

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



Université Ibn Khaldoun - Tiaret
Faculté des Sciences et de la Technologie et Sciences de la Matière

Mémoire

Présenté par

HADIL Kheira

Pour obtenir le diplôme de

Master

Spécialité: Energie Solaire

Sujet :

***ETUDE STRUCTURELLE DES COUCHES MINCES $CuInS_2$
POUR LEURS EVENTUELLES UTILISATIONS COMME COUCHE
ABSORBANTE POUR LES CELLULES SOLAIRES***

Soutenu le **Jun 2012**

Devant le jury:

Mr A. Bouaza	Professeur	Président
Mr C. Belfdal	M.C.A	Examineur
Mr A. Kadari	M.C. B	Examineur
Mr R. Baghdad	M.C.A	Directeur de Mémoire
Mr B. Kharroubi	M.A.B	Co-Directeur de Mémoire

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de Génie Physique, Equipe C2MO Conception et Modélisation des Matériaux pour l'Optoélectronique.

Université Ibn Khaldoun de Tiaret

*Avant tout, je remercie **Allah** qui m'a accordé la santé, la volonté d'entamer et de continuer mes études.*

*Je tiens à remercier tout d'abord Monsieur **A. BOUAZA**, Professeur à l'université Ibn Khaldoun - Tiaret, de m'avoir accueilli dans son laboratoire, et qui a mis à ma disposition tous les moyens disponibles au laboratoire, et pour l'honneur qu'il m'a fait en président mon jury.*

*Je tiens à remercier **Mr. Rachid BAGHDAD**, Maître de conférences (A) à l'université Ibn Khaldoun, d'avoir dirigé mon travail. Pour sa patience, et de m'avoir guidé intelligemment tout au long de mon travail, j'ai pu bénéficier de ces compétences scientifiques, humaines, et de sa disponibilité permanente qui m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions.*

*Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur. **Bachir Kharroubi** Co-encadreur, pour l'aide qu'il m'a donné tout le long de mon travail.*

*Mes sincères remerciements sont adressés à **Mr A.Kaddari**, maître de conférences à l'université Ibn Khaldoun, qui a bien voulu juger ce travail.*

*Mes remerciements sont aussi adressés à **Mr C. Belfdal**, maître de conférences à l'université Ibn Khaldoun, de m'avoir fait l'honneur d'être membre du jury de ce travail.*

Je remercie chaleureusement tous les membres du laboratoire qui m'ont aidé chacun à sa manière pour la finalisation de ce travail.

Je tiens à remercier mes camarades de promotion pour les nombreuses

*Discussions, et l'ensemble des enseignants qui ont assuré notre formation tout au long de mes années d'étude. Ainsi, mes amis qui m'ont aidé à surmonter les moments difficiles particulièrement « **farida, omar, nadia, fadhila, nawel, redha** ».*

Dédicace

*je dédie ce travail à toute ma famille, surtout **ma mère** et **mon père** pour l'affection qu'ils m'ont toujours porté et le réconfort moral que j'ai toujours trouvé auprès d'eux à tout moment, et mes frères et mes sœurs pour leur soutien et leur patience...*

Hadil Kheira

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Chapitre I

Les énergies renouvelables et les cellules photovoltaïques

I. Introduction	03
II- État de l'art international du photovoltaïque	03
III. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	04
IV- La technologie des couches minces	05
V- Les différentes filières photovoltaïques en couches minces	06
V-1 La filière Silicium en couches minces	07
V-2 La filière CdTe	08
V-3 La filière chalcopyrite Cu-III-VI ₂	08
VI- Les différents composants d'une cellule solaire à base de CIS	09
VI-1 La couche absorbante	10
VI-2 La couche tampon	11
VI-3 La couche d'oxyde transparent conducteur (OTC)	11
Conclusion	12

Chapitre II

Les Propriétés Fondamentales de CIS

I- Introduction	13
II- Méthode de Goodman de substitution croisée	13
III- Avantage des composés chalcopyrites	15
IV- Le matériau CuInS ₂ , et ces propriétés	15

V- La structure cristalline	16
VI- Propriétés électroniques et optiques	18
VII- Propriétés électriques	21
Conclusion	23

Chapitre III

Démarches expérimentales et techniques de Caractérisation

I- Introduction	24
II- Processus de croissance des couches minces chalcopyrites de CIS	24
II-1. La pulvérisation chimique réactive (Spray Pyrolyse)	25
III- Les inconvénients de la technique de Spray pyrolyse	25
IV- Les avantages de la technique de spray pyrolyse	26
V- Description du montage de la méthode de spray pyrolyse	26
V-1 Les parties principales de la technique	27
V-1-1 Le système de chauffage	27
V-1-2 Système de pulvérisation ou (la buse)	27
V-1-3 Le générateur de gaz porteur, et la source de la solution des précurseurs	28
VI-Protocole de Nettoyage des substrats	28
VI-1 Caractéristiques du nettoyage Ultrasonique	28
VII-Caractéristiques du solvant, et des produits chimiques utilisés	29
VIII- Techniques de caractérisation	30
VIII-1 La diffraction des rayons X	30
VIII-2Caractérisation électrique (Méthode de la pointe chaude)	31

VIII-3 Caractérisation Optique	33
VIII-3-1 La transmission Optique	33
VIII-3-2 Le coefficient de transmission	33
VIII-4 Caractérisation morphologique (MEB)	34

Chapitre IV

Résultats et Discussion

I- Introduction	36
II- Démarches expérimentales	36
II-1 Préparation de la solution des précurseurs de CuInS ₂	36
II-1.1 Réduction de Cu ⁺² en Cu ⁺¹ par la thio-urée	37
III- Conditions expérimentales de dépôt	39
III-1 La Période de pulvérisation	41
III-2 La Période de repos	41
III-3 Le rapport entre la durée de pulvérisation et le temps entre deux jets	41
IV- Description des processeurs et formation du dépôt	41
V- La décomposition thermique de précurseurs	43
V-1 La formation de dépôt de CuInS ₂	44
VI- Variation de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt	45
VII- Caractérisation des couches obtenues	46
VII-1 Caractérisation structurale	46
VII-1.1 Diffraction des Rayons X	46
VII-1.1.2 Détermination des paramètres de maille	48
VII.1.1.3 La taille des cristallites	49

VII-1.2 Caractérisation électrique	50
VII-1.2.1 Détermination du type de conductivité	50
VII-1.3 Caractérisation Morphologique	51
VII-1.3.1 Le processus de croissance	51
VII-1.3.2 Formation des particules creuses	52
VII-1.3.3 L'effet du rapport [Cu]/[In] sur la morphologie des couches élaborées	53
VII-1.4 Caractérisation Optique	55
VII-1.4.1 Le coefficient d'absorption α	55
VII-1.4.2 Le gap optique E_g	57
Conclusion	59

INTRODUCTION

*"Savoir par cœur n'est pas savoir: c'est tenir ce qu'on
a donné en garde à sa mémoire"
Montaigne, Essais.*

En raison du développement de l'industrie, du transport, des moyens de communication etc. La croissance mondiale de la consommation d'électricité observée ces dernières décennies va encore s'accroître. L'énergie électrique est généralement produite par combustion à partir des ressources non renouvelables (carbone, pétrole, gaz, uranium) qui ont des délais d'épuisement de l'ordre de quelques décennies. Ces dernières années, du à l'intérêt croissant dans le domaine des énergies alternatives, l'énergie photovoltaïque est devenue un champ actif pour la recherche scientifique.

Les cellules solaires commerciales d'aujourd'hui sont principalement fabriquées à base des gaufrettes de silicium cristallines. Économiquement, les cellules solaires en couche mince offrent une alternative intéressante. La technologie basée sur le silicium amorphe est déjà établie sur le marché, alors que les piles solaires en couche mince basées sur **CdTe** et **Cu (In, Ga) (S, Se)₂** sont dans l'étape d'amélioration pour atteindre leur rendement théorique. Des modules industriellement fabriqués de ce type ont été réalisés avec un rendement jusqu'à 12.7 %. Comparé à la connaissance accumulée sur les semi-conducteurs classiques tels que le silicium, la compréhension des propriétés physiques des matériaux chalcopyrites est plutôt limitée.

Les semi-conducteurs chalcopyrites de **CuInS₂** (CIS) sont particulièrement prometteurs pour les applications photovoltaïques avec un gap direct de (1.5 eV) bien adapté au spectre solaire La photo-collection, et la génération des porteurs de charges se produit principalement dans l'absorbeur (**CuInS₂**) de type P, tandis que la couche de type n, est seulement nécessaire pour former la jonction p-n. La performance de ces dispositifs est actuellement limitée par la tension de circuit ouvert V_{oc} . Cette valeur est de manière significative au-dessous de la limite théorique calculée pour une cellule solaire idéale avec une bande interdite de 1.5 eV. Afin de surmonter cette limitation de récente recherche s'est concentrée sur des modifications des paramètres de dépôt, comme la préparation des couches minces de **CuInS₂** avec différents rapports de concentration de Cu/In, Qui ont des influences sur les propriétés structurales, morphologique, optique, et électroniques.

Le travail présenté dans ce manuscrit concerne l'élaboration Par la technique de décomposition thermique réactive ou (Pyrolyses spray), à pression atmosphérique et à basse Température, entre (300-400°C), et la caractérisation des couches minces absorbantes de disulfure de cuivre et d'indium (**CuInS₂**) de structure chalcopyrite, pour les applications photovoltaïques.

Ce manuscrit se présente de la façon suivante :

Le chapitre I : décrit dans un premier temps l'état de l'art de la technologie des cellules photovoltaïques, ainsi que les matériaux exigés pour la conversion photovoltaïque, dans un second temps, ce chapitre décrit les propriétés d'une cellule photovoltaïque en couches minces, et présente aussi les différents matériaux utilisés pour la conversion photovoltaïque.

Le chapitre II : décrit les propriétés fondamentales des matériaux semi-conducteurs de la famille CIS chalcopyrite,

Le chapitre III : Présente les démarches expérimentales qui commence par une bref présentation des techniques utilisées pour le dépôt des couches minces, nous décrivons ensuite les différents éléments de la technique de spray pyrolyse, l'élément chauffant, le bâti ultrason le mini pulvérisateur, ainsi que le générateur d'azote,

ce chapitre interprète aussi les différentes techniques utilisées pour la caractérisation et l'analyse des échantillons, comme la méthode de la pointe chaude, qui sert à savoir le type du semi-conducteur. Le microscope électronique à balayage (MEB) pour la description de la morphologie des surfaces, et la mesure des épaisseurs des films obtenus, le spectrophotomètre utilisé pour la caractérisation optique et le diffractomètre pour la caractérisation structurale.

Le chapitre IV : ce chapitre a pour but la présentation et la discussion des résultats obtenus suite aux caractérisations des échantillons.

Au premier lieu Nous discutons le processus chimique et les diverses réactions chimiques qui conduisent à la formation de dépôt, le processus de croissance, suivie par les résultats des caractérisations des couches obtenues, qui se termine par une conclusion générale.

Chapitre I

*"Quand un homme parle à un autre qui ne le comprend pas
Et que celui qui parle ne comprend pas, c'est de la métaphysique".*

Voltaire

I- Introduction :

L'évolution des activités humaines au cours du vingtième siècle, a entraîné une forte augmentation de la consommation d'énergie. Une grande partie de cette énergie est produite en brûlant les combustibles fossiles. Cependant, les problèmes inhérents à l'utilisation des combustibles fossiles, tels que leur disponibilité en quantité limitée et leurs effets nuisibles sur le plan environnemental et politique, forcent l'humanité à rechercher une nouvelle source énergétique.

Une des solutions les plus prometteuses pour le future énergétique de l'humanité, est le photovoltaïque. L'énergie photovoltaïque provient de la conversion de la lumière du soleil en électricité. Cette conversion se produit au sein de matériaux semi-conducteurs, qui ont comme propriété de libérer leurs porteurs de charge (les électrons et les trous) sous l'influence d'une excitation extérieure.

II- État de l'art international du photovoltaïque :

Avancer dans la direction des cellules photovoltaïques du futur implique la recherche des meilleures combinaisons possibles entre un rendement de conversion de plus en plus élevé, et un coût de fabrication de plus en plus faible. Ceci requiert de prendre en compte tous les aspects du problème de l'interaction rayonnement-matière à la gestion de l'énergie, en passant par la définition des structures de conversion, le choix et la mise en forme de matériaux de plus en plus divers, et de concepts de plus en plus innovants.

Par ailleurs la préservation de l'environnement, au niveau des technologies de fabrication, et de leurs rejets, doit être une préoccupation majeure.

Le secteur des composants optoélectroniques qui se développe le plus rapidement est sans conteste, celui du photovoltaïque (PV) pour une production d'électricité basée sur la conversion de la lumière du soleil. Pour le moment, plus de 90 % des cellules sont à base de silicium cristallin, qui est la voie la plus avancée sur le plan technologique et industriel. En effet, le silicium est l'un des éléments les plus abondants sur terre, parfaitement stable et non toxique. A l'avenir d'autres matériaux, au stade préindustriel (à base de silicium ou de chalcogénures en couches minces), ou encore au niveau de la recherche (matériaux organiques), et même au niveau de la validation des concepts (Nouveaux concepts à base de matériaux nano structurés) viendront contribuer à la stimulation de ce marché très prometteur.

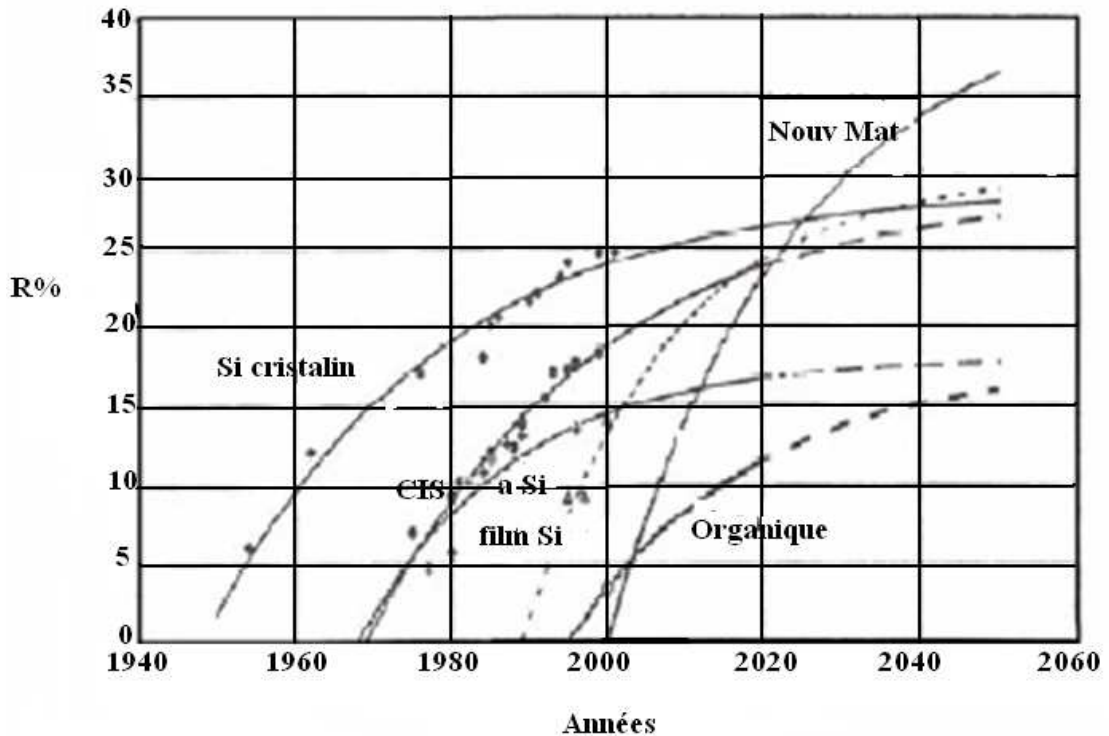


Figure II- 1 : Augmentant le rendement de conversion photovoltaïque [1].

La figure II-1 montre l'évolution des rendements des cellules photovoltaïques : à base de Silicium cristallin, de couches minces de silicium (amorphe ou polycristallin), de chalcogénures (CIS) et de matériaux organiques ainsi que les nouveaux concepts.

Pourtant, malgré l'immense chemin parcouru, l'électricité solaire n'a pas encore franchi le seuil lui permettant d'être compétitif par rapport aux autres sources de production d'électricité. Ceci nécessite sans cesse de nouvelles approches technologiques afin de réduire les coûts de production tout en augmentant le rendement de conversion des cellules.

III- Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque :

Une cellule solaire se compose d'un certain nombre de couches, généralement deux couches principales, l'une est constitué d'un semi-conducteur de type n, et l'autre de type p, et inversement. C'est à la jonction ou à l'interface métallurgique de ces deux couches que la cellule produit de l'électricité, celle ci est un élément très important dans l'optoélectronique [2]. Ces semi-conducteurs sont des matériaux électroniques, sensibles à la lumière, ayant deux propriétés principales pour produire l'électricité :

- Quand la lumière est absorbée, des électrons seront libérés dans le semi-conducteur et contribuent au courant.
- Lorsque les deux semi-conducteurs constituent une jonction p-n, un champ électrique s'établit.

Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire est illustré sur la figure II-2.

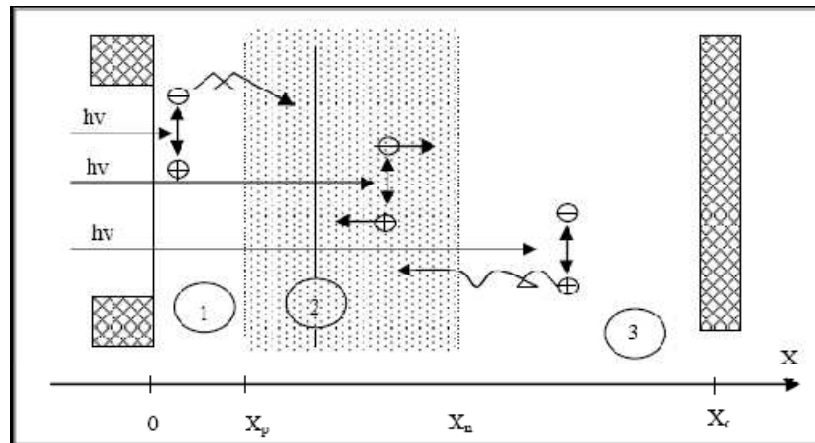


Figure II-2 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire [3].

Les photons incidents créent des porteurs dans chacune des régions 1,2 et 3. Le comportement de ces porteurs libres diffère suivant le lieu de leur création. Dans les zones électriquement neutres p, et n, les photo-porteurs minoritaires diffusent. Ceux qui atteignent la région de charge d'espace sont propulsés par le champ électrique vers la région où ils deviennent majoritaires. Ces photo porteurs contribuent donc au courant par leur diffusion, ils créent un photo-courant de diffusion. Dans la zone de charge d'espace, les paires électrons trous créés par les photons sont dissociées par le champ électrique, l'électron est propulsé vers la région de type n et le trou vers la région de type p.

Les porteurs donnent naissance à un photo-courant généré. Ces deux contributions s'ajoutent pour créer un photo-courant résultant J_{ph} qui contribue au courant inverse de la diode [3].

IV- La technologie des couches minces :

La faible consommation de matière, l'élaboration directe du matériau par les techniques de dépôt usuelles sur un matériaux support de faible coût comme le verre, l'acier, Céramique, silicium métallurgique ou un polymère sans avoir besoin d'autres étapes de mise

en forme coûteuse comme le sciage, font de la technologie en couche mince une solution particulièrement attractive pour les cellules photovoltaïques.

Pour avoir une cellule photovoltaïque en couche mince, il faut de préférence utiliser des semi-conducteurs ayant des gap directs, et de valeur adaptée au spectre solaire de l'ordre de 1.5eV . Si l'épaisseur de la couche semi-conductrice est plus grande que l'inverse du coefficient d'absorption, la plupart de la lumière incidente sera absorbée. Si la longueur de diffusion est plus grande que l'épaisseur du film, la plupart des porteurs photo générés seront rassemblés.

De très nombreux efforts de recherche ont donc été entrepris sur un assez grand nombre de matériaux, depuis une quarantaine d'années, afin d'arriver à des cellules photovoltaïques en couche mince possédant à la fois, un bon rendement de conversion, et un faible coût.

Historiquement deux matériaux ont été particulièrement étudiés, et ont fait l'objet d'une industrialisation : le silicium amorphe, et le tellure de cadmium (CdTe), tous deux déposés sur verre. Le rendement maximum de ce type de cellules pour des tailles significatives, reste malheureusement limité. Ceci tient à la difficulté d'obtenir ce type de matériaux avec une faible densité de défauts, et par là, de bonnes propriétés électroniques.

Le silicium amorphe souffre de plus d'un effet de vieillissement lié à l'instabilité de l'hydrogène dans sa structure due aux effets de surface et aux réactions chimiques avec le milieu extérieur (H_2O , CO_2 ,...).

Pour le (CdTe), la présence du cadmium qui est un métal lourd de toxicité comparable à celle du mercure rend le (CdTe) relativement inapproprié à une application grand public.

Récemment, des avancées remarquables ont été obtenues sur un autre type de matériaux, les chalcopyrites, cette filière est devenue donc rapidement la filière couche mince de référence.

Le champ de recherche sur ces matériaux en couches minces reste relativement ouvert. Toute la gamme des matériaux possibles n'a pas été étudiée en détail. De nombreux efforts sont encore nécessaires pour obtenir une mise en œuvre assurant à la fois le coût minimum, et le rendement maximum [4].

V- Les différentes filières photovoltaïques en couches minces :

La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une couche photoconductrice, dite couche absorbante, qui transforme le rayonnement lumineux en paires électrons trous. Par

la suite, ces porteurs créés sont collectés en réalisant une jonction à la surface de cette couche absorbante.

Cette jonction peut être soit une homo-jonction, c'est le cas de la filière classique silicium, soit une hétérojonction, c'est à dire une jonction avec deux semi-conducteurs différents, soit une jonction Schottky, c'est à dire un contact métal-semi-conducteur. Dans le domaine des couches minces, il existe trois principales filières:

- la filière du silicium microcristallin et/ou amorphe
- la filière Tellurure de Cadmium / Sulfure de Cadmium
- la filière des composés à structure chalcopyrite (**CIS**).

V-1 La filière Silicium en couches minces :

Le silicium amorphe **a-Si** possède une bande interdite de l'ordre de 1,8 eV. Elle peut être diminuée de quelques dixièmes d'électronvolt en implantant de l'hydrogène. Son coefficient d'absorption optique est 100 fois supérieur à celui du monocristal. Son handicap majeur est la faible mobilité des porteurs, ce qui limite le rendement. De plus l'effet Staebler-Wronski qui consiste en une dégradation, souvent irréversible, des propriétés des films constitue un frein au développement de son utilisation.

Des cellules amorphes avec des rendements excédant légèrement les 10% ont été réalisées tandis que les triples jonctions ont donné des rendements de plus de 13%. Aujourd'hui les piles solaires en silicium amorphe sont principalement employées pour des biens de consommation (montres, calculatrices...), mais peu utilisées dans le cadre des installations solaires (seulement 4% du marché photovoltaïque).

Davantage de conception de technologie mènent à l'apparition des cellules tandem de silicium amorphe hydrogéné a-Si:H, constituée par différentes couches empilées. La plupart des cellules courantes sont basées sur cette conception (*Figure V-1*).

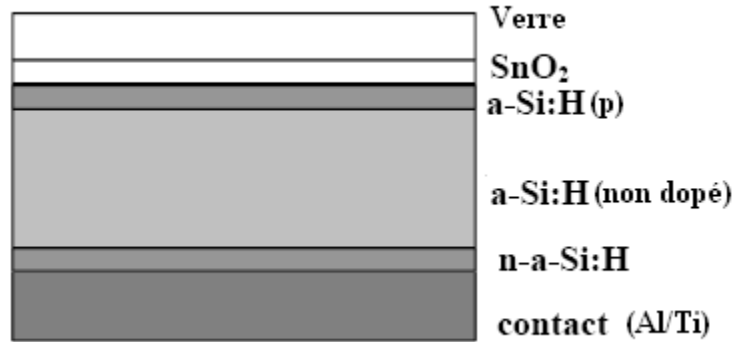


Figure V-1: Exemple d'une cellule solaire a base de a-Si. [5]

V-2 La filière CdTe :

Du fait de ses propriétés optiques optimales, c'est à dire une bande interdite directe de l'ordre de 1,5 eV, et une grande absorption dans tout le spectre solaire, cette filière a été une des premières étudiées (depuis 1960). En couches minces, les premières hétérojonctions CdTe/CdS/SnO₂/Verre, sont apparues en 1964, et le premier module CdS/CdTe date de 1972. Malgré des rendements excédant les 15%, des problèmes non négligeables se posent, à savoir:

- la difficulté de réaliser des contacts électriques ohmiques stables,
- les meilleurs rendements ont été obtenus sur des cellules utilisant comme substrat le silicate de bore, substrat fort coûteux,
- la diffusion du sodium du verre ne semble pas profiter au CdTe, et au contraire, le sodium paraît avoir un effet négatif sur la durée de vie des porteurs minoritaires dans les cellules de CdTe.
- la sensibilité de cette cellule à la vapeur d'eau,
- enfin l'agressivité pour l'environnement, du fait de la présence du Cadmium qui est toxique et polluant.

V-3 La filière chalcopyrite Cu-III-VI₂ :

L'émergence des cellules solaires, basées sur les matériaux à structures chalcopyrites, a fait suite à la réalisation de détecteurs photovoltaïques CuInSe₂/CdS par S. Wagner et coll. Wagner et coll. avaient rapporté la préparation d'hétérojonctions p-n CuInSe₂/CdS à partir d'un monocristal CuInSe₂, dont la conductivité est de type p, sur lequel une couche mince de CdS été déposée. La réponse photovoltaïque de ces détecteurs pour une lumière incidente à

travers «la fenêtre» CdS donnait lieu à de très hauts rendements quantiques (70%) uniformes entre 0,55 et 1,25 μm . Ces hétérojonctions avaient des rendements solaires de l'ordre de 5%.

Les composés ternaires chalcopyrites qui peuvent jouer le rôle d'absorbeur sont principalement CuGaSe_2 , CuInS_2 , Cu(In,Al)Se_2 , et Cu(In,Ga)Se_2 , dont les caractéristiques structurales, optiques ainsi que les rendements actuels en couches minces sont indiqués au Tableau V-1 :

Tableau V-1 : Caractéristiques des couches absorbantes chalcopyrites.

Matériau	a (nm)	c (nm)	Eg (eV)	Rendement (%)
CuGaSe_2	0,560	1,099	1,67	8,3
CuInS_2	0,551	1,106	1,53	11,4
Cu(InAl)Se_2	0,575	1,145	1,16	16,9
CuInSe_2	0,577	1,155	1,02	15,4
Cu(InGa)Se_2	0,572	1,143	1,12	18,8

Du fait de leurs grands coefficients d'absorption optique, une épaisseur de 1,5-2 μm est suffisante pour absorber la partie utile du spectre solaire (contre 100mm pour le silicium).

Les deux principales méthodes de préparation de la couche absorbante de modules à hauts rendements sont la coévaporation et le dépôt séquentiel des différents constituants (ou des métaux précurseurs) suivi d'un recuit. Cependant, d'autres techniques sont aussi utilisées telle que la méthode de dépôt par voie électrochimique, procédé de faible coût, qui permet le dépôt des différents composants de la cellule solaire avec des rendements prometteurs.

VI- Les différents composants d'une cellule solaire à base de CIS :

La figure VI-1 montre une structure schématique d'un élément photovoltaïque à hétérojonction à base de CIS.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure ci-dessus (cas du CIS), il existe six éléments principaux dans la cellule solaire en couches minces, à savoir:



Figure VI-1 : Structure et conception schématique d'un élément photovoltaïque à base de CIS [6]

- 1- Le substrat : le plus utilisé est le verre sodé ; on peut aussi utiliser des substrats flexibles (type Upolex) ou métalliques.
- 2- Un contact ohmique inférieur : souvent le Molybdène (Mo)
- 3- Une couche absorbante : dans le cas présenté, le CuInS_2 , de type p
- 4- Une couche tampon : souvent le CdS, ou bien le ZnS, de type n. c'est à cette interface ($\text{CdS}/\text{CuInS}_2$) que se situe la jonction p-n
- 5- Un oxyde transparent conducteur (OTC) : ITO, ZnO.
- 6- un contact ohmique supérieur (grille métallique): Ni-Al, à ceci est parfois ajouté une couche anti-réflexion (MgF_2). Ces matériaux ne sont bien évidemment pas choisis au hasard, et doivent posséder des propriétés physico-chimiques bien particulières que nous allons voir maintenant.

VI-1 La couche absorbante :

Une couche absorbante doit être constituée d'un matériau à grand coefficient d'absorption $\alpha[\text{cm}^{-1}]$, dans le domaine du visible, et pour le CuInS_2 , $\alpha=10^5\text{cm}^{-1}$, il est donc préférable que celui-ci ait une bande interdite directe, dont la valeur soit de l'ordre de 1,1-1,7 eV, (pour le CuInS_2 , $E_g=1.5\text{eV}$). Sa conductivité doit être de l'ordre de $1\cdot 10^{-2} (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$. Sa conductivité est de type p, (Comme la longueur de diffusion des électrons minoritaires(L_n) photogénérés dans la région de type p est supérieure à celle des trous minoritaires (L_p) photogénérés dans la région de type n, préférentiellement la base est de type p., afin de limiter les recombinaisons [7].

VI-2 La couche tampon :

La couche tampon est une couche située entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (OTC). Si un contact couche absorbante/OTC est directement réalisé, une jonction photovoltaïque peut exister mais son rendement sera limité par:

- l'inadaptation des bandes interdites,
- les courants de fuite dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains. de ce fait il est préférable d'introduire une fine couche, dite couche tampon, entre ces deux composés afin d'optimiser les performances de la cellule. Cette couche doit avoir les propriétés suivantes:
- une bande interdite intermédiaire permettant une transition «souple » entre celle du semi-conducteur et celle de l'OTC,
- une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante de type p. de plus, afin d'éviter les effets de fuites de courant, sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante.
- elle doit être morphologiquement très homogène pour éviter tout effet de court circuit au niveau des joints de grains.

VI-3 La couche d'oxyde transparent conducteur (OTC) :

Celle-ci doit être simultanément transparente, et conductrice. Dans le domaine du spectre solaire, la transmission des couches doit être supérieure à 80%. La conductivité de ces mêmes couches doit être supérieure $10^3 \Omega \text{ cm}^{-1}$. De telles propriétés sont obtenues en utilisant des couches minces de SnO_2 , In_2O_3 , de leur alliage ITO, et de ZnO . Leur transparence est liée à la valeur de leur bande interdite tandis que leurs propriétés électriques dépendent de la composition des couches et d'un éventuel dopage. On dépose généralement une première couche non dopée de ZnO , puis une couche dopée de $\text{ZnO}:\text{Al}$, ou de ITO. En effet, la couche de ZnO intrinsèque, donc non-conductrice, évite tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact supérieur. Il a été montré que cette couche pouvait être évitée si l'on déposait une couche tampon (CdS par exemple) plus épaisse [7].

Conclusion :

Avancer dans la direction des Cellules photovoltaïques du futur implique la recherche des meilleures combinaisons possibles entre un rendement de conversion de plus en plus élevé et un coût de fabrication de plus en plus faible. Ceci requiert de prendre en compte tous les aspects du problème de l'interaction rayonnement-matière à la gestion de l'énergie, en passant par la définition des structures de conversion, le choix et la mise en forme de matériaux de plus en plus divers et de concepts de plus en plus innovants.

La faible consommation de matière, l'élaboration directe du matériau par les techniques de dépôt usuelles sur un matériaux support de faible coût comme le verre, l'acier, céramique, silicium métallurgique, ou un polymère sans avoir besoin d'autres étapes de mise en forme coûteuse comme le sciage, font de la technologie en couche mince une solution particulièrement attractive pour les cellules photovoltaïques.

CHAPITRE II

"Je ne sais ce que c'est que des principes, sinon des règles qu'on prescrit aux autres pour sois"

Diderot, Jaques le Fataliste et son maître.

I- Introduction :

La physique des semi-conducteurs nous a mené à une bonne compréhension des propriétés de matériaux semi-conducteurs de types I-III-VI₂. Ceux-ci ont comme conséquences pratiques l'utilisation de ces semi-conducteurs en tant que détecteurs infrarouges, laser, et beaucoup d'autres applications opto-électroniques.

II- Méthode de Goodman de substitution croisée :

La découverte des matériaux semi-conducteurs de types I-III-VI₂ date de 1957, où **Goodman** proposa une méthode dite de substitution croisée [8], pour prévoir l'existence de nouveaux matériaux et leurs propriétés, dont le principe est le suivant :

On part d'un semi-conducteur connu, on obtient par substitution d'atomes un nouveau semi-conducteur, dont les propriétés se rapportent à celle du semi-conducteur initial, à condition que le nombre de valence par atome ne change pas, et que la structure cristalline ne subisse pas de grand bouleversement. Par exemple à partir du silicium (structure diamant) on obtient GaAs (structure blende) le nombre de valence par atome est égale à quatre. Partant de ce principe on obtient le schéma général de dérivation suivant :

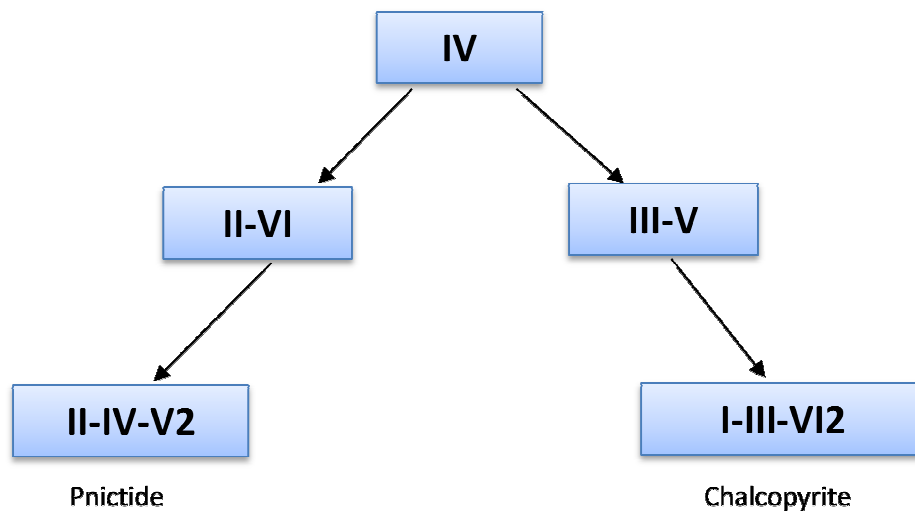


Figure II-1: Méthode de Goodman de substitution croisée.

Il y a environ une quarantaine de combinaisons chimiques possibles I-III-VI₂ et II-IV-V₂. Les composés ainsi obtenus ont la structure chalcopyrite. Les matériaux ternaires les plus rencontrés sont le CuInS₂, CuInSe₂, CuInTe₂,...etc.

Il existe plusieurs semi-conducteurs ternaires avec la formule moléculaire ABC₂, qui sont divisés en deux groupes principaux: chalcopyrites (AI BIII CVI₂), et pnictides

(AII BIV CVI₂). Des composés avec une base de chalcogénure comme par exemple CuInSe₂, et Cu(In, Ga)(S, Se)₂, sont connus en tant que matériaux de dispositifs technologiquement significatifs. Ils ont un intérêt important par exemple dans des applications photovoltaïques (soit des monocristallins ou bien des couches minces polycristallines), les diodes électroluminescentes (DEL), et divers circuits optiques non-linéaires.

Les analogues iso-électroniques des chalcopyrites sont les composés semi-conducteurs binaires (IIVI). Le composé analogue respectif peut être dérivé en incorporant le cation qui est situé dans la table périodique entre les deux cations. Dans le cas de CuInS₂ ceci a comme conséquence le Zn_{0,5}/Cd_{0,5}S. Au total il existe 36 composé ternaire chalcopyrite connu qui sont des combinaisons de : (A = Cu, Ag). (B = Al, Ga, Ti) et (C = S, Se, Te). En raison de la variété d'éléments impliqués, des différents résultats sont obtenus. En outre ces semi-conducteurs couvrent une large gamme de mobilités des porteurs, et de gaps optiques qui varient entre 1eV pour le (CuInTe₂), jusqu'à 3,5 eV pour le (CuAlS₂) [9].

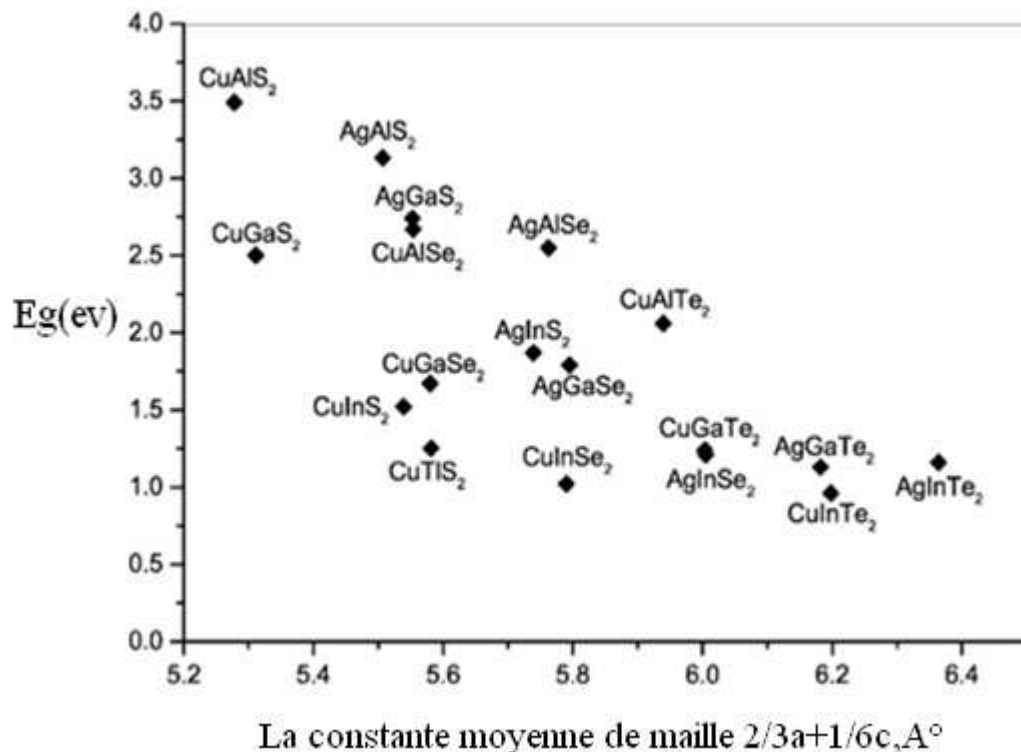


Figure II- 2 : L'énergie du gap se corrèle habituellement avec la constante moyenne pour les matériaux isomorphes iso-valent; exemple des chalcopyrites de type I-III-VI₂ [10].

III- Avantage des composés chalcopyrites :

Parmi les avantages des chalcopyrites on trouve que ces matériaux :

- 1) Sont fabriqués en couches minces, soit de type p soit de type n, ce qui permet une production à faible coût d'une variété de composants en homo, et hétérojonction.
- 2) Sont des semi-conducteurs à gap direct, facteur qui minimise la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires.
- 3) Ils ont une énergie de gap situé dans l'intervalle optimal pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique à la surface de la terre (AM1.5).
- 4) Leurs paramètres de maille, et l'affinité électronique sont en bon coordinance avec ceux de CdS, qui est un semi-conducteur à grand gap direct, et qui a déjà prouvé son efficacité dans les cellules solaires.

On peut dire que l'importance de ces matériaux réside dans leurs applications technologiques, en particulier dans le visible, et l'infrarouge par l'intermédiaire des cellules solaires, les diodes électroluminescentes, ou les détecteurs infrarouges.

IV- Le matériau CuInS_2 , et ces propriétés :

Le CuInS_2 appartient à la famille des composés ternaires de forme chalcopyrite. Dans le début des années 70, une compréhension complète des composés de chalcopyrite a été fournie la première fois par Shay et Wernick [11]. Étant donné que les premiers travaux étaient principalement sur les échantillons cristallins simples, motivé par leur potentiel pour les applications optiques non linéaires, les émetteurs de la lumière visible, et les détecteurs photoélectriques [12], les plus récentes études expérimentales ont été la plupart du temps consacrées aux couches minces, dues à leurs grandes perspectives dans le secteur des modules photovoltaïque à grandes surfaces.

Le travail actuel se concentre sur le dépôt par la pulvérisation chimique réactive ou (Spray Pyrolyse), et la caractérisation des propriétés telles que les propriétés morphologiques, optiques, et électriques des couches minces de CuInS_2 , pour le but d'établir une méthode basée sur la pulvérisation chimique réactive appropriée à la production des couches minces absorbantes de CuInS_2 à grande échelle.

Dans ce chapitre, une brève introduction aux propriétés structurales, et physiques bien établies du matériau est fournie comme une base pour les analyses des films élaborés, comme sera présenté dans les chapitres suivants dans cette étude.

V- La structure cristalline :

Les composées ternaires chalcopyrites $A^I B^{III} X^{VI2}$ ($A=Cu, Ag; B=Al, Ga, In, Tl;$ et $X=S, Se, Te$), semblable à leurs analogues iso-électroniques binaires II-VI, dériver des semi-conducteurs tétraédrique de valence IV (suivant le principe de substitution de Goodman).

Dans la structure de diamant de ces semi-conducteurs, chaque atome à quatre voisins situés aux coins d'un tétraèdre régulier collé par les liaisons hybrides sp^3 .

Dans la figure V-1 (c), une cellule primitive de $CuInS_2$ de structure chalcopyrite est illustrée, en comparaison entre les structures cristallines du diamant (a) et du zinc blende (b). En arrangeant deux unités suivant une ligne diagonale aux cubes, et en les décalant en termes de vecteurs de base par : $(a/4, a/4, a/4)$, et la structure de diamant est créée.

La structure de zinc blende peut être considérée comme une structure montée de la structure du diamant, avec une maille secondaire occupé par des cations, et l'autre par des anions.

Dans une structure ternaire chalcopyrite tandis que les anions restent à leurs emplacements les cations sont en outre remplacés par un cation de valence inférieure (a), et un cation d'une valence plus élevée(b) dans l'arrangement est représenté sur la figure (II 4 c).

Les propriétés uniques des chalcopyrites sont liées principalement à trois différences structurales par rapport à la structure de zinc blende.

-Premièrement, il y a deux sous mailles plutôt que d'une de cation, mener à l'existence de deux liaisons chimiques de base $A-X$, et $B-X$ en général avec les longueurs inégales des liaisons $R_{AX} \neq R_{BX}$.

-Deuxièmement, la cellule unitaire est tétraagonalement tordue avec un paramètre de déformation $\eta = c / 2a \neq 1$.

-Troisièmement, les anions sont déplacés de l'emplacement tétraédrique idéal par une quantité u [13]. Dans le cas spécifique de $CuInS_2$ la longueur de la liaison $Cu-S$ est 0.2335 nm, tandis que la liaison $In-S$ est de 0.2464 nm [14]. L'atome de soufre poussé par les atomes d'Indium vers les atomes de Cuivre, ayant pour résultat une cellule unitaire étirée avec

$\eta = c / 2a = 1.0065$, lié à un paramètre de déplacement d'anion $u = 0.214$ [15].

Les propriétés structurales, et électroniques des chalcopyrites sont régies par les degrés de liberté structuraux (η, u), et chimiques ($A \neq B$) supplémentaires relativement à leurs analogues binaires [13]. Des propriétés structurales et optiques de quelques matériaux typiques chalcopyrites sont comparées dans le tableau V-1.

Tableau V-1 : Sommaire de structure cristalline, groupe d'espace, réseau de bravais, et les constantes de maille de CuInS₂ dans la phase Zinc blende, chalcopyrite, et Cu-Au ordonnée en comparaison avec le Si diamant et le ZnS zinc blende [17].

Matériaux	Structure Cristalline	Réseau de Bravais	Constante de Maille (nm)
Si	Diamant	cfc	a=b=c=0.543
ZnS	Zinc Blende	cfc	a=b=c=0.5406
CuInS ₂	Zinc Blende	cfc	a=b=c=0.551
	Chalcopyrite	Tetragonale à base centré	a=b=0.5523 c=1.1133 c/2a=1.0079
	Cu-Au ordonnée	Tetragonale	a=b≈c c/a<1

La symétrie réduite, due à deux genres de cations, mène à une cellule élémentaire de huit atomes dans la structure de chalcopyrite comparée à une cellule élémentaire de deux atomes dans la structure de zinc blende.

À la température ambiante, les composés ternaires A^IB^{III}X^{VI2} stabilisent dans la structure chalcopyrite, cependant, ils peuvent se cristalliser en structure de zinc blende à température élevée (975-1047°C), où les différents cations sont distribués aléatoirement [16].

Le polymorphisme mentionne le phénomène qu'un solide avec la même composition peut apparaître dans différentes structures cristallines pour des différentes conditions thermodynamiques. Un ensemble de polymorphes de la structure de chalcopyrite ont été théoriquement construits, Par des calculs du premier principe Wei, et al Ont déterminés les énergies de formation, et les structures de bande des polymorphes CuInSe₂, et CuInS₂ [17].

Ils ont montré aussi que la structure Cu-Au ordonnée est la plus susceptible de se produire. Une différence considérablement petite d'énergie de formation $\Delta E_{\text{form}} = -1.95$ meV/atome a été trouvé entre la phase chalcopyrite de CuInS₂, et la phase Cu-Au ordonnée.

Des résultats semblables ont été obtenus pour le CuInSe₂ où $E_{\text{form}} = -2.05$ meV/atom. Ils ont prévu que la phase Cu-Au ordonnée coexiste dans les chalcopyrites CuInS₂, et CuInSe₂. Les énergies de gap sont affectées légèrement par la transition de la phase chalcopyrite (CH) vers les structures polymorphes.

Les calculs ont résulté que $E_g(\text{CH}) - E_g(\text{CuAu}) = \text{meV } 30$ pour le CuInS_2 , et 46 meV pour le CuInSe_2 . Ceci suggère en outre que la formation des polymorphes dans ces composés a un effet négligeable sur leurs propriétés électriques, et optiques. Une illustration de la structure Cu-Au ordonnée est donnée dans la figure: II.4 (d). Par rapport à la structure chalcopyrite (CH), le sous réseau d'anion est conservé dans la structure de Cu-Au, et l'arrangement de cation est changé tels que la coordination A_2B_2 est conservée.

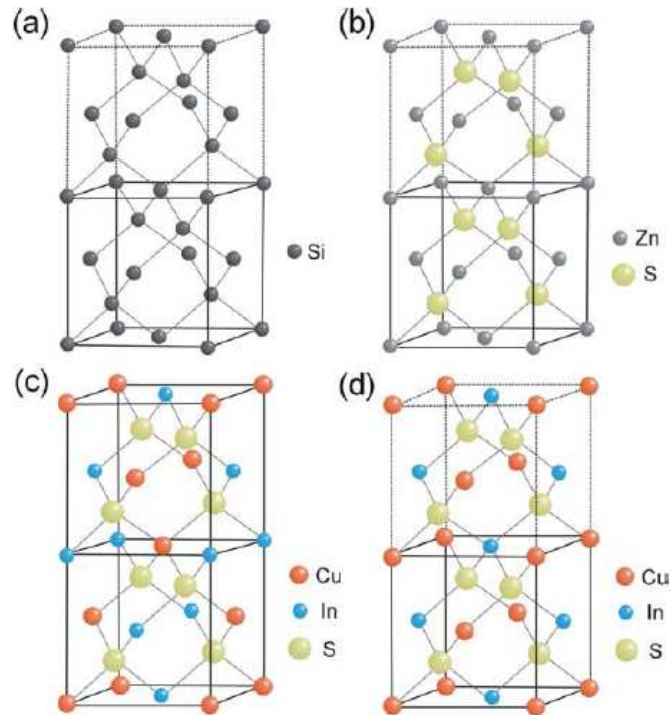


Figure V-1 : Les structures (a) du silicium diamant, (b) zinc blende ZnS , (c) CuInS_2 chalcopyrite, et (d) Cu-Au ordonné de CuInS_2 .

De doubles cellules unitaires sont montrées pour (a) le silicium diamant, (b) zinc blende ZnS , et (d) CuInS_2 CuAu ordonné, en comparaison de la cellule unitaire chalcopyrite de CuInS_2 .

VI- Propriétés électroniques et optiques :

Les structures électroniques des bandes des semi-conducteurs ternaires typiques chalcopyrites a base de cuivre comprenant le CuInS_2 ont été étudiées par jaffe et Zunger [18]. Ils ont montrés que les énergies de gap des chalcopyrites Cu-III-VI_2 sont imposées essentiellement par deux facteurs :

Le premier est un facteur structural pur, provoqué par la déformation tétragonale,

$\eta = c / 2a \neq 1$, et le deuxième est un déplacement d'anion de l'emplacement tétraédrique idéal, $u \neq 1/4$, produisant dans la structure chalcopyrite. Ces paramètres, en particulier u , déterminent l'énergie de gap dans le système.

Même une petite augmentation de u de sa valeur idéale de zinc blende, résulte dans une polarisation ionique substantielle des liaisons, et par conséquent dans une augmentation remarquable de l'énergie de gap. L'effet de ce facteur est montré dans le tableau 3. Où u est envisagé ainsi que les énergies de la bande interdite de six composés typiques de Cu-III-VI₂.

Tableau VI-1: Valeurs des constantes de maille a et c , le paramètre de distorsion tétragonale. $\eta=c/2a$, et le paramètre de déplacement de l'anion u pour quelques semi-conducteurs CIS chalcopyrites.

Composé ternaire	$a=b$ (nm)	c (nm)	η	U	E_g (e v)
CuInS ₂	0.5523	1.1118	1.0065	0.214	1.53
CuInSe ₂	0.5784	1.1614	1.004	0.224	1.04
CuGaSe ₂	0.5614	1.1032	0.9825	0.250	1.68
CuAlSe ₂	0.5602	1.0946	0.977	0.269	2.71
CuGaS ₂	0.5356	1.0433	0.974	0.275	2.43
CuAlS ₂	0.5334	1.0444	0.979	0.275	3.49

Le second est un facteur électronique. Une grande influence des états du Cu3d sur la bande de valence a été trouvée pour les composés Cu-III-VI₂ chalcopyrites. Ces états hybrident avec les états p des composants du groupe VI. Car les états d trouvés dans la moitié supérieure de la bande de valence sont responsables de la réduction de la bande interdite,

Un schéma de la structure de bande de CuInS₂ est montré dans la figure VI-1. Avec la contribution des orbitales atomiques. La bande de valence est divisée en deux parties, une partie supérieure atteignant les 5 eV, et une partie supérieure localisée à 7eV.

Les orbitales du Cu3d et du S3p de la liaison Cu-S contribuent à la bande de valence supérieure, tandis que les orbitales S3p, et In4p de la liaison In-S, forment la bande de valence inférieure. À environ 12eV une bande est construite à partir des états S3s, et une bande étroite est formée près de 17eV par les orbitales In4d. La bande de conduction est constituée par les orbitales S3p, et In5s [13]. Ce calcul théorique de la structure de bande de

CuInS₂ est en bon accord avec les résultats expérimentaux de la spectroscopie de photoémission de rayon X en ce qui concerne la structure de bande de valence [19]. Cependant, l'estimation du gap optique relativement à l'expérience.

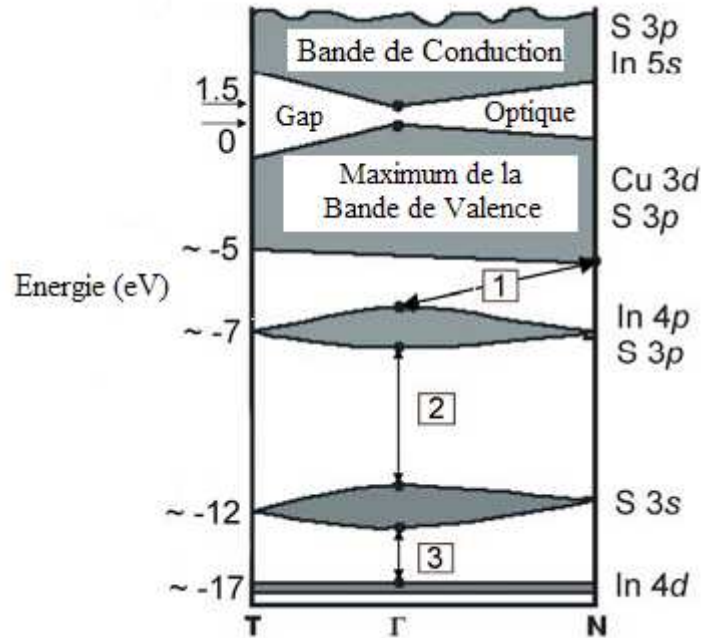


Figure VI-1: Schéma de structure de bande de CuInS₂, avec l'indication des orbitales atomiques et les niveaux d'énergies correspondants.

Très récemment, des travaux expérimentaux détaillés sur des fonctions optiques, et la structure électronique des cristaux CuInS₂ ont été effectués par Alonso, et al.

Dans notre étude les propriétés optiques présentées sont principalement le gap optique, et le coefficient d'absorption, qui sont essentiels pour l'absorption de la lumière solaire. Le CuInS₂ est un semi-conducteur à gap direct, dont les énergies de gap ont été trouvés égales à 1.55eV, et 1.53eV pour les monocristaux à 2°k, et à la température ambiante respectivement. Des énergies de bandes interdites varient entre 1.38eV, et 1.55eV ont été enregistrées pour les couches minces de CuInS₂ à la température ambiante selon différentes techniques de dépôt utilisées [19]. Comme c'est normalement prévu pour les semi-conducteurs, l'énergie de gap des couches minces de CuInS₂ diminue avec l'augmentation de la température, et peut être caractérisée dans l'intervalle de température entre 77, et 300°k suivant la relation :

$$E_g = E_{g0} - \beta T^2 / (T + \alpha)$$

Avec l'énergie de gap initiale $E_{g0} = 1.62$ eV, et les deux constantes $\alpha = 231.54$ K, et $\beta = 4.3 \times 10^{-4}$ eV/K, respectivement [20].

Autour de la limite de l'absorption fondamentale, le CuInS_2 possède un grand coefficient d'absorption α de l'ordre de 10^4 à 10^5 cm^{-1} , ainsi il peut absorber la lumière incidente avec des énergies de photons supérieure à l'énergie de gap juste a travers une couche de quelques microns.

VII- Propriétés électriques :

Un certain nombre d'études sur les propriétés électriques des couches minces, et sur les monocristaux de CuInS_2 ont été rapportées [21]. Contrairement a leurs analogues binaires II-VI qui sont normalement de type n, le CuInS_2 peut être de type n ou de type p suivant sa composition c.-à-d suivant la déviation par rapport à la molécularité, et à la stœchiométrie, défini comme $[\text{Cu}]/[\text{In}]-1$, et $2[\text{S}]/([\text{Cu}]/3[\text{In}])-1$, respectivement.

Les films qui présentent un excès de soufre sont en général de type p tant que les films pauvres en soufre, et riches en indium sont de type n [22].

Tableau VII-1: Sommaire des niveaux des défauts donneurs, et accepteurs est donné pour le CuInS_2 .

Nature de défaut	Défaut assigné	Energie d'ionisation (eV)
Accepteur	V_{Cu}	0.10
Accepteur	V_{In}	0.15
Donneur	V_{S} (ou In_{Cu})	0.035
Donneur	In_i (ou In_{Cu})	0.072
Donneur	In_{Cu}	0.145

Le comportement de type de conduction de CuInS_2 peut être illustré en basant sur les calculs des énergies des défauts, et sur le diagramme de phase du composé ternaire Cu-In-S. Dans le tableau au dessus, les niveaux des défauts des donneurs, et des accepteurs apportés au CuInS_2 sont récapitulés.

Un schéma de diagramme de phase du composé ternaire de Cu-In-S indique les défauts présents, et le type des porteurs majoritaires dans la région autour de CuInS_2 stœchiométrique [23]. La figure II.7 montre que Les couches riches en soufre contenant des lacunes de cuivre, et d'indium devraient montraient une forte conductivité de type p.

Les couches riches en indium avec un manque de soufre devraient être dominés par à

la fois les défauts substitutionnels donneurs d'In dans un site de Cu ou « In_{Cu} », et les lacunes de soufre qui se comportent également comme des défauts donneurs, ce qui leur confère une forte conductivité de type n.

Dans les films riches en cuivre avec un contenu en soufre proche de la ligne de liaison des phases pseudo-binaires, les défauts substitutionnels accepteurs de Cu dans un site d'In ou « Cu_{In} » ainsi que les lacunes d'indium sont prédominants résultant en une forte conductivité de type p. Par contre les couches riches en indium avec un contenu en soufre proche de la ligne de liaison des phases pseudo-binaires, gouvernées par les défauts substitutionnels donneurs (In dans un site de Cu), et les lacunes de cuivre (accepteur), deux défauts de charges opposées, sont supposées agir comme fortement compensées, intrinsèques ou avec une conductivité de type p, ou n.

Typiquement, on considère que pour des dispositifs classiques efficaces utilisant la filière CIS, une couche mince absorbante de type p avec une concentration de porteurs de l'ordre de 10^{16} à 10^{17} cm^{-3} est nécessaire.

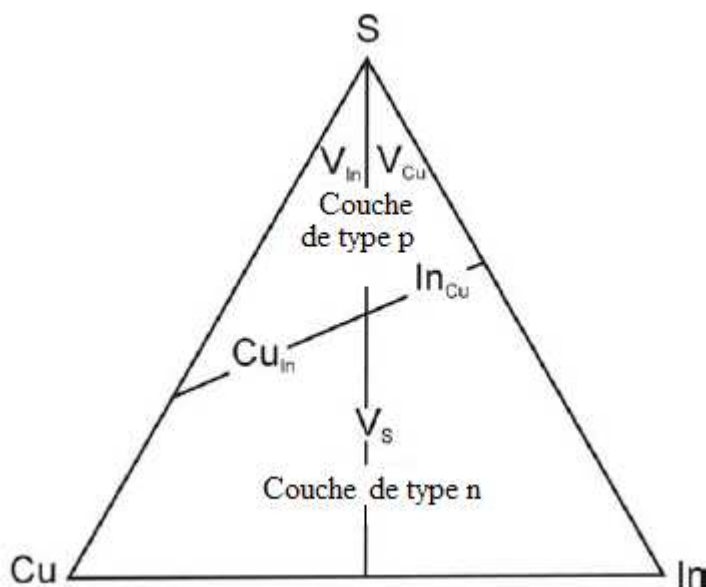


Figure VII-1: Représentation schématique du diagramme de phase du système ternaire Cu-In-S indiquant les défauts attendus et le type de porteurs majoritaires dans la région avoisinant le CuInS_2 stœchiométrique dérivée du système ternaire Cu-In- S_2 .

Nous avons ainsi résumé dans le tableau suivant les valeurs des grandeurs électriques usuellement rencontrés dans la littérature dans le cas de monocristaux, et de couches minces de CuInS_2 . Les paramètres fournis ici ont tous été mesurés à température ambiante.

Les Propriétés Fondamentales de CIS

Tableau VII-2 : résumé des données électriques : résistivité, concentration en porteurs, et mobilité de Hall, reportées pour des monocristaux, et des couches minces de CuInS₂. [24]

Type	CuInS ₂ Mono-cristal			CuInS ₂ en Couche mince		
	ρ (Ωcm)	$n,p(\text{cm}^{-3})$	$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$\rho(\Omega\text{cm})$	$n,p(\text{cm}^{-3})$	$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$
n	1	$3,7.10^{12}$ - $3,5.10^{17}$	100-200	$0,01$ - $4,1.10^4$	$4,0.10^{12}$ - 10^{19}	0,032-240
p	1-5	$5,2.10^{15}$ - $1,0.10^{17}$	15-20	0,01-500	10^{13} - 10^{20}	0,025-95

Conclusion :

Dans ce chapitre, une brève introduction aux propriétés physiques bien établies du matériau semi-conducteur CuInS_2 est fournie comme une base pour les analyses des films élaborés.

Ce matériau ternaire I-III-VI₂, de la famille chalcopyrite, exhibe des bonnes propriétés optiques avec un gap direct de valeur autour de 1,54 eV, optimum pour la conversion de l'énergie solaire, il se cristallise dans la structure chalcopyrite (tétragonal).

Contrairement à leurs analogues binaires II-VI qui sont normalement de type n, le CuInS_2 peut être de type n ou de type p suivant sa composition c.-à-d., la déviation par rapport à la molécularité et à la stœchiométrie, défini comme $[\text{Cu}]/[\text{In}]-1$, et $2[\text{S}]/([\text{Cu}]/3[\text{In}])-1$, respectivement.

Les films qui présentent un excès de soufre sont en général de type p, tandis que les films pauvres en soufre et riches en indium sont de type n.

CHAPITRE III

"La pataphysique est la science des solutions imaginaires, qui accorde symboliquement aux linéaments les propriétés des objets décrits par leur virtualité".

Alfred Jarry

I- Introduction :

Actuellement les recherches scientifiques sur les absorbeurs dans les dispositifs photovoltaïques en couches minces s'orientent vers la fabrication des composés ternaires I-III-IV₂, tels que CuInX₂ (X=S, Se ou Te) dont les propriétés paraissent encore mieux adaptées que celles de l'absorbeur Cu₂S pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la réalisation par pulvérisation chimique réactive (Spray Pyrolyse) sous pression atmosphérique, et à la caractérisation électrique, morphologique, structurale, et optique des couches minces de CuInS₂.

II- Processus de croissance des couches minces chalcopyrites de CIS :

N'importe quel procédé de dépôt des couches minces, implique trois étapes principales :

- 1) Production de l'espèce atomique, moléculaire, ou ionique appropriée.
- 2) Transport de ces espèces au substrat par un intermédiaire.
- 3) Condensation sur le substrat directement, ou par l'intermédiaire d'une réaction chimique, et/ou électrochimique, pour former le dépôt.

La croissance d'une couche mince a lieu par l'intermédiaire de divers processus de nucléation, et de croissance en utilisant une grande variété de techniques.

Elles peuvent être obtenues en opérant en phase vapeur ou en phase liquide, et par des procédés physiques ou chimiques. Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » et les méthodes chimiques « CVD ». Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution, l'électro-dépôt par synthèse électrochimique, la voie sol-gel.

Les principales techniques de croissance des couches minces peuvent se résumer comme suit :

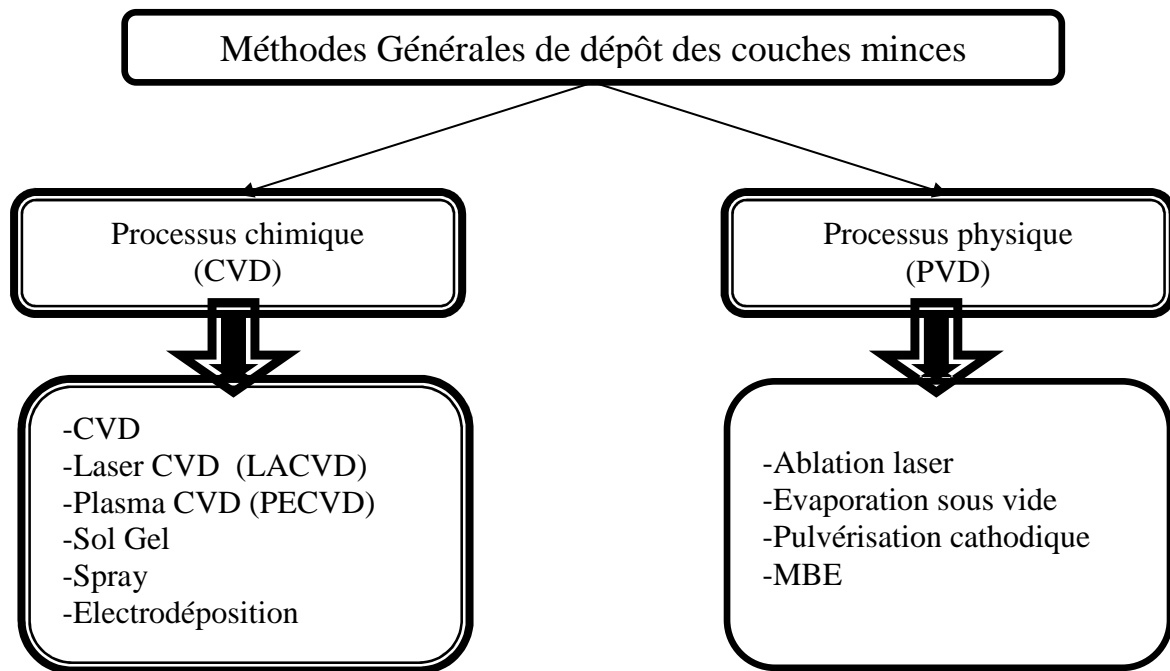


Figure II-1: Méthodes générales de dépôt des couches minces

II-1. La pulvérisation chimique réactive (Spray Pyrolyse) :

Dans notre étude nous avons adopté la Méthode dite Spray Pyrolyse pour l'élaboration des couches minces de disulfure de cuivre et d'indium.

Cette technique est adoptée car elle présente une simplicité de manipulation, elle offre des couches reproductibles, avec une flexibilité de dopage des différents matériaux, et est une technique non coûteuse, favorable aux applications des cellules solaires terrestres.

III- Les inconvénients de la technique de Spray pyrolyse :

Comme toute technique de dépôt la technique de Spray Pyrolyse a des avantages, et des inconvénients :

Une faible solubilité de certains précurseurs impose une distribution non uniforme des particules, et entraîne des faibles rendements de dépôt.

L'uniformisation de l'épaisseur des films exige le positionnement de la buse sur un appareillage mobile.

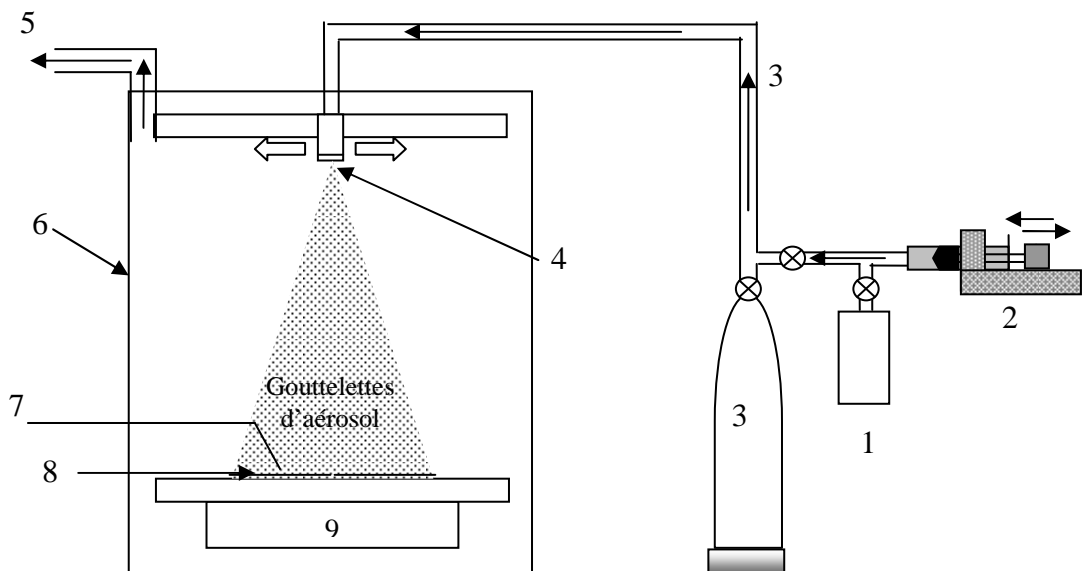
L'inconvénient majeur de cette technique est le contrôle de la température de surface des substrats, car la solution est pulvérisée à la température ambiante ce qui mène au refroidissement des substrats (cas d'atomiseur pneumatique).

IV- Les avantages de la technique de spray pyrolyse :

- C'est une opération simple, et continue
- C'est une méthode économique
- Elle offre une adaptation facile pour la production des couches de grandes surfaces
- Elle Permet l'obtention d'une variété de gaps pendant le dépôt, ce qui élimine l'étape de dopage par diffusion qui est une étape lente, et coûteuse.
- Elle offre aussi une concentration uniforme des cations, et anions (par changement des rapports de concentration des précurseurs dans la solution initiale) [25].

V- Description du montage de la méthode de spray pyrolyse :

La figure au dessous présente un schéma détaillé de la technique Spray Pyrolyse



1-Solution de Précurseurs, 2- Pouce seringue, 3- Solution de précurseurs entraînée par le gaz porteur, 4- Mini Pulvérisateur (buse) ,5- Evacuation des gaz, 6- Enceinte de plexiglas ,7-Thermocouple, 8- Substrats ,9- Plaque chauffante.

Figure V-1: Schéma de la technique de spray Pyrolyse.

Ce dispositif qui offre de façon reproductible l'élaboration des films de qualité cristalline aux propriétés variées.

Tout le système de pulvérisation (buse, plaque chauffante), est placé dans une enceinte fermée de façon à minimiser les fuites des gaz pouvant se dégager pendant la réaction.

V-1 Les parties principales de la technique :

L'appareillage se compose de quatre parties principales :

- Un système de chauffage
- Un système de pulvérisation
- Un générateur de gaz porteur, et une source de solution des précurseurs.

V-1-1 Le système de chauffage

Le système de chauffage est constitué d'un porte substrat de dimension de (15x15cm²) capable de supporter et de maintenir des très grandes températures, et est fixé à quelques millimètres au dessus d'une résistance bobinée dans un bloc d'argile à l'intérieur d'une cuvette métallique. La température est relativement homogène le long de la plaque ($\Delta T \approx 2^\circ\text{C}$). La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple fixé au substrat pendant tout le processus de dépôt.

V-1-2 Système de pulvérisation ou (la buse)



Figure V-2: Atomiseur pneumatique (buse), et forme de jet.

Le système de pulvérisation de la solution se compose d'une buse d'orifice de 0,3mm de diamètre, au niveau de la quelle la solution est pulvérisée par le flux du gaz porteur avec un débit ajusté qui assure la formation des gouttelettes de tailles de l'ordre de micromètre, selon l'angle de conne de jet, et la distance substrat- buse.

La buse utilisée est de matière plastique dure protégée avec le téflon. Car les buses métalliques ne gardent pas le même diamètre d'orifice (ce qui influe sur la forme de jet, et par la suite sur la reproductibilité des couches élaborées, puisque les produits utilisés comme le trichlorure d'indium hydraté ($\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) par exemple, sont corrosifs, et rentrent en réaction chimique avec les

matériaux métalliques. Autrement dit la buse utilisée doit être intacte pour les contraintes chimiques, thermiques et mécaniques.



Figure-3: Différentes contraintes qui agissent sur la buse.

V-1-3 Le générateur de gaz porteur, et la source de la solution des précurseurs

Le mini pulvérisateur de la solution est relié avec un générateur de gaz d'une part, est avec une seringue graduée qui contient la solution des précurseurs d'autre part, à l'aide des tubes en téflon de diamètre de 1mm.

VI-Protocole de Nettoyage des substrats :

Avant chaque dépôt les substrats doivent être nettoyés pour minimiser les contaminations. Une description des règles de nettoyage qui ont été conçus pour répondre à des exigences de normalisation tout en même temps fournissant le nettoyage efficace de la surface, est présentée.

Les procédures de nettoyage des substrats suivies passent par une série d'étapes à respecter :

- Le rinçage des substrats dans l'eau savonneuse,
- Poser les substrats dans de l'eau distillée.
- Mener les substrats aux différents bains ultrasoniques comme suit :
 1. un bain d'acétone pendant 15 min
 2. un bain d'éthanol pendant 15min
 3. un bain d'eau distillée pendant 20min
- 4. séchage des substrats.

VI-1 Caractéristiques du nettoyage Ultrasonique :

Le nettoyage ultrasonique est une technique de nettoyage à immersion, Comporte l'utilisation des ondes sonores de hautes fréquences (au-dessus de la gamme supérieure de l'audition humaine, ou environ 18 kilohertz), pour enlever une variété de contaminants des pièces immergées dans des milieux aqueux. Les contaminants peuvent être saleté, pétrole, graisse, polissant/composés de

polissage, et lubrifiants de moule, a titre d'exemple: Les matériaux qui peuvent être nettoyés incluent les métaux, les verres, les céramiques, et ainsi de suite.

L'agitation ultrasonique peut être employée avec une variété de produits d'épuration ; Le nettoyage ultrasonique est assez puissant pour enlever les contaminants durs, pourtant adoucit assez pour ne pas endommager le substrat. Il fournit d'excellente pénétration et nettoyage dans les plus petites crevasses, et entre les parties étroitement espacées dans un réservoir de nettoyage (le bac ultrason), L'utilisation des ultrasons dans le nettoyage est devenue plus en plus populaire en raison des restrictions à l'utilisation des chlorofluorocarbones, en raison de ces restrictions, beaucoup de fabricants et traiteurs de surface emploient maintenant des technologies de nettoyage d'immersion plutôt que le dégraissage à vapeur des dissolvant basiques. L'utilisation des ultrasons permet le nettoyage des pièces de formes complexes avec une efficacité qui correspond à celle réalisée par le dégraissage à vapeur de solvants.

Après le bain ultrasonique les substrats doivent être séchées pour éliminer l'adsorption de la poussière, cela ce fait par l'azote gazeux, et à la fin de cette étape les substrats sont propre technologiquement, et prêts pour le dépôt.

VII-Caractéristiques du solvant, et des produits chimiques utilisés :

La solution de précurseurs utilisée pour le dépôt de couches minces par la technique de spray pyrolyse doit répondre aux conditions nécessaires pour la formation de dépôt. Telle que la pureté des produits utilisés qui influent sur la concentration des défauts dans les couches élaborées, le tableau au dessus présente les produits utilisés.

<i>Produits</i>	<i>Structure chimique</i>	<i>M (g/mol) / densité</i>	<i>pureté</i>
L'eau distillée	H ₂ O	1	-
Thio-urée	SC (NH ₂) ₂	76.12	>99%
Chlorure de cuivre hydraté	CuCl ₂ , 2H ₂ O	170.48	>98%
Chlorure d'indium hydraté	InCl ₃ , 4H ₂ O	293.24	>97%

Tableau VII-1: Propriétés des produits chimiques utilisés.

VIII- Techniques de caractérisation :

VIII-1 La diffraction des rayons X

Les méthodes de diffraction des rayons X sont souvent utilisées pour la détermination des différents paramètres structuraux des cristaux.

L'analyse structurale de nos couches minces élaborées a été faite en utilisant une radiation monochromatique $\text{CuK}\alpha$ de longueur d'onde $\lambda=1,5406\text{\AA}$.

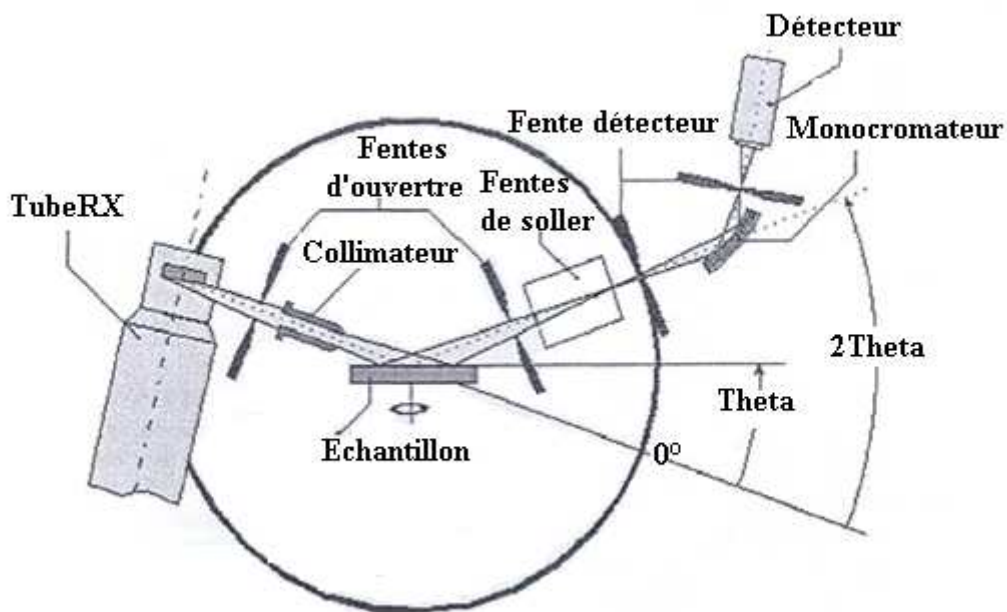


Figure VII-1: Schéma du diffractomètre à poudre

Le principe de fonctionnement de cet appareil est basé sur la condition suivante (condition de Bragg) :

$$2d_{hkl}\sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (III\ 1)$$

Avec :

d_{hkl} étant la distance inter-réticulaire.

λ la longueur d'onde du faisceau des rayons X diffracté.

θ_{hkl} l'angle de diffraction (angle de Bragg).

n entier naturel.

VIII-2 Caractérisation électrique (Méthode de la pointe chaude):

L'expérience conventionnelle de la pointe chaude fournit une manière simple, et efficace permet de connaître le type de semi-conducteur, en utilisant une sonde de chauffage, et un multimètre standard. L'expérience est faite en attachant un couple de sonde froide, et de sonde chaude à une surface de semi-conducteur. Les deux sondes sont connectées à un électromètre sensible [26].

La sonde chaude est reliée à la borne positive du multimètre, tandis que la sonde froide est reliée à la borne négative. Tout en appliquant les sondes froides, et chaudes à un semi-conducteur. Si le semi-conducteur est de n-type, une tension positive est obtenue dans le multimètre, tandis que pour un semi-conducteur de type p, une tension négative est obtenue.

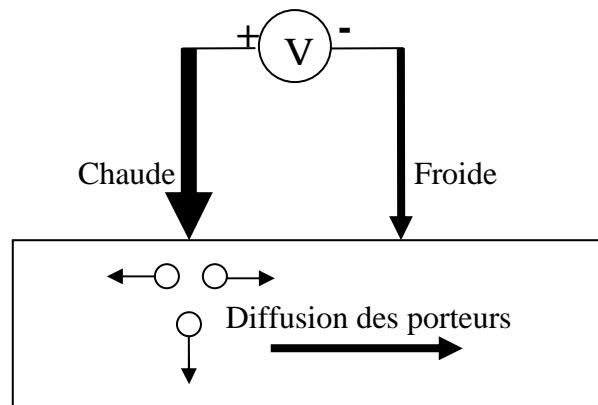


Figure VIII-2: La méthode de pointe chaude

Une explication simple pour cette expérience, est que les porteurs de charge libres majoritaires excités thermiquement sont translattés dans le semi-conducteur de la sonde chaude à la sonde froide.

Le mécanisme pour ce mouvement a travers le semi-conducteur est du au type de diffusion, puisque le matériau est uniformément dopé dû au chauffage permanent dans le contact de la sonde chaude. Ces porteurs majoritaires diffusés définissent le signe de potentiel électrique du courant mesuré dans le multimètre. Ainsi la zone environnante de la sonde chaude devient chargée par les porteurs minoritaires, et la sonde froide reste neutre [27].

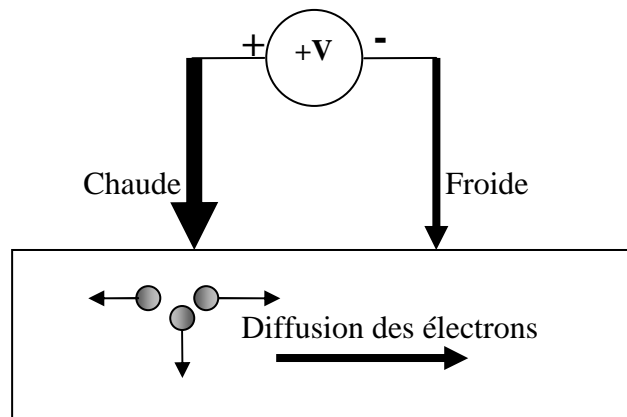


Figure VIII-3: Semi-conducteur de type n

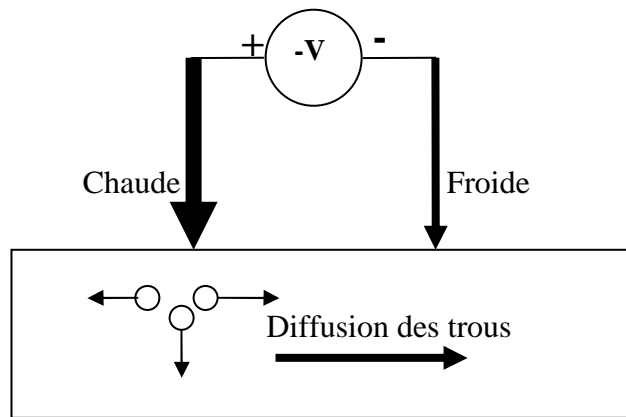


Figure VIII-4: Semi-conducteur de type p

L'expérience de la pointe chaude peut être réalisée par trois diverses méthodes:

1- Une des sondes est chauffée, et reliée à l'échantillon à étudier pendant une courte période, tandis que la deuxième électrode (la froide) s'est gardée constamment reliée;

La variation du multimètre à la direction positive ou négative indique le type du semi-conducteur, c'est l'ancienne méthode.

2- les deux électrodes sont liées à l'échantillon à étudier, une des deux électrodes est chauffée, de cette façon nous obtenons l'information sur le type de semi-conducteur comme dans la première méthode, et la tension thermoélectrique dépend de la température (coefficient de Seebeck).

3-les deux électrodes sont constamment tenues attachées à la surface. L'attachement est maintenu jusqu'à ce qu'un état d'équilibre soit obtenu. Alors que la pointe de chauffage est enlevée de la pointe chaude. De cette façon on obtient plus d'information concernant la concentration des porteurs de charge majoritaires, et les paramètres dynamiques du semi-conducteur.

D'une façon générale, la mesure de la pointe chaude peut être liée à un processus de trois étapes

- Premièrement, la pointe chaude excite des porteurs de charges additionnels, ceux qui sont les porteurs de charges libres. Ce processus est différent pour divers matériaux, et diverses températures.

- Deuxièmement, les porteurs majoritaires excités commencent à quitter la pointe chauffée par un mécanisme de diffusion. Simultanément, un champ électrique est créé entre les électrodes. En même temps, et en second lieu l'électrode (froide) est également chauffée. Ce chauffage, et le champ électrique tendent à empêcher le procédé de diffusion jusqu' à une halte à un état d'équilibre. Cet état d'équilibre continue jusqu'à ce que la source de chaleur soit démontée de l'électrode.

- Troisièmement, des procédés de recombinaison des porteurs de charges sont exécutés après déplacement de la source de chaleur.

Le processus en trois étapes ci-dessus peut être décrit, en général, par les équations de continuité, et de Poisson.

$$\nabla j + \frac{\partial Q}{\partial t} = 0, \text{ et } \nabla E = \frac{Q}{\epsilon_0 \epsilon_r}. \quad (\text{III } 2).$$

Ici Q est la densité de charge incompensée excitée par l'électrode chaude, J est la densité de courant, ϵ_0 , et ϵ_r sont la constante diélectrique absolue, et relative, et le E est le champ électrique créé[28].

VIII-3 Caractérisation Optique :

VIII-3-1 La transmission Optique

Les propriétés optiques des films CIS élaborées par la pulvérisation chimique réactive ont été caractérisées par des mesures optiques de spectre de transmission. Les spectres de transmission ont été enregistrés avec un spectrophotomètre, typiquement dans la gamme de longueurs d'onde de 300-1000 nm à température ambiante. Selon les spectres de transmission, le coefficient d'absorption α des films a été évalué.

VIII-3-2 Le coefficient de transmission

Le coefficient de transmission est défini comme le rapport de la puissance transmise sur la puissance incidente, I/I_0 si l'échantillon a une épaisseur x , un coefficient d'absorption α , et une réflexion R , le rayonnement traversant la première interface $(1-R)I_0$, le rayonnement atteignant la

deuxième interface est $(1-R)I_0 \exp(-\alpha x)$, et seulement une fraction $(1-R)(1-R)I_0 \exp(-\alpha x)$ émerge, la partie intérieurement réfléctée par la suite sort, mais a considérablement atténué. Ces réflexions internes multiples sont illustrées dans la figure VIII-5.

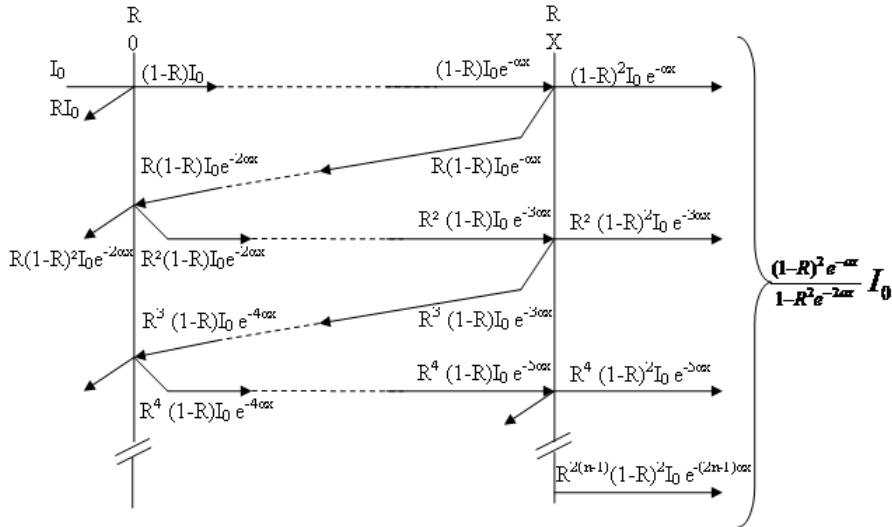


Figure VIII-5: Transmission et réflexion dans une lame à face parallèle [29]

Le résultat final est que la transmission globale est donnée par

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(\alpha x)}{1 - R^2 \exp(-2 \alpha x)}$$

Quand le produit αx est suffisamment élevé, on peut négliger le deuxième terme dans le dénominateur ; puis

$$T \approx (1 - R)^2 e^{-\alpha x}$$

L'influence du substrat est éliminée en comparant l'intensité I transmise par l'ensemble « couche mince-substrat », non pas à la l'intensité I_0 du faisceau incident mais plutôt à l'intensité I_t transmise uniquement par le substrat témoin (voir la figure). Le spectromètre enregistre la courbe de la densité optique en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident. Le système est géré par un micro-ordinateur ce qui permet le traitement numérique des données.

VIII-4 Caractérisation morphologique (MEB):

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de visualiser la surface, et la tranche des couches minces déposées, cet appareil montre avec une bonne résolution la rugosité de surface, la morphologie des films, la taille des grains, la structure (aspect de croissance), et l'épaisseur des couches minces.

La microscopie électronique s'apparente à la microscopie optique par son mode de fonctionnement. Les rayons lumineux sont ici remplacés par un faisceau d'électrons que l'on focalise

par des lentilles magnétiques. Dans le cas d'un microscope à balayage (MEB), l'image de la surface du matériau est obtenue par la collecte d'électrons secondaires ou rétrodiffusés.

Pour l'observation de nos échantillons, nous avons utilisé le microscope électronique à balayage de type HITACHI S 2500(30kev).

CHAPITRE IV

"On ne reçoit pas la sagesse, il faut la découvrir soi-même, après un trajet que personne ne peut faire pour nous, ne peut nous épargner".

Marcel Proust, A la recherche du temps perdu.

I- Introduction :

Dans les cellules solaires photovoltaïques en couches minces à base de CIS, la couche absorbante est l'élément le plus important pour la génération des paires électrons trous. Les méthodes d'élaboration utilisées (Évaporation thermique principalement) ne sont pas satisfaisantes en termes de qualité et de reproductibilité.

La technique de Spray Pyrolyse consiste à envoyer un brouillard contenant le précurseur de dépôt sur un substrat préchauffé, ceci étant réalisé à pression atmosphérique. Cette Technique offre la possibilité d'élaboration des couches minces non couteuses, et en grandes surfaces, elle répond donc au critère de faible coût impératif pour les applications photovoltaïques terrestres, et est aussi utilisée pour la réalisation des capteurs de gaz en couches minces, les électrodes conductrices, et les cellules solaires, en plus que les paramètres de dépôt peuvent être ajustés de façon précise pour obtenir un dépôt relativement homogène sur tout le substrat.

L'objectif de ce travail est l'optimisation du procédé de dépôt, et la caractérisation des couches minces polycristallines de CuInS_2 élaborées par cette technique. Les films ont été élaborés dans différentes conditions de croissance, afin d'étudier l'effet des paramètres principaux, tels que la stoechiométrie, et la température de croissance, sur leurs propriétés.

II- Démarches expérimentales :

II-1 Préparation de la solution des précurseurs de CuInS_2

Pour le dépôt de nos couches minces de CuInS_2 nous avons utilisé des solutions initiales mélange de trois solutions de précurseurs préparées séparément avec des divers rapports de concentration:

Nous avons dissous une masse des précurseurs dans un volume V avec une concentration

C_p .

On a :
$$m_p = C_p V_s M_p$$

Ou

m_p : La masse des précurseurs,

C_p : La concentration molaire des précurseurs,

M_p : La masse molaire des précurseurs

V_s : Le volume du solvant.

- La première solution contient le chlorure de cuivre hydraté, $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (97% de pureté) comme précurseur de cuivre (Cu^{+1}), avec une concentration molaire entre $(1 \times 10^{-2}, \text{ et } 5 \times 10^{-2})$ mol/L.

Résultats et Discussion

- La deuxième solution contient le chlorure d'indium $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98% de pureté) pour l'indium (In^{+3}), avec une concentration de 10^{-2} mol/L.
- Et la troisième solution contient la thio-urée ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) (99% de pureté) pour l'élément de soufre (S^{-2}), avec une concentration entre ($1,5 \times 10^{-2}$, et 3×10^{-2}) mol/L.

Les divers rapports molaires utilisés dans les solutions initiales a pulvérisé sont présenté dans le tableau suivant.

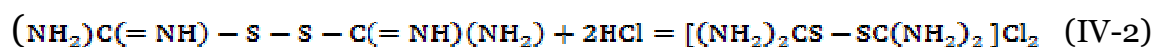
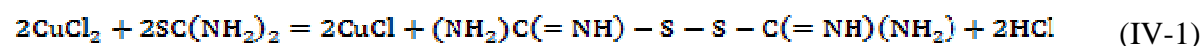
Tableau II-1: composition chimique des solutions initiales.

Echantillon N°	Composition de la solution initiale (%)		
	Cu	In	S
ECHs : N°1	33.33	22.22	44.44
ECHs : N°2	37.50	25.00	37.50
ECHs : N°3	25.00	25.00	50.00
ECHs : N°4	20,00	20,00	60,00
ECHs : N°5	23.07	19.23	57.69
ECHs : N°6	27,27	18,18	54,54

Les solutions de chlorure de cuivre et d'indium qui contiennent la (thiocarbamide (Tu) sont utilisées pour le dépôt de surfaces métalliques binaires (CuS), et ternaires (CIS) en couchesminces via la technique de spray pyrolyse, la formation des sulfures métalliques par cette technique implique la décomposition thermique des composés complexes formés dans la solution initiale.

II-1.1 Réduction de Cu^{+2} en Cu^{+1} par la thio-urée

L'addition de la thio-urée ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) à la solution de CuCl_2 a comme conséquence la réduction du Cu^{+2} en Cu^{+1} menant à la formation des complexes de cuivre(I) ou $\text{Cu}(\text{Tu})\text{Cl}$ dans la solution aqueuse, suivie par d'autres complexassions comme la formation du composé $(\text{Tu})_2\text{Cl}_2$, La réaction principale de la réduction du Cu^{+2} en Cu^{+1} est présenté come suit :



Le processus réactionnel est révélé dans la formation du complexe $[\text{Cu}(\text{tu})]\text{Cl}\cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ à partir de CuCl_2 par l'identification de $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2\text{Cl}_2$ comme sous-produit, sa formation explique le mécanisme de réduction du Cu^{+2} en Cu^{+1} .

Les complexes de $\text{Cu}(\text{Tu})\text{Cl}$ se cristallisent avec de diverses compositions stœchiométriques sous formes anhydres ou hydratées, équation (IV-3), Les déterminations de structure des cristaux ont établi l'existence des liens du Cu-S dans ces complexes, confirmant leur potentiel comme source de précurseurs dans les dépôts chimiques réactifs (CSP) pour l'élaboration des couches minces [30].

D'une manière générale la formation et la stœchiométrie des complexes solides de Cu(I) avec la thio-urée (tu) et les ions halogénures entourant ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) peuvent être récapitulées par une équation générale comme suit :

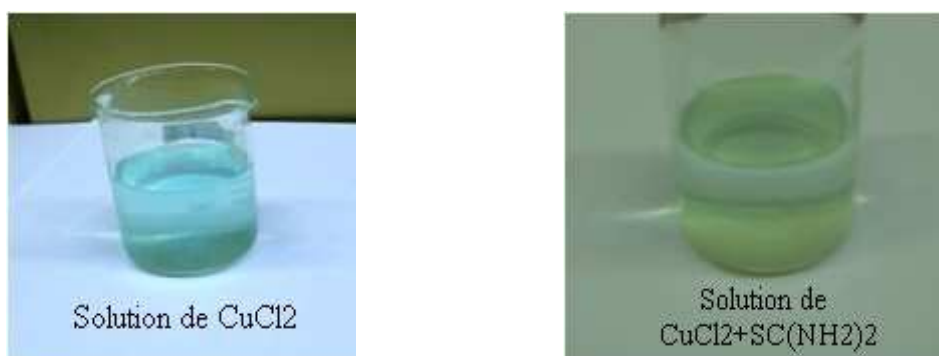
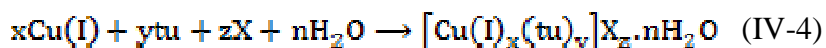


Figure II-1 : a) Solution de CuCl_2 de couleur bleu, b) Solution de chlorure de cuivre avec la thiourée de couleur verdâtre.

Nous avons marqué que La couleur bleu typique de la solution du chlorure de cuivre (CuCl_2) change vers le vert transparent, quand la (tu) est ajoutée, et un précipité (suspension) blanc est formé dans la solution, avec une augmentation d'acidité avec un $\text{PH}=3$.

Le changement de la couleur bleu typique de la solution de CuCl_2 , et l'augmentation d'acidité traduit la réduction de cuivre(II) en cuivre (I) et les suspensions dans la solution expliquent clairement la formation des complexes de la thio-urée $[\text{Cu}(\text{tu})]\text{Cl}\cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, et $[(\text{NH}_2)_2\text{CS} - \text{SC}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$, qui est évident dans l'équation (IV- 2) et (IV -3).respectivement.

Le précipité est filtré, rincé avec l'eau distillée et séché à 50°C , le composé est observé par Microscopie Electronique à Balayage.

Les observations par le MEB, montrent que le précipité blanc consiste en des cristaux sous forme de fines aiguilles formées dans la solution, comme le montre l'image MEB sur la figure (II 2).

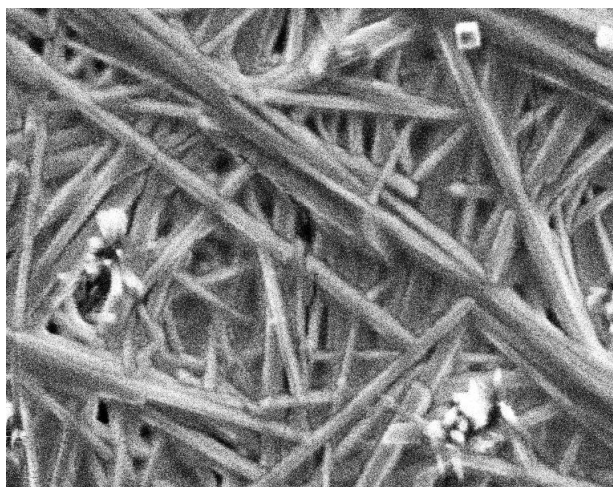


Figure II-2 : Image MEB de la solution des précurseurs 12K.

La figure II.4 présente une Vue de la structure polymère dans les complexes $[\text{Cu}(\text{tu})_3]\text{Cl}$, Formée par La chaîne hélicoïdale $-\text{Cu}-\text{S}1-\text{Cu}-\text{S}1-$, L'arrangement tétraédrique de l'ion de Cu^{+1} est accompli par deux autres molécules de thio-urée. Les atomes de cuivre sont en noir.

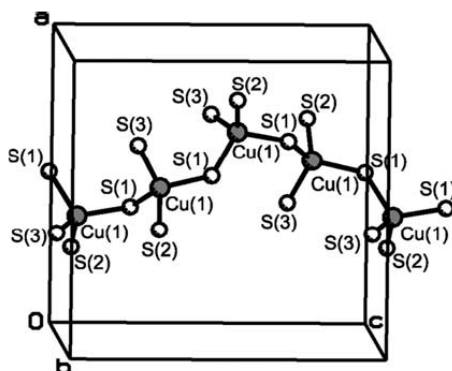


Figure II-3: Exemple d'une chaîne polymère dans les complexes $[\text{Cu}(\text{tu})_3]\text{Cl}$ [30].

III- Conditions expérimentales de dépôt :

En pulvérisant la solution initiale des précurseurs sur des substrats de verre (Corning glass), de $7,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$, on obtient des couches minces de CuInS_2 pour cela nous avons fixé les condition d'élaboration comme suit :

- La température des substrats : 300°C
- Le débit de la solution : 20mL/min.
- Le débit du gaz d'azote : 5L/min.
- L'atomiseur (buse) d'orifice de 0,3mm de diamètre.
- La distance bus-substrat : 20cm.
- Temps de dépôt : 10 min.

L'azote gazeux a été employé comme un gaz porteur pour éviter la chimisorption de l'oxygène.

La pulvérisation de la solution des précurseurs au-dessus du substrat se fait de façon alternative (voir figure II 5) comporte des cycles de 3 secondes de jet, avec un débit de 20mL/min, suivi par des périodes de 10 secondes de repos (sans dépôt), Ce qui donne une vitesse de pulvérisation générale de 5ml/min.

Le débit de la pulvérisation et la distance entre la buse et le substrat est fixé à 5L/Min et 20cm respectivement. Un débit plus élevé ou une distance plus faible entraîne un refroidissement important de la surface du substrat.

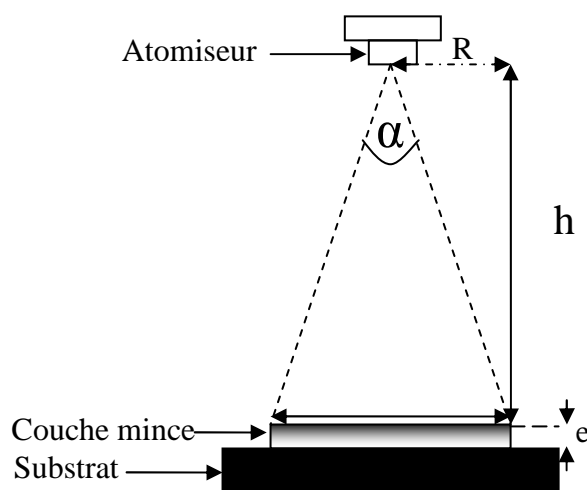


Figure II-4 : Représentation schématique de la forme du jet.

La période de repos permet le contrôle de la température de dépôt dans un intervalle de $\pm 5^\circ$, et la décomposition Complète de l'aérosol des précurseurs.

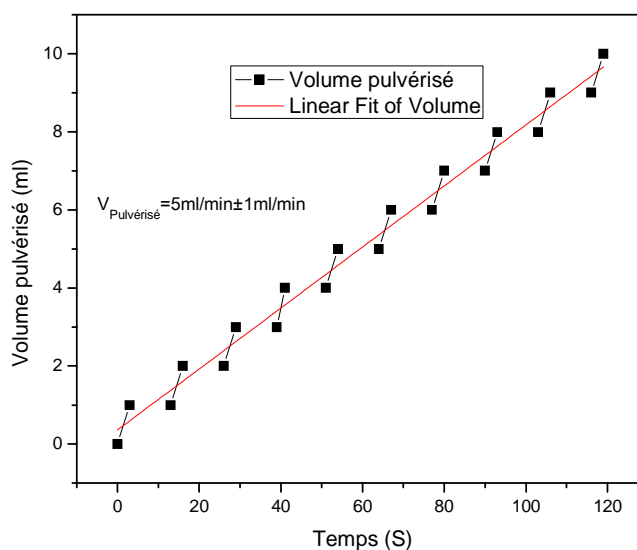


Figure II-5: Cycles du volume pulvérisé en fonction du temps.

Nous avons choisi ces conditions suivant les normes générales de dépôt conçues pour cette technique qui sont:

III-1 La Période de pulvérisation:

Entre 1, et 30 secondes, et préférablement entre 2, et 15secondes.

III-2 La Période de repos:

Généralement entre 5, et 60 secondes, en cas particuliers entre 30, et 50 secondes.

III-3 Le rapport entre la durée de pulvérisation et le temps entre deux jets :

Entre 1, et 10, préférablement égal à 5 [31].

Le nombre de cycles nécessaire pour le dépôt, dépend de plusieurs paramètres, tels que l'épaisseur de la couche, la taille des gouttelettes, et la concentration de la solution à pulvériser.

IV- Description des processeurs et formation du dépôt :

Dans le procédé de CVD d'aérosol ou (spray pyrolyse), les précurseurs qui sont d'abord dissous dans le dissolvant passent par le générateur d'aérosol, où des gouttelettes d'aérosol de taille de micron sont produites et entraînées par le gaz porteur (gaz d'azote), et est transportées dans la zone préchauffée au dessus de substrat, où le solvant et les précurseurs s'évaporent. (Figure IV 1) pour former la couche mince de CuInS_2 suite aux décompositions thermiques des complexes formés dans la solution initiale de précurseurs.

La croissance s'effectue à l'interface entre la phase solide chaude (le substrat), et la phase vapeur, mélange composé du gaz d'azote que nous avons utilisé comme un gaz porteur, et de la

solution des différents précurseurs, sous forme de vapeur, au dessus du substrat chauffé, les précurseurs se décomposent fournissant ainsi le matériau.

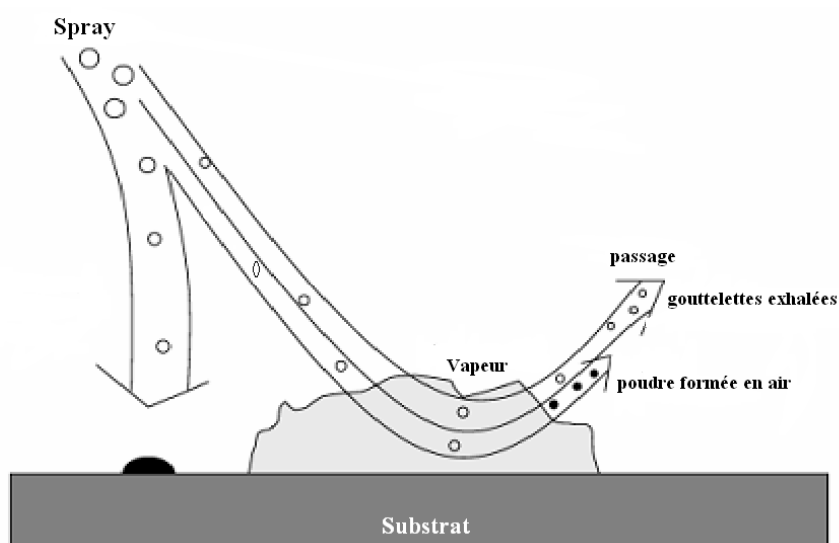


Figure VI-1: l'interface de croissance de la couche mince de CuInS_2 .

La formation des couches minces par la technique de spray pyrolyse dépend fortement des conditions initiales de dépôt, en particulier de la distance entre le substrat et la buse, et de la température du substrat. On distingue quatre cas possibles.

La figure IV 2 présente les cas éventuels qui sont classés par ordre croissant de la température du substrat comme suit :

A : la gouttelette éclabousse sur le substrat, le solvant s'évapore en laissant un précipité qui se décompose alors à l'état solide.

B : le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne la surface à revêtir et le précipité frappe le substrat en se décomposant en phase solide.

C : le solvant s'évapore, le précipité fond et se vaporise sans décomposition et la vapeur se répand au substrat, et se produit une réaction en phase hétérogène lors du contact

D : le précurseur se vaporise avant qu'il atteigne le substrat, c'est pour les plus hautes températures, la réaction chimique n'a plus lieu en phase hétérogène, mais en phase homogène (gazeuse) avec production de fines particules de poudre qui peuvent se déposer sur le substrat [32].

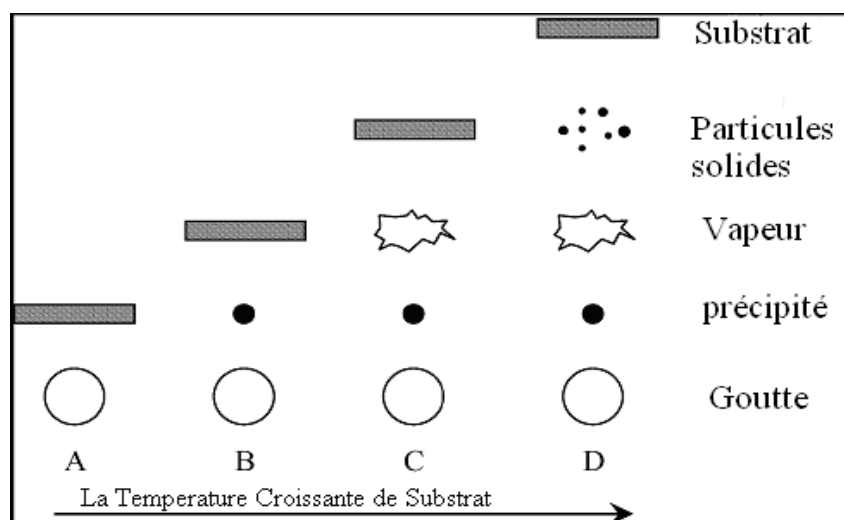
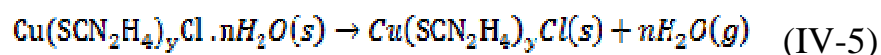


Figure VI-2: Différents Cas possibles de la décomposition thermique [33].

V- La décomposition thermique de précurseurs :

L'aérosol des précurseurs au dessus du substrat préchauffé, subit une chaîne de décompositions thermiques suivant le domaine de la température, de façon générale il existe deux étapes de décomposition thermique, la première entre 50°C jusqu'à 180°C et la deuxième entre 220°C et 400°C.

Pour le domaine des températures entre 50°C, et 180°C, la première étape est la déshydratation des complexes du cuivre et la thio-urée formés précédemment dans la solution des précurseurs principalement $Cu(SCN_2H_4)_yCl.nH_2O(s)$, comme montré par l'équation :

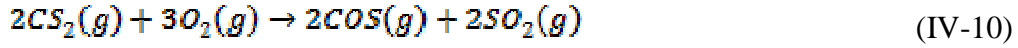
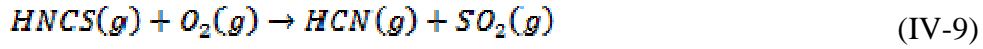
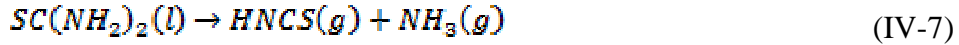


Les réactions principales qui se produisant entre 220, et 400°C peuvent être présentées comme suit :

Après la déshydratation des complexes de la thio-urée, le processus suivant est la décomposition de ces complexes et la formation du chlorure de cuivre $CuCl$ et la thio-urée (tu).



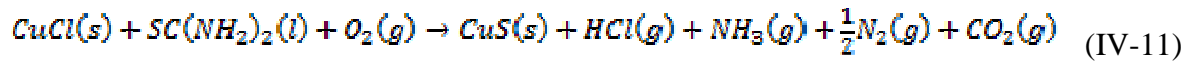
Par la suite La thio-urée peut être décomposée conduisant au dégagement de divers gaz (NH_3 , $HNCS$, H_2NCN , HCN , SO_2 , et le CO_2 , suivant les équations suivantes :



Des mesures de protection spéciales doivent être considérées pendant le processus d'élaboration des couches, car il y a dégagement des gaz toxiques, également l'équation (IV 9) montre la possibilité de dégagement du HCN qui est un gaz nuisible, se qui exige le travail sous une hotte qui assure l'évacuation de tout ces gaz.

En plus des gaz libérés a partir de la thio-urée, simultanément il ya formation de dépôt de CuS, Cu₂OCl₂, In₂S₃, et le CuInS₂.

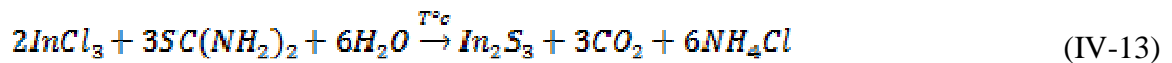
La formation de CuS, et la libération du HCl à partir de CuCl est possible par l'équation suivante :



Le chlorure de cuivre formé dans la réaction (IV 6), peut s'oxyder et donne l'oxo-chlorure suivant l'équation :

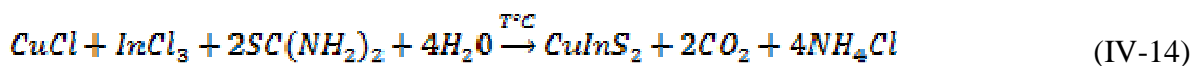


D'autre part la réaction endothermique de la thio-urée (tu), et le chlorure d'indium InCl₃ résulte dans la formation de l'In₂S₃ suivant l'équation :



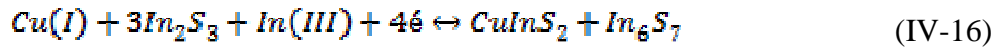
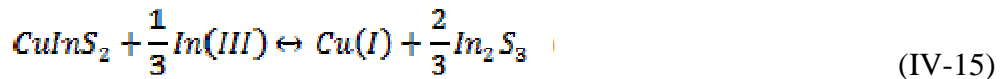
V-1 La formation de dépôt de CuInS₂ :

La formation de dépôt de CuInS₂ résulte d'une réaction endothermique représentée par l'équation globale suivante :



Selon la stœchiométrie, la croissance de CuInS_2 , procède par l'intermédiaire de diverses phases chimiques.

Sous l'effet de la température, le dépôt de CuInS_2 formé à la surface du substrat chauffé à la température entre 280°C et 400°C peut réagir avec les ions d'Indium In (III) contenus dans les gouttelettes de la solution pulvérisée pour donner de l' In_2S_3 [32], qui lui même peut réagir avec les ions de cuivre Cu (I) pour donner de l' In_6S_7 et du CuInS_2 selon les équations suivantes :



VI- Variation de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt :

La figure (IV 1), présente la vitesse de croissance (taux de croissance) de couches minces de CuInS_2 .

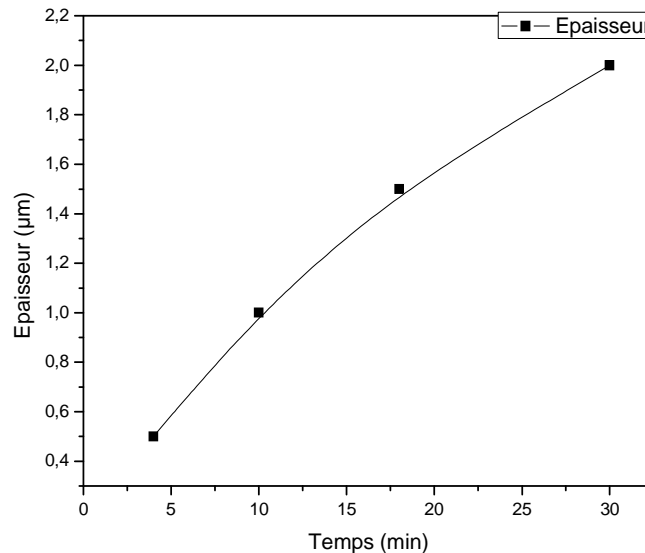


Figure VI-1: L'épaisseur de la couche en fonction du temps de dépôt.

La variation de l'épaisseur en fonction du volume pulvérisé présente un comportement linéaire, cependant les grandes épaisseurs présentent une légère diminution, ceci est due probablement à la nature rugueuse de ces couches (inhomogénéités en surface et en volume, inclusions, joint de grains,...) qui devient plus en plus compactes avec l'augmentation du volume déposé.

VII- Caractérisation des couches obtenues :

Plusieurs études ont montré que les propriétés structurales, et morphologiques des films de CuInS_2 élaborés par la méthode de spray pyrolyse, peuvent être variées par le rapport (Cu/In) dans la solution initiale.

Concernant notre étude nos couches ont été élaborées avec un rapport Cu/In=1 ; 1.2 ; 1.5 dans la solution initiale, respectivement.

En vue d'obtenir des couches bien cristallisées, nous avons varié essentiellement le rapport de concentration dans la solution de pulvérisation $x=\text{Cu/In}$ entre 1, et 1,5. Et le rapport $y=2\text{S}/(\text{Cu}+3\text{In})$ entre 0,6, et 3. et nous avons étudié leurs propriétés.

VII-1 Caractérisation structurale :

VII-1.1 Diffraction des Rayons X

L'analyse des spectres de rayons X des couches élaborées montre bien que leur structure cristalline est composée de plusieurs phases secondaires, ce qui confirme le processus de croissance du composé de CIS par la technique de spray pyrolyse, qui est basée sur un ensemble de décompositions thermiques des précurseurs, d'autre par ces spectres montrent aussi que le rapport de concentration $x = [\text{Cu}]/[\text{In}]$ a un rôle important dans la détermination de la structure cristalline .

La figure V1-1, présente les spectres des couches minces élaborées avec des rapports de concentration $x = 1 ; 1,2$ et $1,5$ respectivement.

Pour la couche mince de CuInS_2 déposée sur verre avec un rapport de concentration dans la solution à pulvériser $[\text{Cu}]/[\text{In}]=1$, exhibe une mauvaise cristallinité, avec la présence de plusieurs pics correspondent aux différentes phases secondaires présentes dans la couche élaborée, ceci est du au mécanisme de formation de CuInS_2 par la technique de Spray Pyrolyse par la réaction des phases binaires. Des résultats similaires ont été trouvés par d'autres auteurs [34].

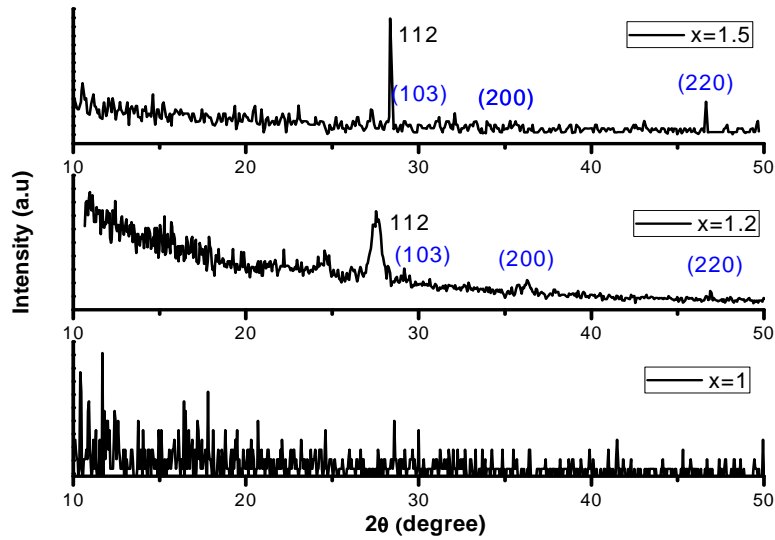


Figure VII- 1 : Spectre de diffraction X des couches de CuInS₂ de type p

Les spectres des rayons X des couches élaboré avec $x > 1$, indiquent bien la présence de la phase tétragonale chalcopyrite typique de CuInS₂, suivant l'orientation principale 112.

Tableau VII-1 : Fiche ASTM de la structure chalcopyrite de CuInS₂ (2009 international centre for diffraction data).

00-015-0681 Jun 19, 2009 11:10 AM (DRX)

Status Deleted QM: Low-Precision (O) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Cu In S2 Weight %: Cu26.21 In47.35 S26.45
 Atomic %: Cu25.00 In25.00 S50.00 Compound Name: Copper Indium Sulfide Mineral Name: Roquestite, syn

Radiation: CuKα1 : 1.5406 Camera Diameter: 76.4 Reference: Ploot, Pierrot. Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 86, 7 (1963).

SYS: Tetragonal AuthCellVol: 335.48 Z: 4.00 Author's Cell [AuthCell-a: 5.51 AuthCell-c: 11.05 AuthCellVol: 335.48] Dcalc: 4.801
 SS/FOM: F(15) = 1.0(0.155, 99) Reference: Ibid.

Z: 4.00 Molecular Weight: 242.49
 Crystal Data [XtlCell-a: 5.510 XtlCell-b: 5.510 XtlCell-c: 11.050 XtlCell: 90.00 XtlCell: 90.00 XtlCell: 90.00 XtlCellVol: 335.48]
 Crystal Data Axial Ratio [c/a: 2.0054]
 Reduced Cell [RedCell-a: 5.510 RedCell-b: 5.510 RedCell-c: 11.050 RedCell: 90.00 RedCell: 90.00 RedCell: 90.00 RedCellVol: 335.48]

Sign: ++ Reference: Ibid.

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: 1716.00 Prototype Structure: Cu Fe S2 Subfile(s): Deleted Pattern, Inorganic, Mineral Related (Mineral ,Synthetic) Last Modification Date: 01/29/2007
 Cross-Ref PDF #'s: 00-027-0159 (Primary)

Database Comments: General Comments: First five lines do not appear in mineral sample, 001 and 002 are not permitted in the chalcopyrite space group. Deleted Or Rejected By: Deleted by 00-027-0159. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

00-015-0681 (Fixed Shift Intensity) - Cu Kα 1.54056Å

2	d(Å)	I	h	k	l	2	d(Å)	I	h	k	l	2	d(Å)	I	h	k	l	2	d(Å)	I	h	k	l						
8.3345	10.600000	30	0	0	1	15.9267	5.560000	20	0	0	2	32.6546	2.740000	30	2	0	0	55.2942	1.660000	60	3	1	2	77.3233	1.233000	5	4	0	4
9.7977	9.020000	5				18.2012	4.870000	10	1	0	1	37.6033	2.390000	5	2	1	1	57.9134	1.591000	10	2	2	4	86.137	1.128000	20	2	2	8
11.3787	7.770000	5				28.2171	3.160000	100	1	1	2	44.3687	2.040000	5	2	1	3	68.1398	1.375000	10	4	0	0						
13.675	6.470000	30				29.3654	3.040000	5	1	0	3	46.788	1.940000	80	2	2	0	74.953	1.266000	30	3	1	6						

VII-1.1.2 Détermination des paramètres de maille :

La détermination des paramètres de mailles du réseau cristallin de nos échantillons a été faite par la comparaison entre la fiche ASTM établie pour le matériau CuInS_2 de structure chalcopirite avec les spectres de diffraction des rayons X enregistrés pour nos couches élaborées.

En effet, à chaque angle de diffraction correspond un plan (hkl) et une distance inter-réticulaire d_{hkl} donnée par la formule de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (\text{IV } 16)$$

Les résultats obtenus pour le rapport de concentration de la solution à pulvériser $[\text{Cu}]/[\text{In}]=1,2$ sont présentés dans le tableau suivant:

Tableau VII-2: La distance inter-réticulaire de CuInS_2 pour $x=1,2$.

$2\theta(^{\circ})$	$d_{hkl} (\text{Å}) [\Delta d_{hkl}=0,01\text{Å}^{\circ}]$	Plan (hkl)
27,61	3,22	112
29,17	3,06	103
36,34	2,47	211
46,96	1,92	220

Pour les couches élaborées avec un rapport de concentration de la solution initiales $[\text{Cu}]/[\text{In}]=1,5$.

Tableau VII-3: La distance inter-réticulaire de CuInS_2 pour $x=1,5$.

$2\theta(^{\circ})$	$d_{hkl} (\text{Å}) [\Delta d_{hkl}=0,01\text{Å}^{\circ}]$	Plan (hkl)
28,35	3,14	112
29,21	3,06	103
32,10	2,78	200
46,63	1,94	220

Résultats et Discussion

Pour chaque maille il existe une relation entre la distance inter-réticulaire et les indices de Miller (hkl), pour notre cas il s'agit de la maille quadratique (chalcopyrite) dont l'expression est donnée comme suit :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{IV } 17)$$

Avec : **a**, et **c** étant les paramètres de maille.

Pour déterminer le paramètre **a** en prenant, si possible, les plans pour les quels l=0, ce dernier éliminant le terme $\frac{l^2}{c^2}$ dans la formule (IV 18) ; ainsi pour la détermination du paramètre **c** on prendra dans la mesure du possible les termes pour lesquels k=l=0. Ou bien par le remplacement de la valeur de **a** dans la relation (IV 18).

Le tableau suivant présente les valeurs des paramètres de mailles **a** et **c** calculées.

[Cu]/[In]	a=b (nm)	c (nm)	η (c/2a)	Volume de la maille élémentaire (a ² .c)
Monocristal [6]	0.552	1.113	1,007	0,274nm ³
1,2	0,547±0,003	1,174±0,003	1,073	0,351nm ³
1,5	0,556±0,003	1,044±0,003	0,939	0,323nm ³

Tableau VII-4: Les paramètres de maille : a, c, et η.

VII.1.1.3 La taille des cristallites :

La taille moyenne d'une cristallite le long d'un axe de la structure du matériau est estimée à partir des spectres à l'aide de la formule de Scherrer.

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos(\theta_{hkl})} \quad (\text{IV } 18)$$

Ou **D** est la taille des cristallites, **K** est un facteur de forme qui vaut 0,9 dans le cas de la chalcopyrite, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons de rayons X, θ est l'angle de diffraction, et β est la largeur à mi-hauteur (FWHM).

Le calcul de la taille moyenne des cristallites à partir des spectres de diffraction des rayons X nous a montré que pour les couches élaborées avec un rapport de concentration dans la solution initiale $[Cu]/[In]=1,2$ elle est égale à 29nm, et elle atteint la valeur de 72nm pour $[Cu]/[In]=1,5$. Ceci montre que l'augmentation du rapport de concentration $[Cu]/[In]$ favorise l'augmentation de la taille moyenne des cristallites.

Lors de la croissance d'un film mince sur un support, se développent des contraintes dans le dépôt et dans le support. Ces contraintes ont généralement deux composantes :

- une extrinsèque résultant de la différence entre les coefficients d'expansion thermique des deux matériaux en contact,
- une intrinsèque due à la différence de leurs caractéristiques physiques (paramètres cristallins, modules de cisaillement, coefficients de Poisson...) ; elle dépend aussi de l'état de surface du support, des traitements (de polissage et de recuit...) qu'il peut subir et de la présence de défauts (dislocations, par exemple...) à l'interface.

Ces contraintes sont en grande partie responsables de la stabilité de la couche; en effet, elles peuvent engendrer des défauts dans le support et dans le dépôt, et influencer l'adhésion dépôt-support.

Deux types de contraintes ont été mis en évidence, jusqu'à présent : contraintes de tension, et contraintes de compression [35].

La variation des paramètres de maille avec la variation du rapport de concentration dans la solution initiale provoque ces contraintes qui se manifestent suivant le plan de croissance (112), qui influent par la suite sur les paramètres **a**, et **c**. Ces contraintes qui peuvent être dues principalement à la différence des caractéristiques du substrat, et de celles de la couche déposée, varient selon l'épaisseur, et selon la variation de la stœchiométrie de la solution initiale voir la couche déposée.

L'augmentation de la taille des cristallites marquée par plusieurs auteurs avec l'augmentation de l'épaisseur des couches déposées[35], due à la diminution de ces contraintes qui varient logiquement avec l'augmentation de l'épaisseur.

VII-1.2 Caractérisation électrique :

VII-1.2.1 Détermination du type de conductivité :

Les couches de disulfure de cuivre et d'indium $CuInS_2$ obtenues, sont de couleurs noirâtres relativement homogènes. Nous avons préparé des couches minces à caractère p et n suivant la variation à la stœchiométrie dans la composition de la solution des précurseurs à pulvériser, le rapport atomique $x = [Cu] / [In]$ et surtout le rapport $y = 2[S] / ([Cu] + 3[In])$.

Résultats et Discussion

En effet, un excès de soufre, ou ($y > 1$) implique la présence des lacunes de cuivre qui jouent le rôle d'accepteurs et confèrent au matériau un caractère p, alors qu'un défaut de soufre, ou ($y < 1$) fait apparaître des atomes interstitiels de cuivre qui jouent le rôle de donneurs et le matériau obtenu sera à caractère n [32].

Pour déterminer le type de la conductivité de nos couches élaborées nous avons utilisé la méthode de la pointe chaude.

Le tableau suivant présente les différentes couches élaborées ainsi que leur type.

Tableau VII-5: Différentes compositions des couches élaborées et leur type.

Echantillon N°	Composition de la solution initiale (%)			$x = [\text{Cu}] / [\text{In}]$	$y = 2[\text{S}] / ([\text{Cu}] + 3[\text{In}])$	Type de conductivité
	Cu	In	S			
ECHs : N°1	33.33	22.22	44.44	1.50	0.80	n
ECHs : N°2	37.50	25.00	37.50	1.51	0.60	n
ECHs : N°3	25.00	25.00	50.00	1.00	1.00	n
ECHs : N°4	20,00	20,00	60,00	1.00	1.50	p
ECHs : N°5	23.07	19.23	57.69	1.20	1.36	p
ECHs : N°6	27,27	18,18	54,54	1,5	1,2	p

VII-1.3 Caractérisation Morphologique :

VII-1.3.1 Le processus de croissance

Les observations par MEB permettent d'établir la liaison entre la rugosité de la surface des couches élaborées, et les conditions de croissance, en particulier le taux de dopage (en cas particulier le rapport Cu/In).

Ces images nous permettent d'interpréter les mécanismes de croissance des couches minces de CuInS_2 déposées par la technique de spray pyrolyse.

Nous pouvons voir sur la figure VII.5 que le relief de la surface montre une rugosité claire qui se manifeste par des zones de perturbations de diverses formes, arrondies et même de forme aiguë.

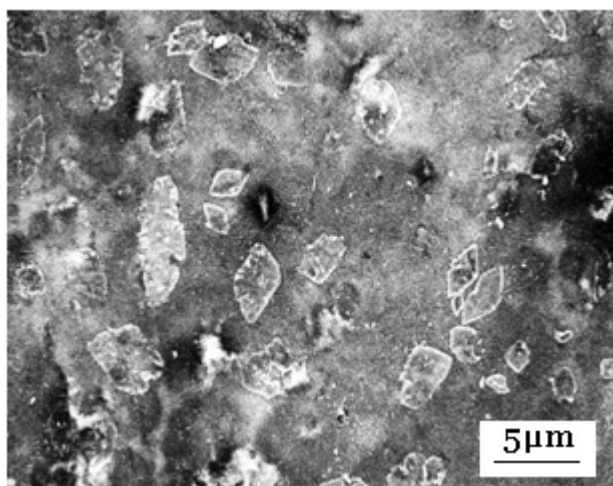


Figure VII-2: Image MEB (20 kV), présente la surface d'une couche mince de CIS, type p.

Ils sont également conformés au procédé de dépôt. En effet, la surface du film est formée par des petites gouttelettes qui se vaporisent au-dessus du substrat et de la condensation des micro-cristallites avec de diverses dimensions, (quelques microns). Ces micro-cristallites fusionnent alors pour former des divers agglomérats.

VII-1.3.2 Formation des particules creuses :

De plus petites gouttelettes sont vaporisées avant la rencontre du substrat, et leur taille diminue pendant qu'elles approchent du substrat sous l'effet de l'évaporation, ce qui mène à un gradient de concentration dans la gouttelette, Si la concentration de la surface de ces gouttes tombantes dépasse la solubilité limite. Ceci provoque une précipitation et par la suite la formation de particules creuses sur la surface du film comme le montre la figure au dessous.

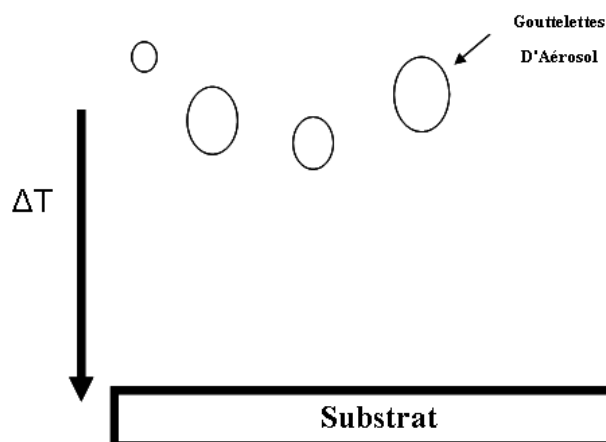


Figure VII-3: Effet de la température sur la taille des gouttelettes.

La figure suivante présente la surface d'une couche mince élaborée à 300°C, la formation de ces grands cristaux de taille moyenne de 6 à 9µm, est probablement due à un jet plus fort qui provoque le refroidissement radical de la température menant à une décomposition non complète des complexes formés dans la solution initiale, car si la température de dépôt est insuffisante ceci favorise la formation des sels sous forme liquide qui se condensent par la suite sur le dépôt comme le montre la figure au-dessous, les trous présentés sont dus aux gouttelettes tombantes qui pénètrent dans ces sels et provoquent aussi des endommagements. La présence de ces sels est nocif pour la qualité des couches élaborées. Ce qui exige le bon contrôle de la température du dépôt.

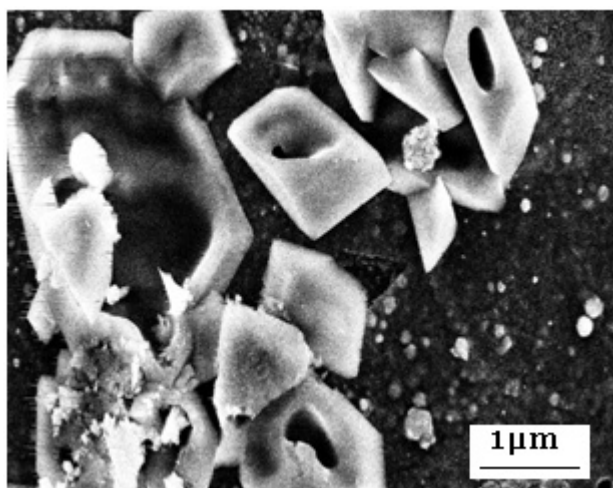


Figure VII-4: Image MEB (2KW) CIS, présente la formation des particules creuses.

VII-1.3.3 L'effet du rapport [Cu]/[In] sur la morphologie des couches élaborées :

Pour confirmer l'effet de dopage sur la morphologie des couches élaborées nous avons étudié l'effet du rapport Cu/In sur la taille des agglomérats formés, pour ce la, nous avons fixé la température de dépôt à 300°C, et nous avons fait varier le rapport $x = [Cu]/[In]$ de 1 à 1,2 puis à 1,5.

Grâce aux observations de la surface des différentes couches par le Microscope Electronique à Balayage, nous avons aperçu que la taille de ces îlots aussi bien que le rapport x augmentent simultanément, Cette taille peut atteindre une valeur moyenne de 10µm à 14µm pour les couches riches en cuivre.

La surface des couches riches en cuivre est formée par des pyramides accompagnées par des bâtons à base hexagonale perpendiculaires à la surface du substrat.

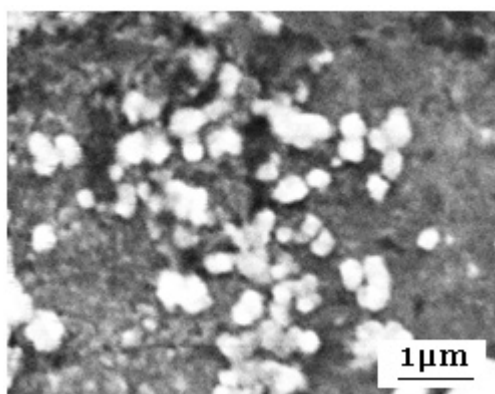
Ainsi le rapport de concentration Cu/In influe considérablement sur la recristallisation des couches élaborées. Cependant, au fur et à mesure que le rapport Cu/In augmente, la recristallisation devient plus uniforme. Ceci est dû à la grande affinité qui existe entre le cuivre et la thio-urée.

L'existence de micro-cristallites de différentes tailles pour chaque valeur du rapport x peut s'expliquer par la présence des inclusions gazeuses et des différentes phases existantes, qui ont été aussi identifiées sur des couches de CuInS_2 préparées par évaporation thermique sous vide, par pulvérisation cathodique réactive, par la technique de déposition chimique, et par pulvérisation pneumatique [37].

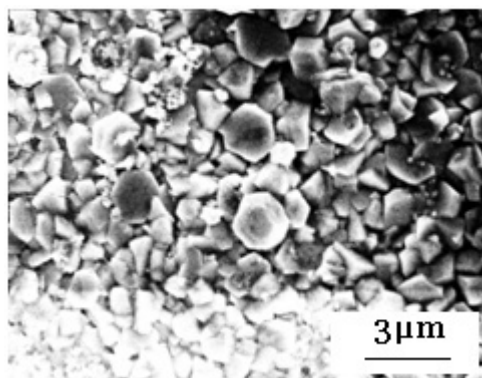
Cette étude nous a permis de montrer l'effet du rapport de concentration Cu/In sur les caractéristiques morphologiques des couches minces élaborées par la technique de spray pyrolyse.

L'effet du rapport x sur la morphologie des couches élaborées, est Présenté par les figures MEB suivantes :

a) Cu/In=1



b) Cu/In=1,2



c) Cu/In=1,5

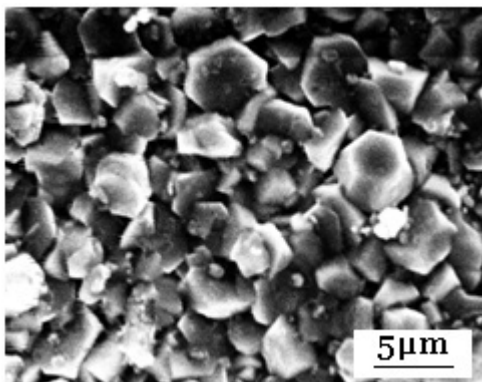


Figure VII-5: Images de MEB de la surface des couches minces pour divers rapport x.

VII-1.4 Caractérisation Optique :

VII-1.4.1 Le coefficient d'absorption α :

Les graphes au-dessous montrent la variation de coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie de photons $h\nu$ pour les couches minces élaborées avec des rapports de $x = \frac{[Cu]}{[In]}$ varie entre 1 et 1,5. Le coefficient d'absorption (α) a été évalué à partir des mesures de transmission optique (T), et de l'épaisseur (d) des couches minces en utilisant la formule suivante :

$$\alpha = -\frac{\ln T}{d} \quad (IV -19)$$

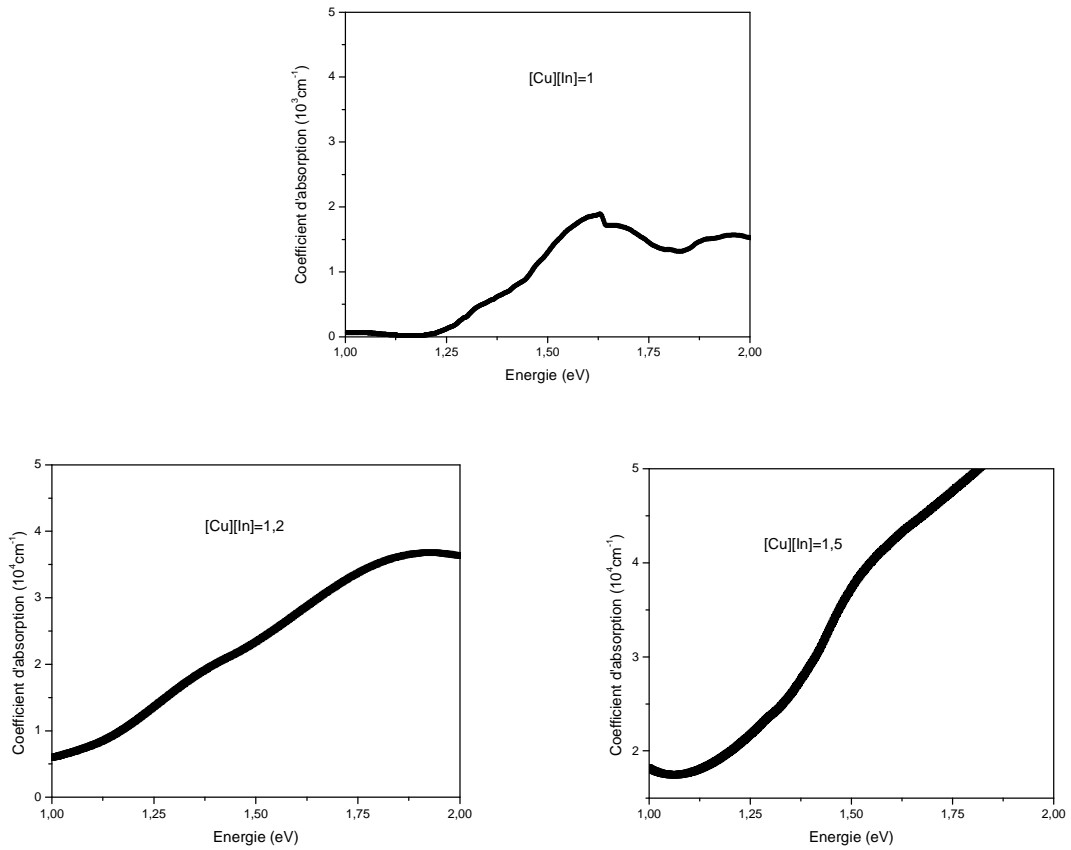


Figure VII-6: variation du coefficient d'absorption des couches élaborées en fonction de l'énergie de photon.

Pour le domaine d'énergie de photons utilisé (1-2eV), les valeurs de α sont supérieures à 10^4 cm^{-1} . Ce coefficient d'absorption relativement élevé est très important, car il offre aux couches minces une très bonne absorbance pour des épaisseurs proches de $1 \mu\text{m}$ qui peut rigoureusement affecter le rendement de conversion solaire. Mais il reste autour de 10^3 cm^{-1} pour le rapport de concentration $x = \frac{[\text{Cu}]}{[\text{In}]} = 1$ du a une surface moins rugueuse.

VII-1.4.2 Le gap optique E_g

Pour les matériaux semi conducteurs à gap direct le coefficient d'absorption (α) est lié à l'énergie de gap E_g selon l'équation :

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \quad (IV-20)$$

Avec A est une constante et h c'est la constante de Planck .la valeur du gap optique E_g est obtenue a partir du graphe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ L'intersection de la tangente à la courbe $(\alpha h\nu)^2$ dans sa partie linéaire avec l'axe des abscisses $h\nu$ donne la valeur du gap optique E_g .

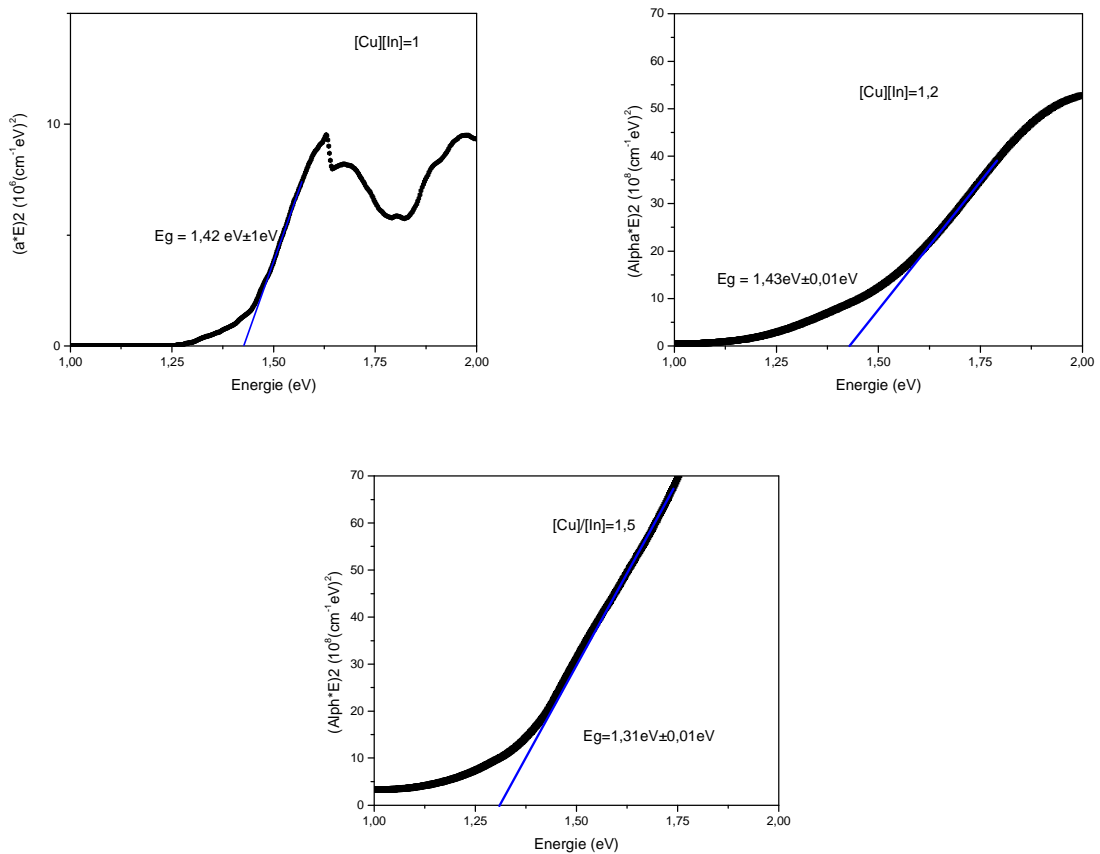


Figure VII-7: la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de photon.

Tableau VII-6: le coefficient d'absorption et l'énergie de gap des couches élaborées.

Rapport de concentration [Cu]/[In]	1,0	1,2	1,5
Coefficient d'absorption α (cm^{-1})	$>10^3$	$>10^4$	$>10^4$
Energie de gap E_g (eV)	1,42	1,43	1,31

Le tableau présenté, montre bien que pour le rapport de concentration égal à 1 le coefficient d'absorption est relativement faible (10^3cm^{-1}), et loin de la valeur théorique de CuInS_2 (10^5cm^{-1}), mais il augmente avec l'augmentation du rapport de concentration x ,

Le coefficient d'absorption (α) obtenu correspond alors à un milieu effectif formé par du CuInS_2 et de ces perturbations et non du composé seul

Ce léger écart peut être attribué aux inhomogénéités que présentent ces couches. En effet, lors de dépôt un certain nombre de défauts tels que les inclusions et les phases secondaires de caractéristiques différentes de celles du CuInS_2 peuvent apparaître dans la couche avec une densité différente pour chaque écart à la stœchiométrie, et affectent en particulier sa structure [36].

Ainsi que les énergies de gap, sont dans la gamme théorique pour les rendements optimum entre 1.1, et 1.5eV (voir chapitre I), mais toujours inférieurs à 1.5eV qui caractérise le CuInS_2 monocristallin, Son amélioration nécessite encore une optimisation des conditions expérimentales de fabrication des couches par cette méthode.

Conclusion :

Dans Cette étude nous avons procédé à la méthode de Spray Pyrolyse pour l'élaboration des couches minces de disulfure de cuivre et d'indium qui est basée sur la décomposition thermique des précurseurs présent dans la solution initiale a pulvérisée.

Nous avons élaboré des films de CuInS_2 de type p et n suivant le rapport de concentration $y=2[\text{S}]/([\text{Cu}]+3[\text{In}])$ dans la solution initiale, les couches ont des surfaces rugueuses relativement homogènes, la cristallisation des couches dépend fortement au rapport de concentration $x=[\text{Cu}]/[\text{In}]$ dans la solution initiale.

L'analyse des rayons x montre que les couches élaborées ont une structure chalcopyrite avec une orientation principale suivant la direction 112.

Les couches minces présentent des grands coefficients d'absorption de l'ordre de 10^4 cm^{-1} . ainsi que les gaps optique qui sont autour de 1,31, et 1,43ev. Optimum pour la conversion photovoltaïque.

Conclusion

"La raison se prononce dans un sens, l'événement solutionne dans l'autre, et l'homme continue gravement à tirer des conclusions et à émettre des pronostics ".

Georges Courteline ; La Philosophie de Georges Courteline

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons concentré notre attention sur l'élément de base qui entre dans la fabrication des cellules solaires en couches minces à base de CIS, cet élément qui constitue la couche active au niveau de laquelle la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique aura lieu.

Nous avons donc adopté la technique de spray pyrolyse pour l'élaboration des couches minces de disulfure de cuivre et d'indium CuInS_2 . Nos couches minces ont été obtenues sur des substrats de verre (Corning glass), de $7,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$, en pulvérisant la solution initiale des précurseurs.

Les caractérisations des couches élaborées, montrent que la variation de la composition chimique dans la solution initiale, change également les propriétés électriques, morphologiques, structurales, et optiques des couches minces élaborées.

L'analyse par les rayons X montre que les couches élaborées ont une structure chalcopyrite avec une orientation principale suivant la direction 112. avec la présence de diverses phases secondaires.

Les caractérisations électriques par la technique de la pointe chaude montre que le rapport $y = 2[\text{S}] / ([\text{Cu}] + 3[\text{In}]) > 1$ confère au matériau un type « p » tandis que pour $y = 2[\text{S}] / [\text{Cu}] / 3[\text{In}] < 1$ les films sont de type « n ».

La caractérisation morphologique par le MEB montre que les couches sont rugueuses, et que le recuit thermique a pour effet l'amélioration de la cristallisation des couches. avec l'augmentation du rapport de concentration $x = [\text{Cu}] / [\text{In}]$.

Les caractérisations optiques montrent que les couches élaborées sont caractérisées par un grand coefficient d'absorption supérieur à 10^4 cm^{-1}

En perspectives, d'autres axes de recherches restent à explorer tels que l'étude de la concentration de la solution initiale, l'effet du solvant, et de la température de dépôt sur les propriétés des couches, ainsi que la réalisation de la cellule solaire à base de CIS.

References

- [1]: A. Goetzberger, j. luther and g. willeke, proc. 12th int'l pvsec con.t.2007, p7.
- [2] : Z. Abada. *etude des cellules photovoltaïques à base de gainp et gaas à haut rendement*. mémoire de magister en électronique. université de constantine (2000).
- [3] : Henry Mathieu. *physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*, masson, (1987).
- [4] : Jacobo Álvarez García, *Characterisation of CuInS₂ films for solar cell applications by Raman Spectroscopy*, these de doctorat, université de bercelon, 2002.
- [5]: S.M.SZE. physics of semiconductor devices. john wiley and sons (1981).
- [6]: J. U. rühle, sulfurcell solartechnik gmbh, berlin, germany n. meyer manufacturing of cis thin film solar modules using large-area glass deposition technologies.
- [7] : Sébastien quoazola, Epitaxie en Phase Vapeur de silicium sur silicium mesoporeux pour report sur substrats économiques et application photovoltaïque bas coût, thèse de doctorat, 2003 p16.
- [8] : Hamid Abdelwahab. *Élaboration et caractérisation des couches minces absorbantes à base de CuInSe₂ par évaporation flash pour les applications photovoltaïques*. Thèse de magistère 2006.
- [9] : Eveline Rudigier. *Phase transformations and crystalline quality of CuInS₂ thin films*, these de doctorat. p27.2004
- [10] : I.Konovalov. *Material requirements for CIS solar cells. Thin Solid Films* .article 451 – 452 (2004).
- [11]: J. L. Shay and J. H. Wernik, *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications*. Oxford: Pergamon Press, 1975.
- [12]: S. Wagner, J. L. Shay, B. Tell, and H. M. Kasper, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 22, p. 351, 1973.
- [13]: J. E. Jaffe and A. Zunger, *Theory of the band gap anatomy in ABC₂ chalcopyrite semiconducteurs*, *Phy.Rev.* 1984.

- [14]: S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, vol. 59, p. 5415, 1973.
- [15]: H. W. Spiess, U. Haeberlen, G. Brandt, A. Räuber, and J. Scheider, *Phys. Stat. Sol. (b)*, vol.62, p. 183, 1974.
- [16]: J. J. M. Binsma, L. J. Giling, and J. Bloem, *J. Cryst. Growth*, vol. 50, p. 429, 1980.
- [17]: S. H. Wei, L. G. Ferreira, and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, vol. 45, p. 2533, 1992.
- [18]: S. Kono and M. Okusawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 37, p. 1301, 1974.
- [19]: B. Tell, and H. M. Kasper, *Electrical properties, optical properties and band structure of CuGaS₂ and CuInS₂*, *Appl. Phys.* 1971..
- [20]: L. L. Kazmerski and C. C. Shieh, *Thin Solid Films*, vol. 41, p. 35, 1977.
- [21] D. C. Look and J. C. Manthuruthil, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 37, p. 173, 1976.
- [22]: Y. L. Wu, H. Y. Lin, C. Y. Sun, M. H. Yang, and H. L. Hwang, *Thin Solid Films*, vol. 168,p. 113, 1989.
- [23]: A. Rockett and R. W. Birkmire, *polycrystalline thin film solar cells*, *J. Appl. Phys.*, 1991.
- [24]: Yunbin He, *CuInS₂ Thin Films for Photovoltaic: RF Reactive sputter Deposition and Characterization*, these de doctorat.Mai 2003.
- [25]: Yasmin. Caglar; *Effect of Al and Sn dopants on the structural and optical properties of ZnO thin films*; Sciences Direct; Spectrochimica Acta part A67 (2007) 1113-1119.
- [26]: B. Van Zeghbroeck; *Principle of Semiconductor Devices*; 1997.
- [27]: A. Bar-Lev, G. Golan, *Semiconductors*, the Open University of Israel, Tel-Aviv, Israel, 1996 (Hebrew).
- [28]: G. Golan; *Hot-Probe method for evaluation of impurities concentration in semiconductors*; Holon Academic Institute of Technology, Israel ; *Microelectronics Journal* 37 (2006) 910–915.
- [29]: Hamid. Abdelwahab ; *Élaboration et caractérisation des couches minces absorbantes a base de CuInS₂ par évaporation flash pour les applications photovoltaïques* ; Thèse de magistère.

- [30]: Petra Bombicz, Ilpo Mutikainen, Malle Krunk, Tuula Leskela, Janos Madarasz, Lauri Niinisto, *Synthesis, vibrational spectra and X-ray structures of copper (I) thiourea complexes*, *Inorganica chimica Acta* 357 (2004) 513-525.
- [31] : Van Loon, C.J.J, Office européen des brevets, EP1684362A2, juillet 2006.
- [32]: Sidelhadj Mohamed read, *Analyse du comportement électrique d'une jonction photovoltaïque de type Schottky Si/SiO₂/SnO₂*.thèse de magister, 2006.USTO.MB.
- [33] : N. Kamoun, S belgasem, M amlouk, R Bennaceur, K Abdelmoula, et A.Belhadj Amara. *Caractérisations structurale et morphologique es couches minces de CuInS₂ et d'In-S « airless spray »* ; *Phvs, III France* 4(1994) 473-49149
- [34] : I. Oja, M.Nanu,A. Katerski, M. krunk , Crystal quality studies of CuInS₂ films prepared bay spray pyrolysis, *Thin Solid Film*,82-86,2005.
- [35] : C,Chefi, F, Hila, M,Gillet. *Croissance des cristallites d'or sur un support d'alumine : Morphologie et contraintes interfaciales*. *Microsc.Microanal.Microstruct.* 2(1991)483-492.1991.
- [36]: N.Guezmir,J.Querfelli,S.Belgasem, *Optical properties of sprayed CuInS₂ thin layers*, *Materials chemistry and physics*,(2006)116-123.
- [37]: R. Gay, M. Dietrich, C. Fredric, C. Jensen, K. Knapp, D. Tarrant, and D. Willett, *in Efficiency and process improvements in CuInSe₂ based modules*, Amsterdam, (H.S. Stephens & Associates), p. 935. 1994.

Résumé :

Ce travail a été effectué au sein de laboratoire de Génie physique Equipe C2MO Conception et Modélisation des Matériaux pour l'Optoélectronique.

L'étude porte sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces de disulfure de cuivre et d'indium CuInS_2 obtenues par la technique de décomposition thermique réactive ou (Spray Pyrolyse).

En Premier lieu nous discutons le processus chimiques et les diverses réactions chimiques qui conduisent à la formation de dépôt, le processus de croissance des couches par cette technique a été présenté aussi.

Nous avons élaboré des couches de type **P** et **n** suivant les conditions de dépôt, Les couches obtenues sont caractérisées par plusieurs techniques telles que la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), pour l'analyse de la morphologie des couches élaborées, et enfin L'étude optique qui nos a permis de déterminer le coefficient d'absorption et le gap optique.

L'analyse par les Rayons X montre que les couches élaborées ont une structure chalcopyrite avec une orientation principale suivant la direction 112.avec la présence de diverses phases secondaires.

Nous avons étudié aussi l'effet de la variation du rapport de concentration $x = [\text{Cu}]/[\text{In}]$ dans la solution initiale, sur les propriétés des couches élaborées de type p.

Mot clés : CIS, cellule solaire, MEB, couche mince, Spray Pyrolyse, XRD.