue après découpe



Figure III.15 : Mesure de l'épaisseur de la pastille de CuInSe₂.

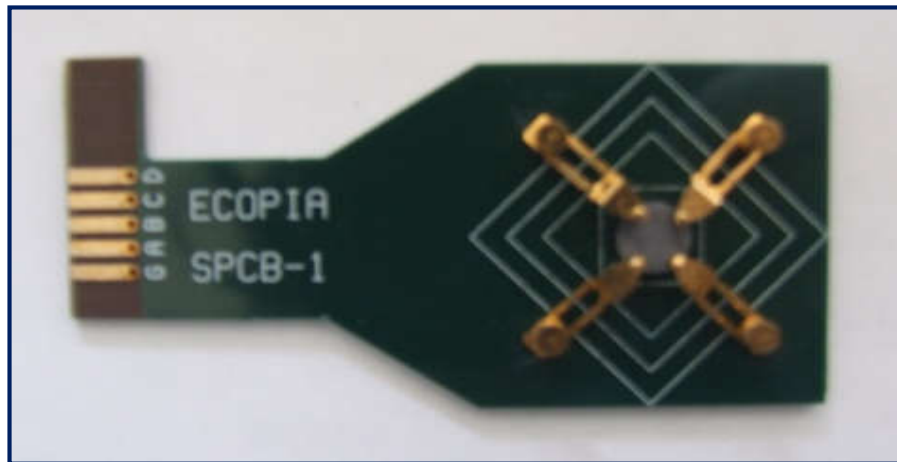


Figure III.16 : Pastille de CuInSe₂ sur porte échantillon.

III.3.2.4. Technique de mesure d'effet Hall

La caractérisation par effet Hall nécessite deux mesures distinctes. Une première mesure, où l'échantillon n'est pas soumis au champ magnétique, permet de déterminer la résistivité de l'échantillon. Une seconde mesure, pendant laquelle l'échantillon est soumis à un champ magnétique, donne la constante de Hall. Dans ce travail, la mesure est effectuée selon la méthode de Van der Pauw [16], qui permet de déterminer la résistivité et la constante de Hall sur un échantillon de forme quelconque, sans tenir compte de la répartition des lignes de courant. Le système utilisé pour la caractérisation, un HMS 3000 (Figure III.17) est équipé d'une source de courant constant, d'un aimant permanent de 0.55 Tesla, ainsi que d'un logiciel d'exploitation (Figure III.18). Ce système permet la mesure des caractéristiques électriques des échantillons de CuInSe₂ étudiés. Ces caractéristiques sont : la résistivité, la concentration des porteurs libres et la mobilité de Hall des porteurs.

Le HMS 3000 permet d'effectuer des mesures successives, en lui inversant à chaque fois, d'une part, le sens du courant pour déduire la résistivité ; et d'autre part, le sens du courant puis celui du champ magnétique, pour mesurer la tension moyenne de Hall, et par suite, l'obtention de la concentration et de la mobilité des porteurs.



Figure III.17 : Banc de mesure d'effet Hall (HMS 3000).

HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM

INPUT VALUE

DATE: 01-04-1980 USER NAME: CuInSe2

SAMPLE NAME: 1 COM PORT: COM1 TEMP: 300K

I = 100.00 uA DELAY = 0.100 [S]

D = 9800.000 [um] B = 0.550 [T]

Measurement Number = 1000 [Times]

MEASUREMENT DATA

AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
-0.598	-3.415	2.915	2.945	2.904
0.296	3.459	-3.066	-3.052	-3.056
CD [mV]	DA [mV]	BD [mV]	MBD [mV]	-MBD [mV]
-0.479	-3.486	2.998	2.918	2.986
0.385	3.413	-2.994	-3.018	-2.961

RESULT

Bulk concentration = 6.027E+15 [/cm ³]	Sheet Concentration = 5.786E+15 [/cm ²]
Mobility = 1.635E+1 [cm ² / Vs]	Conductivity = 1.578E-2 [1/Ω cm]
Resistivity = 6.336E+1 [Ω cm]	Average Hall Coefficient = 1.036E+3 [cm ³ / C]
A-C Cross Hall Coefficient = 1.577E+3 [cm ³ / C]	B-D Cross Hall Coefficient = 4.944E+2 [cm ³ / C]
Magneto-Resistance = 2.686E-1 [Ω]	Ratio of Vertical / Horizontal = 1.277E-1

OPERATING DESCRIPTION

PROGRESS [%]

GoTo IIV CURVE

The calculation is completed.

COM.TEST

MEASURE

STOP

CLEAR

CACUL

LOAD

SAVE

PRINT

CLOSE

HELP

Figure III.18 : Logiciel d'exploitation du système d'effet Hall.

III.3.2.5. Résultats obtenus

Les caractéristiques électriques du lingot de CuInSe₂ élaboré ont été déterminées par mesures d'effet Hall et de résistivité à température ambiante. Les valeurs trouvées sont rapportés par le [tableau III.3](#). La constante de Hall a été trouvée positive, ce qui montre que l'échantillon élaboré présente une conductivité de type P. De plus, on constate qu'il se distingue par une faible résistivité et une bonne mobilité des porteurs.

Echantillon	Conductivité	Résistivité (Ωcm)	Mobilité (cm ² v ⁻¹ s ⁻¹)	Concentration des porteurs (cm ⁻³)
CuInSe ₂	P	6.45	16.92	5.71 10 ¹⁶

Tableau III.3: Caractéristiques électriques du composé CIS préparé.

III.4. Caractérisation optique

III.4.1. Appareil de mesure

Le spectrophotomètre Cary 5000 ([Figure III.19](#)) utilisé pour la mesure des propriétés optiques du composé CuInSe₂ élaboré est un appareil mesurant la quantité de lumière absorbée ou bien transmise par une solution, pour des longueurs d'onde (λ) données.

Ici nous mesurons la valeur de l'absorption, appelée plus précisément absorbance, notée (A), qui est définie par :

$$A = \text{Log}_{10} \left(\frac{I_0}{I_s} \right) \quad \text{III.16}$$

Avec,

- I_0 : intensité lumineuse du faisceau à l'entrée de la cuve ;
- I_s : intensité à la sortie de la cuve ;
- A : absorbance.



Figure III.19 : Spectrophotomètre Cary 5000.

III.4.2. Mesure de l'absorption du composé CuInSe₂

Pour mesurer l'absorbance A d'une substance colorée en solution aqueuse pour une longueur d'onde λ_0 :

- On place, dans le spectrophotomètre, une cuve contenant la solution de référence ;
- On sélectionne la longueur d'onde λ_0 , souvent choisie maximale (précision optimale de la mesure de A) ;
- On place, dans le spectrophotomètre, la 2^{ème} cuvette contenant la solution en blanc (*Figure III.20*) (on dit aussi : on règle le zéro du spectrophotomètre) ;
- On place, dans le spectrophotomètre, une cuve contenant la solution de la substance colorée à analyser ;
- On déduit la valeur de l'absorbance A .

Sur la *figure III.21* est indiquée l'absorption du composé CuInSe₂ en fonction de la longueur d'onde.



Figure III.20 : Cuvettes de solution, en blanc le solvant et en noir notre échantillon.

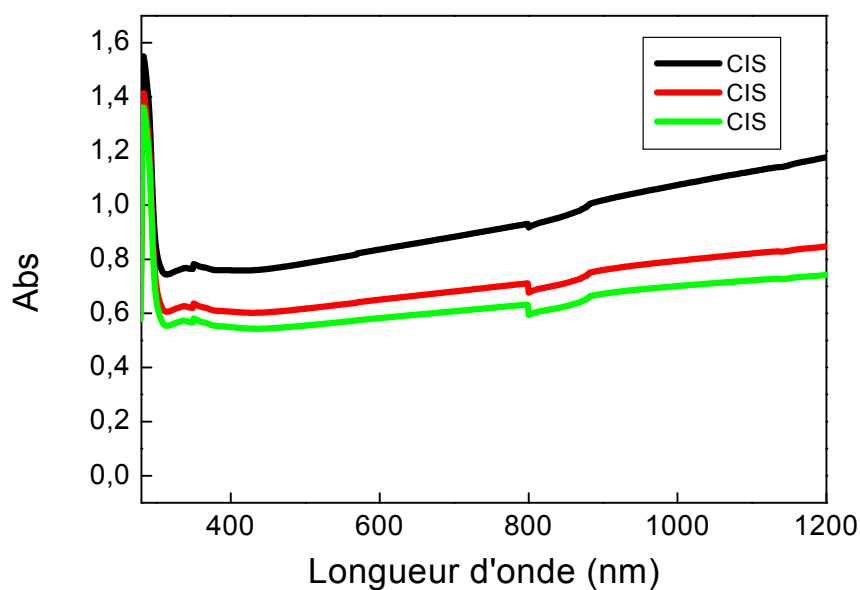


Figure III.21 : Absorption en fonction de la longueur d'onde du composé CuInSe₂

III.4.3. Détermination du gap du composé CuInSe₂

La [figure III.22](#) montre la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) du composé de CuInSe₂ élaboré dans le cadre de cette étude.

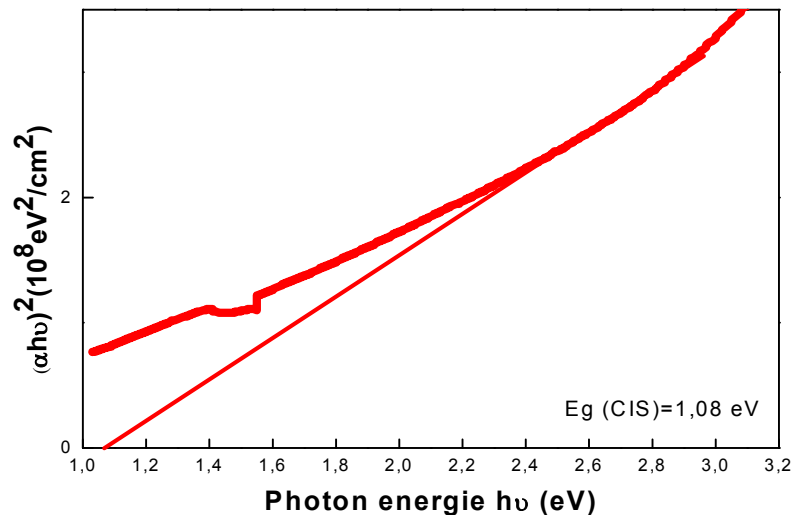


Figure III.22: $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ du composé CuInSe₂.

A partir de la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, on détermine la valeur de l'énergie du gap en prenant la tangente à la courbe. L'intersection de cette tangente avec l'axe des abscisses donne le gap E_g . On déduit ainsi l'énergie de gap du composé CuInSe₂, dont la valeur est estimée à $E_g = 1.08 \text{ eV}$. Des résultats similaires ont été rapportés par d'autres auteurs [5,17].

III.5. Conclusion

Dans le cadre de ce travail, le composé ternaire CuInSe₂ a été élaboré et ses propriétés électriques, structurales et optiques ont été étudiées. Le produit obtenu est un lingot brillant, compact et homogène. Des caractérisations électriques par mesure d'effet Hall et de résistivité ont permis de déduire que l'échantillon élaboré présente une bonne conductivité. Les analyses par diffraction de rayons X ont montrés que le composé de CuInSe₂ obtenu cristallise sous forme chalcopyrite avec une direction préférentielle (112) et des paramètres de maille $a=5.780 \text{ \AA}$ et $c=11.568 \text{ \AA}$. La mesure de la photoconductivité du composé élaboré nous a permis de déterminer la valeur de leur gap à la température ambiante. Elle a été trouvée proche de 1.08 eV. Le massif de CuInSe₂ obtenu, est ensuite broyé et tamisé, pour être déposé comme couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires.

III.6. Références

- [1] F. Kessler and D. Rudmann, *Solar Energy*, 77 (2004) 685.
- [2] K. Miyazaki, O. Matsushima, M. Moriwake, H. Takasu, S. Ishizuka, K. Sakurai, A. Yamada and S. Niki, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2392.
- [3] H. M. Friedlmeier, P. M. Pérez, I. Klugius, P. Jackson, O. Kiowski, E. Ahlswede and M. Powalla, “*Optoelectronic characterization of co-evaporated and low-cost Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, a comparison*”, *Thin Solid Films*, , 535 (2013) 92-96.
- [4] D. Nam, S. Jung, S. Ahn, J. Gwak, K. Yoon, J. H. Yun and H. Cheong, “*Influence of growth process on optical properties of Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ thin film solar cells*”, *Thin Solid Films*, 535 (2013) 118-121.
- [5] K. Ramanathan, M.A. Contreras, C.L. Perkins, S. Asher, F.S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward and A. Duda, “*Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe₂ thin-film solar cells*”, *Prog. Photovolt.* 11 (2003) 225.
- [6] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann, M. Powalla, “*Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 20.8%*”, *Physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 8 (2014) 219-222.
- [7] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte and M. Powalla, “*Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%*”, *Phys. Status Solidi RRL*, 10 (2016) 583–586.
- [8] O. Lundberg, M. Edoff and L. Stolt, *Thin Solid Films*, 480–481 (2005) 520.
- [9] R. Jenkins and R. L. Snyder, “*Introduction to x-ray powder diffraction*”, éd. Wiley Interscience 138 (1996).
- [10] J. Lanford and D. Louër, “*Powder diffraction*”, *Rep. Prog. Phys.*, 59 (1996) 131.

- [11] M. D. Kannan, R. Balasundaraprabhu, S. Jayakumar and P. Ramanathaswamy, «*Preparation and study of structural and optical properties of CSVT deposited CuInSe₂ thin films*», Solar Energy Materials & Solar Cells, 81 (2004) 379.
- [12] W. W. Lam and I. Shih, “*Crystal growth of CuGa_xIn_{1-x}Se₂ by horizontal Bridgman method*”, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 50 (1998) 111–117.
- [13] M. Venkatachalam, M. D. Kannan, S. Jayakumar, R. Balasundaraprabhu and N. Muthukumarasamy, “*Effect of annealing on the structural properties of electron beam deposited CIGS thin films*”, Thin Solid Films, 516 (2008) 6848-6852.
- [14] M. Venkatachalam, M. D. Kannan, S. Jayakumar, R. Balasundaraprabhu, A. K. Nandakumar and N. Muthukumarasamy, “*CuIn_xGa_{1-x}Se₂ thin films prepared by electron beam evaporation*”, Solar Energy Mater. & Solar Cells, 92 (2008) 571-575.
- [15] G. S. Leadstone “*The discovery of the Hall effect*”, Phys Educ, 14, (1979).
- [16] L. J. Van der Pauw, “*A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape*”, Philips Research Reports, 13 (1958) 1.
- [17] A. Zegadi, M. A. Slifkin, M. Djamin, A. E. Hill and R. D. Tomlinson, “*A Photoacoustic Study of CuIn_xGa_{1-x}Se₂ Alloys*”, Phys. Status Solidi, 133 (2008) 533.

Chapitre IV

Dépôt des couches minces de CuInSe₂ par la technique CSVT

IV. 1. Introduction

L'un des problèmes majeurs pour la fabrication des cellules solaires, est la possibilité d'obtenir des matériaux en couches minces de bonne qualité cristalline, à faible coût et en grande surface. La technique de dépôt chimique en phase vapeur à courte distance CSVT (Close Spaced Vapour Transport) répond à ces questions. Le composé CuInSe₂ peut être obtenu par cette méthode, qui est simple et nous permet de produire des échantillons homogènes, à grande surface et à faible coût. Pour avoir des échantillons à faible coût, il faut travailler à température modérée avec un appareillage simple. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) obéit à ces critères. Il permet aussi d'avoir une bonne qualité cristalline, car les cristallites obtenues sont bien formées et de grandes dimensions. Pour obtenir de grandes surfaces homogènes, on peut diminuer la distance source-substrat à des valeurs de l'ordre de 1 mm. Pour cette raison, nous avons étudié et mis au point une méthode de dépôt de couches minces par CSVT en tube fermé, et nous avons appliqué cette méthode pour l'obtention de couches minces de composés photovoltaïques. Cette technique nécessite l'utilisation d'un gaz porteur, qui peut avoir des effets néfastes sur les couches déposées, s'il n'est pas bien maîtrisé. Pour cette raison, nous allons étudier et optimiser les conditions d'utilisation de ce gaz porteur, pour éliminer ou à la limite réduire ses effets nuisibles à la bonne cristallinité des couches de CuInSe₂ déposées.

IV.2. Méthodes de dépôt des couches minces de CuInSe₂

Vu son gap direct qui varie entre 1 et 1.06 eV [1-3] et son coefficient d'absorption très élevé (10^5cm^{-1}) [4], outre l'importance de ses propriétés électroniques et optiques dans les applications photovoltaïques, le composé CuInSe₂ a prouvé son efficacité comme couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires.

Certains efforts ont été dédiés au développement des méthodes de dépôts qui n'utilisent pas le vide pour la préparation de la couche absorbante CIS [5-7]. Une variété de méthodes telles que : la coévaporation [8], l'électrodéposition [9], l'évaporation thermique [10], la pulvérisation cathodique [11], la spray pyrolyse [12], l'évaporation flash [13], l'ablation laser [14] et le transport de vapeur à courte distance (CSVT) [15] ont été rapportés pour le dépôt des couches de CuInSe₂ (CIS). L'objectif majeur des techniques d'élaboration est d'améliorer les propriétés du produit. Chacune de ces techniques présente des avantages comme des inconvénients. Du point de vue économique, ces techniques sont souvent très coûteuses et parfois utilisent des produits toxiques. La technique de transport de vapeur à courte distance

(CSVT) vient apporter sa facilité d'exploitation, de reproductibilité et son faible coût de développement.

La CSVT a été mise au point pour la première fois par May en 1965 [16] pour le dépôt du silicium. En 1985 Chu et al. [17] ont effectué pour la première fois le dépôt de couches minces de CuInS₂ par CSVT, d'autres matériaux comme CdTe, CdS et GaAs ont été également déposés avec succès par CSVT. Djessas et al. [18] ont mis au point la méthode CSVT depuis 1990, dans le cadre du développement des techniques de dépôt des couches minces de CuInSe₂.

IV.3. Description de la technique CSVT

La technique CSVT est une technique qui dérive de la CVD, elle utilise le même principe. La seule différence réside dans la distance entre le substrat et la cible qui est de l'ordre de 1 mm pour la CSVT, tandis qu'elle est de plusieurs centimètres pour la CVD.

La technique CSVT, illustrée par la *figure IV.1* est constituée principalement :

- D'un tube en quartz de 40 cm de longueur et de 3.5 cm de diamètre intérieur ;
- de deux couvercles : le premier est placé à l'entrée comporte deux arrivées avec valves, qui servent à contrôler la vitesse de balayage du réacteur sous flux d'argon, avec ou sans iode ; le second comporte une sortie avec valve qui sert à dégager les gaz vers l'extérieur ;
- d'un orifice pour le passage des fils des thermocouples vers la source et le substrat ;
- de briques réfractaires entourant l'enceinte principale du réacteur pour limiter les pertes de température ;
- de thermocouples, permettant de suivre instantanément la température du substrat et de l'iode ;
- des éléments chauffants pour assurer le chauffage du système (source, substrat) et de l'iode ;
- d'un creuset en graphite ;
- d'un substrat en pyrex.

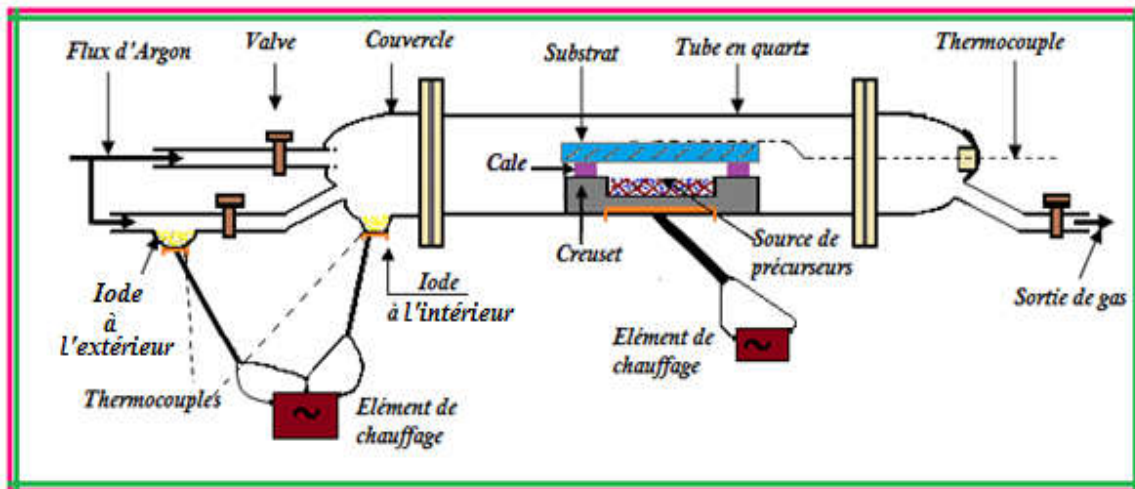


Figure IV.1: Schéma descriptif du réacteur de CSVT.

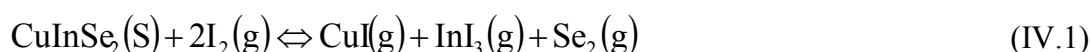
Le dispositif de dépôt CSVT, utilisé pour la préparation de nos échantillons offre plusieurs avantages :

- Il est à faible coût et permet des dépôts à grandes surfaces ;
- sa simplicité dans la mise en œuvre ;
- le dépôt à des températures modérées ;
- il ne nécessite pas l'utilisation du vide.

IV.4. Conditions expérimentales

Les couches minces CIS de notre étude ont été déposées sur des substrats en Pyrex à l'aide d'un système de transport de vapeur à courte distance (CSVT). Contrairement à d'autres systèmes CSVT qui utilisent le vide, dans ce travail, un balayage continu du système de dépôt par un flux d'argon avant et durant la phase de croissance suffit. Les substrats en pyrex utilisés sont plats, polis, bien nettoyés et bien séchés. Le matériau source est une poudre de CIS placée dans un creuset en graphite. Cette poudre est obtenue à partir des lingots de CuInSe_2 préparé auparavant par la méthode de Bridgman [19], avec des éléments ayant des puretés 99.999% pour Cu, In et 99.9999% pour Se. Le substrat est placé au dessus du creuset sur des cales en pyrex de 1 mm d'épaisseur. L'ensemble est placé au milieu du réacteur. Quelques grains d'iode solide sont placés dans un endroit qui lui est destiné, au niveau de

l'une des deux entrées du réacteur (soit à l'intérieur, soit à l'extérieur). Une barre en « U » de Kanthal placée sous le réacteur, juste en dessous de la source permet l'échauffement (source et substrat). La température utilisée pour le substrat est 430 °C pour une durée d'une heure (*Tableau IV.1*). Des spires chauffantes servent au chauffage de l'iode. Le dépôt s'effectue après réaction entre la vapeur d'iode et la pastille de CuInSe₂, selon les conditions d'expérimentation. Pour l'échantillon CIS 1, on utilise la position d'iode à l'intérieur du réacteur, et pour les deux autres (CIS 2 et CIS 3), on utilise la position extérieure. Le tout est chauffé à différentes températures. L'iode est transporté par le flux d'argon jusqu'à la source; là, il réagit avec la surface de la pastille, la décompose selon l'équation chimique ci-dessous [20] et transporte les éléments sur le substrat, légèrement plus froid que la source.



L'équation régissant la réaction chimique, qui produit les couches de CuInSe₂ a été rapportée par de nombreux auteurs [15], [18], [20].

Echantillon	Température du substrat (°C)	Temps de déposition (heure)	Réacteur	Position de l'iode	Température de l'iode (°C)
CIS 1	430	1	Fermé	Intérieur	~50
CIS 2	430	1	Ouvert	Extérieur	18
CIS 3	430	1	Ouvert	Extérieur	50

Tableau IV. 1 : Conditions de déposition.

La température du substrat étant inférieure à celle de la source, ce qui provoque la décomposition de la phase gazeuse, et la croissance progressive d'un film cristallin du matériau CIS sur le substrat avec dégagement d'iode (*Figure IV.2*). On obtient ainsi au bout d'une heure des couches minces de CIS bien cristallisées.

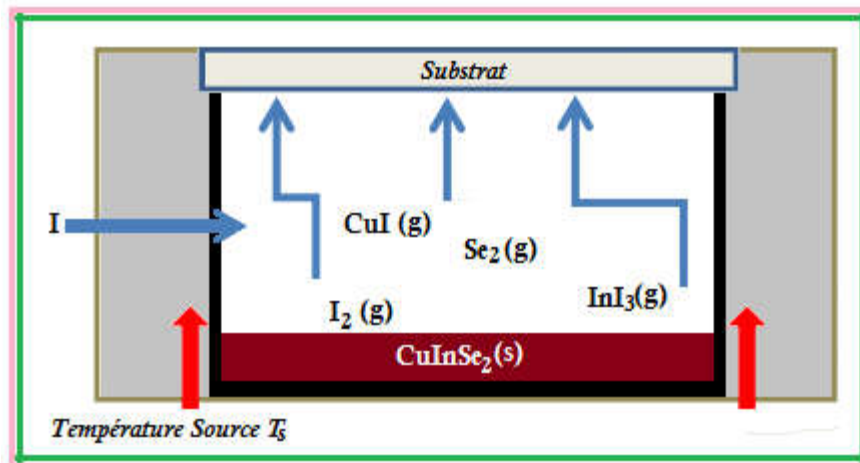


Figure IV.2 : Schéma descriptif de la zone de réaction du CuInSe_2 dans le réacteur.

IV.5. Caractérisation des couches minces de CuInSe_2

Une fois les couches minces de CuInSe_2 sont élaborées, une série de caractérisations sont réalisées sur ces derniers, pour étudier leurs propriétés morphologique, structurale, optique et électrique. A savoir, la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) associée à la Spectroscopie par Dispersion d'Énergie (EDS), la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-visible, ainsi que les mesures d'effet Hall et de la résistivité.

IV.5.1. Caractérisation morphologique et structurale

Le microscope électronique à balayage est l'un des outils les plus sollicités pour la caractérisation microstructurale et morphologique des couches minces. Elle permet de visualiser la morphologie des surfaces des couches minces. Parfois utilisée aussi pour avoir une information sur la présence d'un élément, et savoir sa teneur dans l'échantillon à l'aide de la Spectrométrie de Dispersion d'Énergie (EDS) associé au MEB.

L'analyse de nos échantillons a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL couplé à un EDS.

IV.5.1.1. Composition chimique

Les couches minces de CuInSe_2 préparées par la technique CSVT ont été caractérisées par EDS, et les résultats sont présentés dans le [tableau IV.2](#). La composition chimique des constituants est obtenue après analyse de cinq endroits différents de chaque couche étudiée.

Chapitre IV- Dépôt des couches minces de CuInSe₂ par la technique CSVT

L'échantillon CIS 1 préparé à 430 °C, à réacteur fermé, présente une forte proportion d'iode, proche de 40%. Pour les échantillons CIS 2 et CIS 3, la quantité d'iode se réduit à moins de 4% pour CIS 2 et passe sous la barre de 1% pour CIS 3. La comparaison des compositions chimiques des échantillons CIS 2 et CIS 3 montre que la quantité d'iode est moindre dans la couche déposée sous iode chauffé. Autrement dit, lorsque l'iode est chauffé, il contamine moins les couches de CuInSe₂ déposées. Meeder et al. [21] ont montré que la surface des couches du ternaire CGS, déposées par le procédé CVD à deux étapes et à tube ouvert, peut être contaminée par l'iode, utilisé comme agent de transport dans le procédé de croissance des couches. Cette présence d'iode est plus prononcée dans les couches riches en cuivre [22]. Ceci est en accord avec les résultats obtenus, qui ont montré que plus les couches sont riches en cuivre, plus leur contamination par l'iode est importante. D'autre part, il a été montré par Sander et al. [23] que des traitements à température élevée permettent de désorber l'iode de la surface des couches.

L'analyse par EDS a montré la quasi-stœchiométrie du film CIS 3, avec un rapport Cu/In de 1.03.

Echantillon	Composition (at %)				Cu/In	Se/(Cu+In)
	Cu	In	Se	I		
CIS 1	40.53	6.87	13.88	39.02	5.90	0.29
CIS 2	26.65	23.79	45.60	3.96	1.12	0.90
CIS 3	25.28	24.53	49.33	0.86	1.03	0.99

Tableau IV.2 : Composition chimique des couches minces obtenues, déterminée par EDS.

IV.5.1.2. Caractérisation morphologique

Les images en surface des couches de CuInSe₂ déposées dans les différentes conditions expérimentales indiquées dans le [tableau IV.1](#) sont représentées par les [figures IV.3 à IV.5](#).

D'après l'analyse par MEB de l'échantillon CIS 1, on peut remarquer l'apparition sur la surface de la couche mince, de grandes taches blanches, qui sont dû à la contamination de la couche par l'iode.

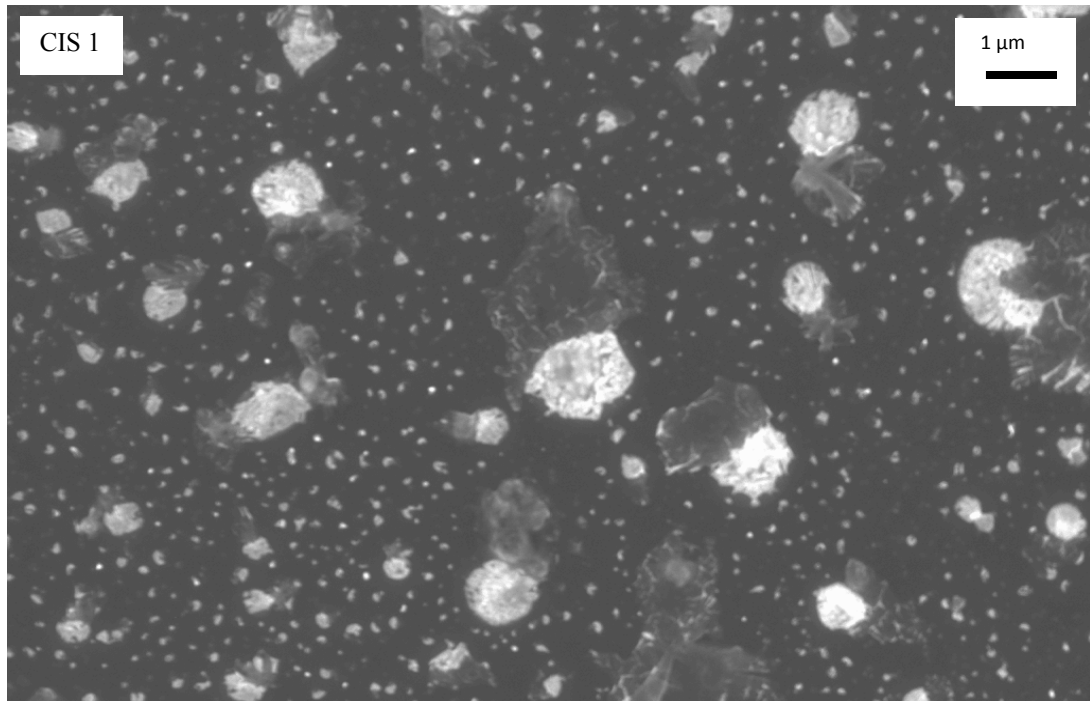


Figure IV. 3: Imagerie en microscope électronique à balayage de l'échantillon CIS 1.

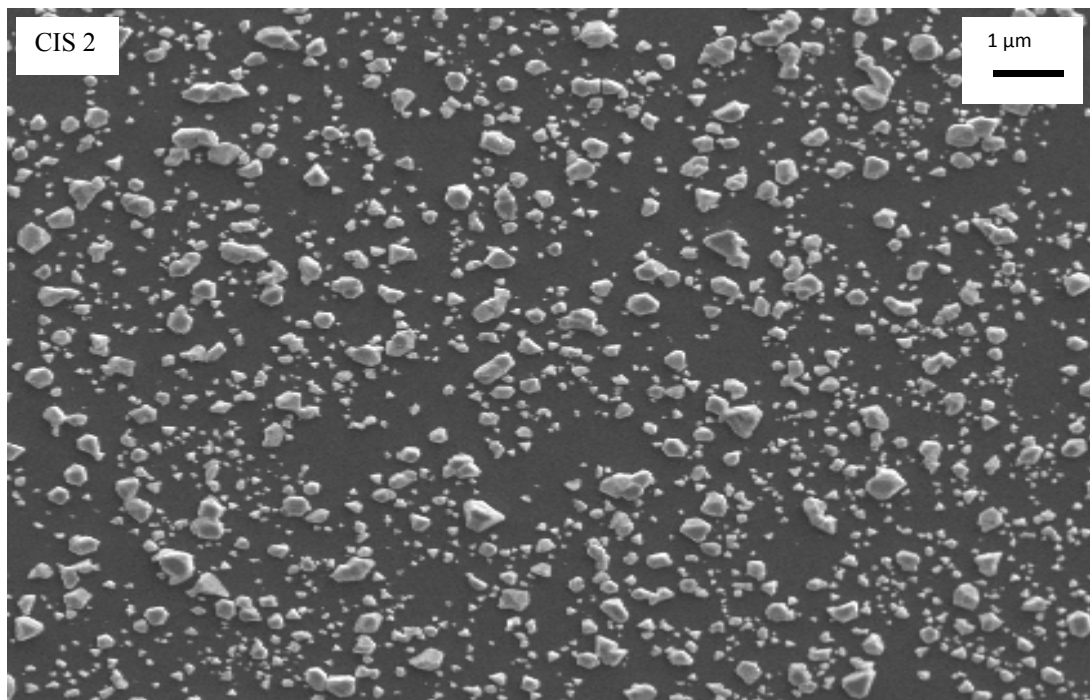


Figure IV.4: Imagerie en microscope électronique à balayage de l'échantillon CIS 2.

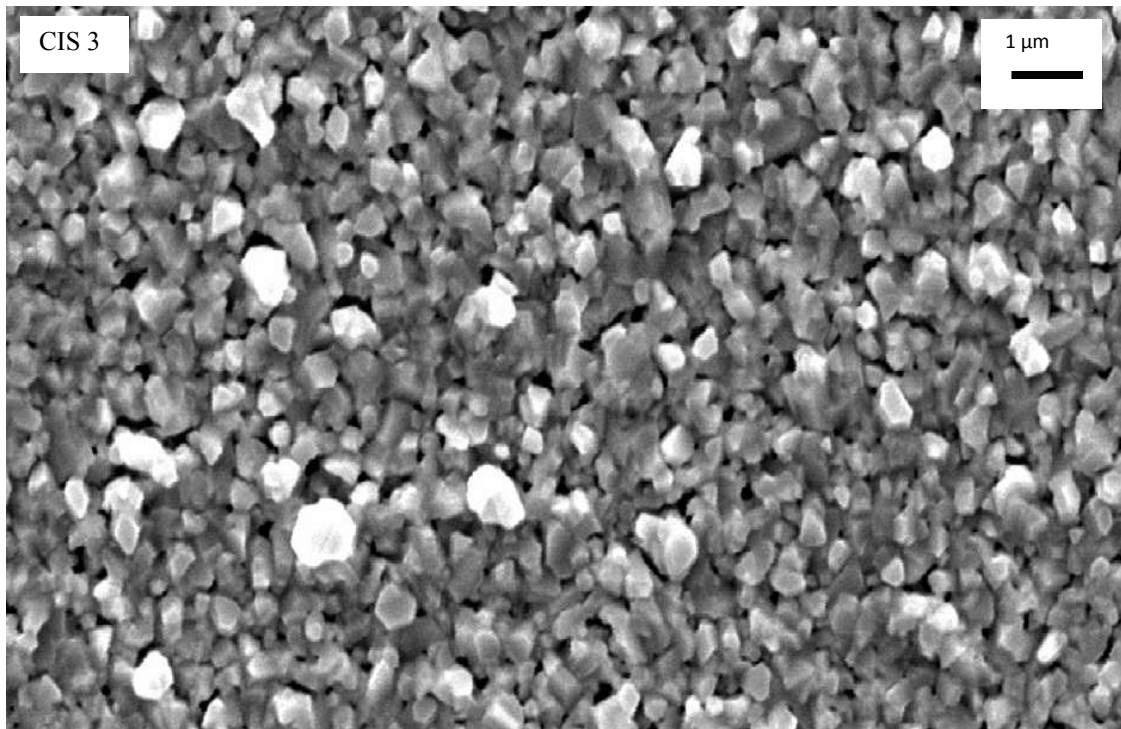


Figure IV. 5 : Imagerie en microscope électronique à balayage de l'échantillon CIS 3.

L'analyse par microscope électronique à balayage des échantillons CIS 2 et CIS 3 a montré que ces couches sont constituées de cristallites de taille homogène. Contrairement à CIS 2 qui est moins garni en cristallites (*Figure IV.4*), l'échantillon CIS 3 présente un aspect mieux garni et plus compact avec une taille moyenne de grains d'environ $0.3 \mu\text{m}$ (*Figure IV.5*). Cette valeur est en accord avec celle rapportée par Fan et al. [24]. Sur ces figures, on note l'absence de traces d'iode, ce qui confirme les résultats obtenus par EDS (*Tableau IV.2*), qui ont fait apparaître une légère contamination des couches CIS 2 et CIS 3 par l'iode. Le rapport $\text{Cu/In} > 1$ montre que CIS 3 est légèrement riche en cuivre. Menna et al. [25] ont montré que les couches ayant un rapport $\text{Cu/In} > 1$ sont souhaitables pour avoir de bons rendements de conversion photovoltaïque.

Pour mesurer l'épaisseur de la couche de CuInSe_2 déposée, on a procédé à une coupe transversale de l'échantillon CIS 3. L'analyse par MEB de cette coupe transversale est montrée par la *figure IV.6*. Cette analyse a montré l'homogénéité latérale de la couche et nous a permis d'estimer son épaisseur moyenne à $4 \mu\text{m}$.

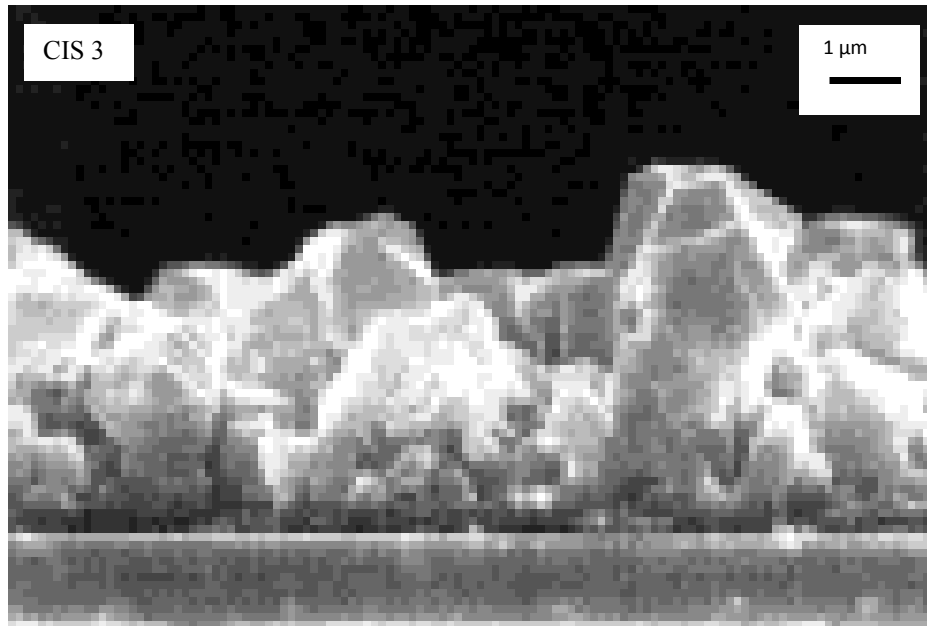


Figure IV.6 : Vue de la coupe transversale de l'échantillon CIS 3.

IV.5.1.3. Caractérisation structurale

La diffraction de rayons X est l'outil le plus utilisé pour l'analyse structurale des couches minces. Elle peut être utilisée pour caractériser le degré d'organisation et les phases présentes dans le matériau en couches minces, en massifs ou en poudre. Nous avons effectué des analyses par diffractions de rayons X pour nous assurer de la qualité cristalline des dépôts déjà observés au MEB. De plus, ces analyses vont nous permettre, d'une part, de vérifier la présence de la phase CIS recherchée, et d'autre part, de voir si d'éventuelles phases secondaires existent.

Nos mesures ont été effectuées par un diffractomètre de type Panalytical X'pert PRO. Les résultats de la caractérisation par diffraction de rayons X des couches de CuInSe₂, déposées à une température du substrat de 430 °C durant 1 heure, et sous différentes conditions d'utilisation du gaz porteur, sont rapportés par les [figures IV.7 à IV.9](#).

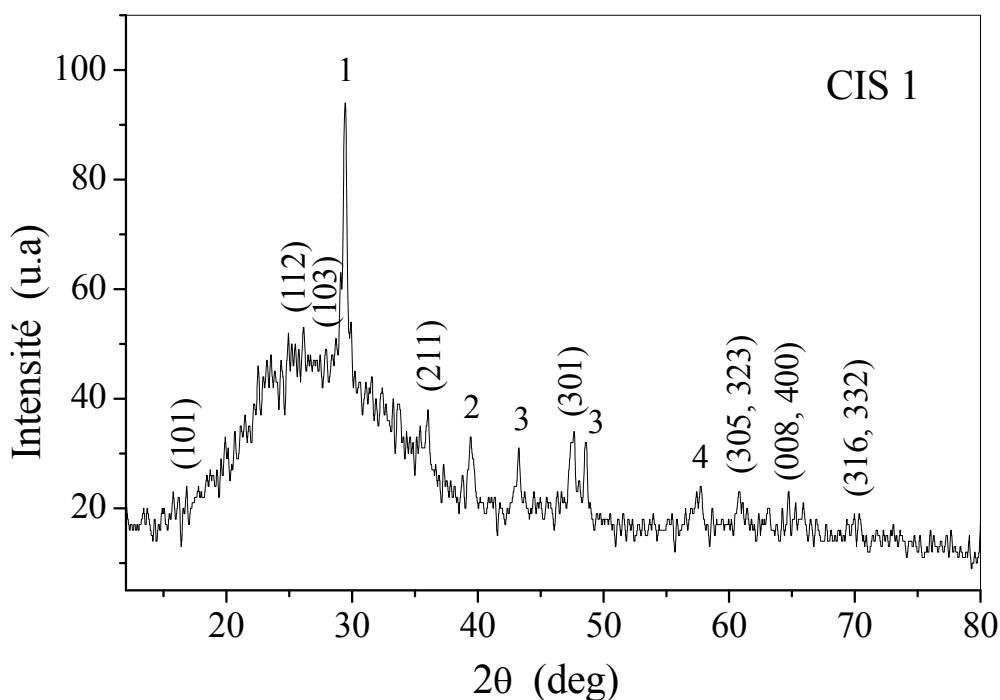


Figure IV.7: Spectre de diffraction de rayons X de CIS 1 : 1, CuI ; 2, In_6Se_7 ; 3, Cu_2Se ; 4, CuSe_2 ;

Les spectres montrent que le pic caractérisant la phase binaire CuI est dominant pour la couche déposée sous réacteur fermé avec iode à l'intérieur (**Figure IV.7**). Pour les échantillons CIS 2 et CIS 3, on constate la disparition de la phase CuI (**Figures IV.8 et IV.9**). Les plans d'orientation (112), (204), (220), (116) et (312) ont une très faible intensité pour la couche déposée sous réacteur ouvert avec iode non chauffé (CIS 2). Par contre, la couche déposée sous réacteur ouvert avec iode chauffé, montre une augmentation de l'intensité des pics (112), (204), (220), (116) et (312) avec une orientation préférentielle selon la direction (112), comme montré par le spectre du CIS 3. Des résultats similaires ont été rapportés par d'autres auteurs [15], [26].

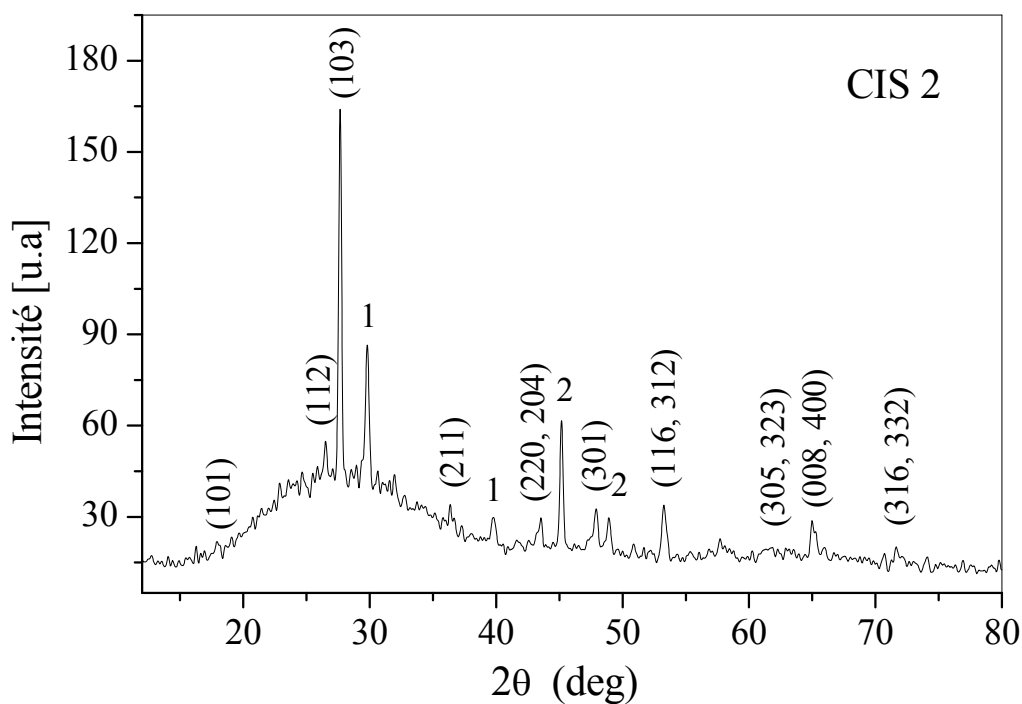


Figure IV.8: Spectre de diffraction de rayons X de CIS 2 : 1, In_6Se_7 ; 2, Cu_2Se .

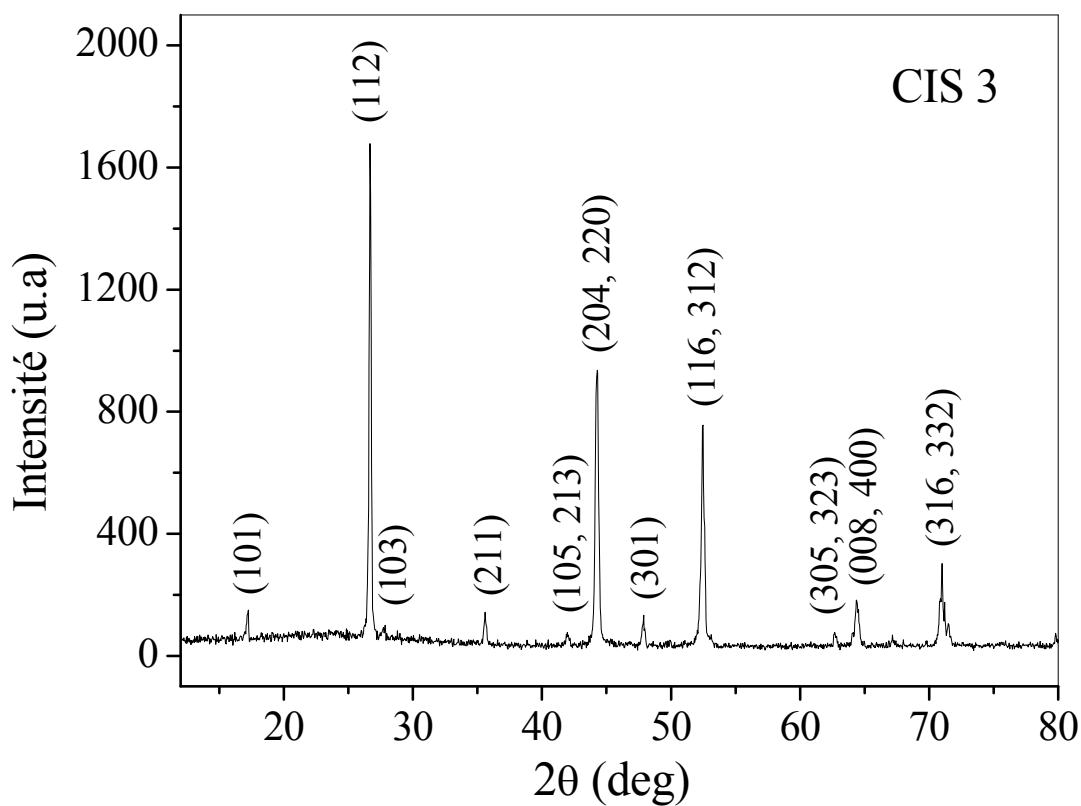


Figure IV.9: Spectre de diffraction de rayons X de CIS 3.

En plus des plans d'orientation (112), (103), (204), (220), (116), (312), (305), (323), (008), (400), (316) et (332) du composé ternaire CuInSe₂, la plupart des pics caractéristiques de la structure chalcopyrite (101), (211), (301) et (305) sont montrés par le spectre de l'échantillon CIS 3.

Les paramètres de réseau "a" et "c", pour la couche CIS 3, ont été déterminés à l'aide de la loi de Bragg [27]. Les résultats obtenus, montrés dans le [tableau IV.3](#) sont en bon accord avec les données de la littérature [28].

	Paramètres cristallin (Å)			
Echantillon	a	c	c/a	
CIS 3	5.7530	11.6233	2.02	

Tableau IV.3 : Paramètres cristallin de la couche CIS 3.

La présence des pics caractéristiques de la structure chalcopyrite et le rapport des paramètres de réseau $c/a \approx 2$ montrent que la couche CIS 3 a une structure chalcopyrite.

IV.5.2. Caractérisation électrique

Les propriétés électriques des couches minces CIS déposées sont nécessaires pour l'optimisation des conditions de préparation de ces couches, qui vont être utilisé comme couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires. Les mesures électriques de résistivité et d'effet Hall de la couche CIS 3 déposée ont été effectuées à température ambiante à l'aide d'un HMS 3000 ([Figure III.17](#)).

La caractérisation électrique des échantillons par mesures d'effet Hall nécessite le passage par les étapes suivantes :

- Mesure de l'épaisseur de la couche de mince ;
- placement de la couche sur le porte échantillon du banc de mesure d'effet Hall ;
- mesure des paramètres électriques ;

- un logiciel d'exploitation permet d'obtenir les valeurs des caractéristiques électriques (résistivité, concentration des porteurs libres et mobilité de Hall des porteurs).

Une fois la couche CIS 3 placée sur le banc de mesure, on a introduit les données nécessaires, et on a obtenu les paramètres électriques recherchés.

Les valeurs obtenues, de résistivité, de la mobilité de Hall et de la concentration des porteurs sont mentionnées dans le [tableau IV.4](#). La constante de Hall a été trouvée positive, ce qui montre que la couche de CuInSe₂ déposée présente une conductivité de type P. De plus, les résultats obtenus montrent que CIS 3 se distingue par une faible résistivité et une bonne mobilité des porteurs. Des résultats similaires ont été rapportés par Shah et al. [13].

Les valeurs déterminées, attestent les bonnes propriétés électriques de la couche mince CIS 3 déposées par CSVT.

Echantillon	Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Mobilité (cm^2/Vs)	Concentration des porteurs (cm^{-3})
CIS 3	0.12	65.1	$8 \cdot 10^{17}$

Tableau IV.4 : Paramètres électriques de la couche CIS 3

IV.5.3. Caractérisation optique

La caractérisation optique nous permet d'évaluer le coefficient d'absorption et l'énergie du gap optique. Dans ce cadre, la transmission optique de l'échantillon élaboré a été mesurée par un spectrophotomètre de marque Bruker .

IV.5.3.1. Détermination du coefficient d'absorption

La transmittance (T), est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente. Pour avoir la courbe de transmittance, notre couche de CIS 3, a été déposée sur un substrat en pyrex. Ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral étudié. Un ordinateur connecté au spectrophotomètre reproduit le spectre représentant la transmittance en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) ([Figure IV.10](#)).

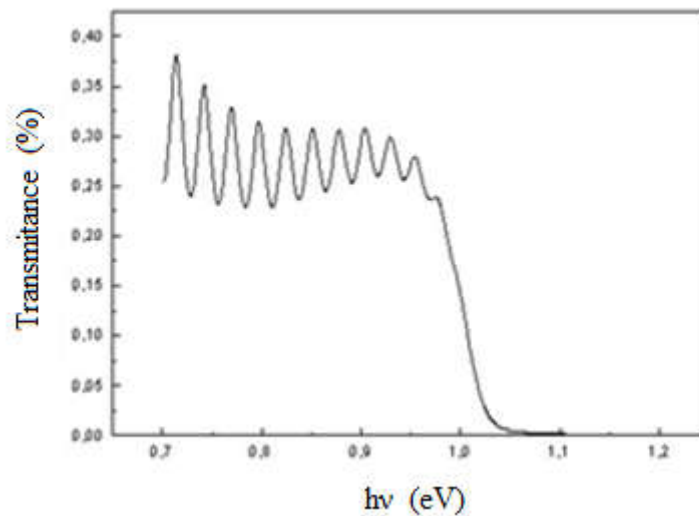


Figure IV.10 : Transmittance en fonction de $h\nu$ de l'échantillon CIS 3.

A partir du spectre de transmission d'une couche, on peut calculer le coefficient d'absorption (α), en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer, ou souvent appelée tout simplement; la loi de Beer :

$$T = e^{-\alpha d} \Rightarrow \alpha = \frac{1}{d} \text{Ln} \frac{1}{T} \quad (\text{IV.2})$$

Où,

- α : Coefficient d'absorption ;
- d : épaisseur de la couche.

Le coefficient d'absorption (α) a été calculé à partir de la transmittance, mesurée expérimentalement, de l'échantillon CIS 3. La valeur obtenue de (α) a été trouvée supérieure à 10^5 cm^{-1} .

Pour le CIS, qui est un semi-conducteur à gap direct, le coefficient d'absorption peut aussi être déterminé par la relation (IV.3) [29] :

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}}{h\nu} \quad (\text{IV.3})$$

Où :

- E_g : Energie du gap ;

- A : constante ($A = 10^5-10^6$) [30] ;
- ν : fréquence du rayonnement ;
- h : constante de Planck.

IV.5.3.2. Détermination du gap optique

Sur la *figure IV.11*, on a représenté la variation du coefficient $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$), de l'échantillon CIS 3, élaboré dans le cadre de cette étude. A partir de cette caractéristique, on cherche à déterminer la valeur de l'énergie du gap du composé étudié.

L'énergie du gap est déterminée en extrapolant la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de ($h\nu$), jusqu'à l'intersection avec l'axe des abscisses, soit $(\alpha h\nu)^2 = 0$, donc $E_g = h\nu$. Comme le montre la *figure IV.11*, on constate que l'énergie du gap optique du matériau préparé est $E_g = 1$ eV. Cette valeur est en bon accord avec ceux trouvés par d'autres auteurs [31, 32].

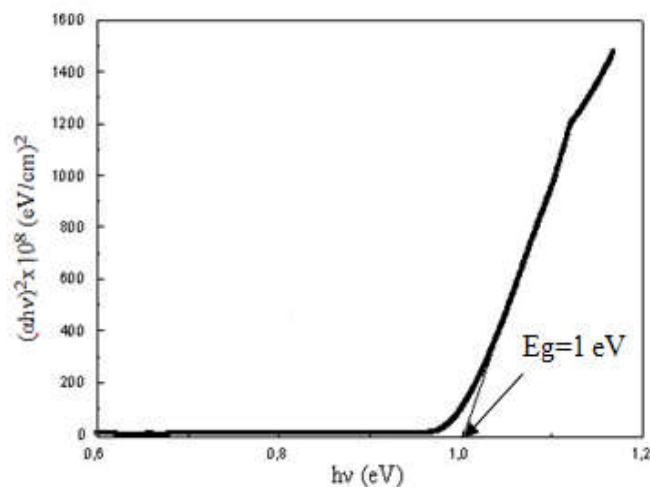


Figure IV.11 : Coefficient $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ de l'échantillon CIS 3.

IV.6. Conclusion

Des couches minces de CuInSe₂ ont été déposées par la technique Close Spaced Vapour Transport (CSVT). Les conditions optimales de dépôt de CIS en couches minces par CSVT ont été déterminées. La couche mince CIS 1 déposée dans un réacteur fermé est fortement contaminée par l'iode, alors que celle préparée avec de l'iode non chauffé (CIS 2) montre une

faible cristallinité. Seul, la couche CIS 3 déposée dans un réacteur ouvert avec l'iode chauffé est légèrement contaminée par l'iode avec un bon empilement des cristallites. En outre, l'analyse par EDS a montré la quasi-stœchiométrie de cette couche, avec un rapport Cu/In=1.03. D'après, la caractérisation par microscope électronique à balayage de l'échantillon CIS 3, on a constaté que la couche déposée, présente un aspect bien garni en cristallites avec une taille moyenne de grains d'environ 0.3 μm . Cette caractérisation par MEB a montré aussi l'homogénéité latérale de la couche, et nous a permis d'estimer son épaisseur moyenne à 4 μm . Des analyses par diffraction de rayons X de l'échantillon CIS 3 ont montré que sa structure est chalcopyrite. D'après les mesures d'effet Hall et de résistivité, cette couche présente une conductivité de type p avec une faible résistivité, de l'ordre de 0.12 Ωcm . La largeur du gap optique a été trouvée égale à 1 eV à température ambiante et son coefficient d'absorption supérieur à 10^5 cm^{-1} . Les caractéristiques structurelles, optiques et électriques de CIS 3 montrent que cet échantillon présente de bonnes propriétés optoélectroniques. On peut donc en déduire que l'utilisation de la technique CSVT, avec réacteur ouvert et iode chauffé permet le dépôt de couches minces de CuInSe₂ présentant de bonnes propriétés optoélectroniques, et qui peuvent donc être utilisées comme couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires.

IV.7. Références

- [1] Z. Li, E. Cho, S. Kwon and M. Dagenais, “Fabrication of Cu(In,Ga)Se₂ thin films by selenization of stacked elemental layer with solid selenium”, ECS Trans. 41 (2011) 241-246.
- [2] J. Lee, S. H. Lee, J. S. Hahn, H. J. Sun, G. Park and J. Shim, “Effects of solvents on the synthesis of CuInSe₂ nanoparticles for thin film solar cells”, J Nanosci Nanotechnol, 14 (2014) 9313-9318.
- [3] T. Maeda, W. Gong and T. Wada, “Crystallographic and optical properties and band structures of CuInSe₂, CuIn₃Se₅, and CuIn₅Se₈ phases in Cu-poor Cu₂Se–In₂Se₃ pseudo-binary system”, Japanese Journal of Applied Physics, 55 (2016) 04ES15.
- [4] C. Guillen and J. Herrero, “Optical properties of electrochemically deposited CuInSe₂ thin films”, Sol. Energy Mater 32(1991) 31-45.
- [5] D. B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, A. J. Kellock, S. J. Chey, V. Deline and A. G. Schrott, “A High Efficiency Solution-Deposited Thin-Film Photovoltaic Device”, Adv. Mater. 20 (2008) 3657-3662.
- [6] M. A. Contreras, T. Barnes, J. van de Lagemaat, G. Rumbles, T. J. Coutts, C. Weeks, P. Glatkowski, I. Levitsky, J. Peltola and D. A. Britz, “Replacement of Transparent Conductive Oxides by Single-Wall Carbon Nanotubes in Cu(In,Ga)Se₂-Based Solar Cells”, J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 14045-14048.
- [7] M. Kaelin, D. Rudmann and A. N. Tiwari, “Low cost processing of CIGS thin film solar cells”. Sol. Energy, 77 (2004) 749.
- [8] S. Ruffenach, Y. Robin, M. Moret, R. L. Aulombard and O. Briot, “(112) and (220)/(204)-oriented CuInSe₂ thin films grown by co-evaporation under vacuum”, Thin Solid Films, 535 (2013) 143–147.

- [9] C. J. Huang, T. H. Meen, M. Y. Lai and W. R. Chen, “*Formation of CuInSe_2 thin films on flexible substrates by electrodeposition (ED) technique*”, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 82 (2004) 553–565.
- [10] N. M. Shah, J. R. Ray, K. J. Patel, V. A. Kheraj, M. S. Desai, C. J. Panchal and B. Rehani, “*Structural, electrical, and optical properties of copper indium diselenide thin film prepared by thermal evaporation method*”, Thin Solid Films, 517 (2009) 3639–3644.
- [11] J. Muller, J. Nowoczin and H. Schmitt, “*Composition structure and optical properties of sputtered thin films of CuInSe_2* ”, Thin Solid Films, 496 (2006) 364–370.
- [12] A. A. Akl and H. H. Afify, “*Growth, microstructure, optical and electrical properties of sprayed CuInSe_2 polycrystalline films*”, Mater. Res. Bull., 43 (2008) 1539–1548.
- [13] N. M. Shah, J. R. Ray, V. A. Kheraj, M. S. Desai, C. J. Panchal and B. Rehani, “*Structural, optical, and electrical properties of flash-evaporated copper indium diselenide thin films*”, J. Mater. Sci., 44 (2009) 316–322.
- [14] A. Tverjanovicha, E. N. Borisova, E. S. Vasilievab, O. V. Tolochkob, I. E. Vahhib, S. Bereznevc and Y. S. Tveryanovich, “ *CuInSe_2 thin films deposited by UV laser ablation*”, Solar Energy Materials & Solar Cells, 90 (2006) 3624–3632.
- [15] M. D. Kannan, R. Balasundaraprabhu, S. Jayakumar and P. Ramanathaswamy, “*Preparation and study of structural and optical properties of CSVT deposited CuInSe_2 thin films*”, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 81 (2004) 379–3.
- [16] J. E. May, “*Kinetics of Epitaxial Silicon Deposition by a Low Pressure Iodide Process*”, J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 710-713.
- [17] T. L. Chu, S. S. Chu, C. P. Chien and D. H. Lo; “*Copper Indium Disulfide Films by Close Spacing Chemical Transport*”, J. Electrochem. Soc., 132 (1985) 2020.

- [18] K. Djessas and G. Massé, “*Characterization of Cu(Ga,In)Se, thin films and heterojunctions grown by close-spaced vapour transport*”, Thin Solid Films, 232 (1993) 194-200.
- [19] O. Lundberg, M. Edoff and L. Stolt, Thin Solid Films, 480–481 (2005) 520.
- [20] G. Massé. and K. Djessas., “*Close-spaced vapour transport of CuInSe₂, CuGaSe₂ and Cu(Ga,In)Se₂*”, Thin Solid Films, 226 (1993) 254.
- [21] A. Meeder, L. Weinhardt, R. Stresing, D. F. Marron, R. Wurz, S. M. Babu, T. Schedel-Niedrig, M. C. Lux-Steiner, C. Heske and E. Umbach, ”*Surface and bulk properties of CuGaSe₂ thin films*”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 64 (2003) 1553-1557.
- [22] A. Meeder, D. Fuertes Marron, V. Tezlevan, E. Arushanov, A. Rumberg, T. Schedel-Niedrig and M. C. Lux-Steiner, “*Radiative recombination in CVT-grown CuGaSe₂ single crystals and thin films*”, Thin Solid Films, 214 (2003) 431-432.
- [23] M. Sander, W. Jaegermann and H. J. Lewerenz, J. Phys. Chem., 96 (1992) 782.
- [24] P. Fan, G. X. Liang, Z. H. Zheng, X. M. Cai and D. P. Zhang, “*Adjustment of the selenium amount during ion beam sputtering deposition of CIS thin films*”, J Mater Sci: Mater Electron, 21 (2010) 897-901.
- [25] P. Menna, A. Perretta, M. Pellegrino, L. Quenica and M. L. Addonizio, “*Study of the selenium incorporation in sputtered Cu, in alloys*”, Solar Energy Materials & Solar Cells, 35 (1994) 165-170.
- [26] J. Kesler, C. Chityutakan, J. Scholstrom and L. Stolt, “*Growth of Cu (In, Ga) Se₂ films using a Cu poor/ rich/ poor sequence: substrate temperature effect*”, Thin Solid Films, 431- 432 (2003) 1-5.
- [27] D. Lee, S. Park and J. H. Kim, “*Structural analysis of CIGS film prepared by chemical spray deposition*”, Curr. Appl. Phys., 11 (2011) S88–S92.

- [28] W. W. Lam and I. Shih, “Crystal growth of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ by horizontal Bridgman method”, Sol. Energy Mater. Sol. Cells”, 50 (1998) 111–117.
- [29] A. Bouraiou, M. S. Aida, O. Meglali and N. Attaf, “Potential effect on the properties of CuInSe_2 thin films deposited using two-electrode system”, Curr. Appl. Phys., 11 (2011) 1173–1178.
- [30] H. Sakata, and H. Ogawa, Solar Energy Materials and Solar Cells 63 (2000) 259.
- [31] P. Luo, P. Yu, R. Zuo, J. Jin, Y. Ding, J. Song and Y. Chen: “The preparation of CuInSe_2 films by solvothermal route and nonvacuum spin-coating process”, Phys. B, 405 (2010) 3294–3298.
- [32] S. Agilan, D. Mangalaraj, S. K. Narayandass, S. Velumani and A. Ignatiev, “Structural and optical characterization of CuInSe_2 films deposited by hot wall vacuum evaporation method”, Vacuum, 81 (2007) 813–818.

Conclusion générale

Le photovoltaïque se présente comme une alternative aux énergies fossiles. Son caractère non polluant et illimité fait de lui un axe idéal pour les années à venir. Les recherches, dans ce domaine, sont basées sur l'amélioration du rendement et la baisse du prix de revient pour lui assurer une compétitivité par rapport aux énergies conventionnelles.

Dans le domaine du photovoltaïque, le silicium reste le matériau le plus compétitif, mais dans le but de diminuer le coût de revient des modules solaires, d'autres matériaux, et notamment ceux en couches minces se distinguent par leur compétitivité commerciale, surtout s'ils sont déposés par des procédés à bas coût. Parmi les technologies de fabrication des cellules solaires en couches minces, la filière CIS est parmi les plus compétitives à l'heure actuelle pour la conversion photovoltaïque. Son haut coefficient d'absorption, sa largeur de gap modéré et sa haute tolérance aux radiations sont des avantages du composé CuInSe_2 .

Dans le cadre de ce travail, on a commencé par la présentation des principales caractéristiques des cellules solaires et les différentes filières technologiques permettant de produire de l'électricité à partir de la lumière. Par ailleurs, nous avons étudié les différentes propriétés physiques du composé ternaire CuInSe_2 . Il a été constaté par l'intermédiaire des techniques de caractérisation électriques et optiques qu'il existe une présence d'un grand nombre de défauts intrinsèques qui sont électriquement actifs. Des efforts considérables doivent donc être fournis, afin de comprendre davantage les propriétés du CIS et d'optimiser son utilisation pour la fabrication des composants photovoltaïques.

La partie expérimentale de cette thèse a été consacrée à l'élaboration et l'étude du composé CuInSe_2 sous forme de lingot et de couche mince.

Le composé CuInSe_2 sous forme massif a été élaboré par une méthode inspirée de la technique de Bridgman verticale. Les éléments source utilisés (Cu, In, Se) sont d'une grande pureté. Le composé CuInSe_2 obtenu est un lingot brillant, compact et homogène. Des caractérisations électriques par mesure d'effet Hall et de résistivité ont permis de déduire que l'échantillon élaboré présente une bonne conductivité. Des analyses par diffraction de rayons X ont montrés que le composé de CuInSe_2 obtenu cristallise sous forme chalcopyrite avec une direction préférentielle (112) et des paramètres de maille $a=5.780 \text{ \AA}$ et $c=11.568 \text{ \AA}$. La mesure de la photoconductivité du composé élaboré nous a permis de déterminer la valeur de leur gap à la température ambiante. Elle a été trouvée proche de 1.08 eV. Le massif de

Conclusion générale

CuInSe₂ obtenu, est ensuite broyé et tamisé, pour être déposé comme couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires.

Le composé de CuInSe₂ sous forme de couche mince a été déposé par la technique CSVT. Cette technique nécessite l'utilisation d'un gaz porteur (dans notre cas l'iode), qui peut avoir des effets néfastes sur les couches déposées, s'il n'est pas bien maîtrisé. Pour cette raison, nous avons étudié et optimiser les conditions d'utilisation de ce gaz porteur, pour éliminer ou à la limite réduire ses effets nuisibles à la bonne cristallinité des couches de CuInSe₂ déposées. Le matériau source utilisé pour le dépôt est une poudre obtenue après broyage du lingot de CuInSe₂ élaboré. L'analyse morphologique de la couche (CIS 3) déposée dans un réacteur ouvert avec l'iode chauffé est légèrement contaminée par l'iode avec un bon empilement des cristallites. En outre, l'analyse par EDS a montré la quasi-stœchiométrie de cette couche, avec un rapport Cu/In=1.03. D'après, la caractérisation par MEB de l'échantillon CIS 3, on a constaté que la couche déposée, présente un aspect bien garni en cristallites avec une taille moyenne de grains d'environ 0.3 µm. Cette caractérisation par MEB a montré aussi l'homogénéité latérale de la couche, et nous a permis d'estimer son épaisseur moyenne à 4 µm. Les études structurales de CIS 3 ont montré que sa structure est chalcopyrite. La largeur du gap optique a été trouvée égale à 1 eV à température ambiante et son coefficient d'absorption supérieur à 10⁵ cm⁻¹. D'après les mesures d'effet Hall, cette couche présente une conductivité de type p avec une faible résistivité de l'ordre de 0.12 Ωcm. Les caractéristiques structurales, optiques et électriques de CIS 3 montrent que cet échantillon présente de bonnes propriétés optoélectroniques. On peut donc en déduire que l'utilisation de la technique CSVT, avec réacteur ouvert et iode chauffé permet le dépôt de couches minces de CuInSe₂ présentant de bonnes propriétés optoélectroniques, et qui peuvent donc être utilisés comme couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires.