

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère De L'enseignement Supérieur
Et De La Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar-El-Oued
Faculté Des Sciences exactes
Département : Sciences de la matière
Filière : Physique

N° d'ordre :
N° de série :

MEMOIRE

Présentée Pour l'obtention du Diplôme de Master en Physique Appliquée

Rayonnement et Energie

Par : ZOHRA BRAHMI

MEMOIRE

**Elaboration et caractérisation des couches minces
CIS déposé par la technique électrodéposition**

Soutenu le : 25/ 05 / 2016

Devant le jury composé de :

Président:	REHOUMA FERHAT	Pr	Université d'El-Oued
Examineur:	AYADI MERIEM	MAA	Université d'El-Oued
Rapporteur:	GAHTAR ABD ELOUAHAB	MAA	Université d'El-Oued

Année Universitaire : 2015/2016

Remerciement

Ce travail a été réalisé au laboratoire de la valorisation et la technologie des ressources saharienne (VTRS) de l'université d'El-Oued.

Mes remerciements vont en premier lieu à Allah le tout Puissant qui m'a donné la volonté, la santé et la patience durant toutes ces longues années universitaires.

*Je tiens en premier lieu à remercier Monsieur **A. Gahtar**, maître assistant classe A à l'Université d'El-Oued, qui a encadré ce mémoire.*

*J'adresse mes sincères remerciements à monsieur **Ferhat Rehouma**, professeur à l'Université d'El-Oued de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.*

*Je remercie M^{elle}, **Ayadi Meriem**, maître assistant classe A à l'Université d'El-Oued, de m'avoir fait l'honneur en acceptant d'examiner mon travail.*

*J'exprime ma profonde gratitude à M^{elle} **F.Z. Souici** pour l'assistance, les explications et les conseils au cours de ce travail et je vous souhaite un bon succès dans son doctorat.*

*Je n'oublier pas de remercier le directeur du laboratoire VTRS **Tliba Ali**, pour son soutien et la confiance qu'il a manifesté durant ce travail.*

*Mes remerciements vont également à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire en particulier: **Layla Seghni, N. Louïd** et tous mes camarades de master.*

Enfin, à toute ma famille, petits et grands, pour leur support, leur présence ainsi que leur soutien.

Sommaire

<i>Introduction générale.....</i>	<i>1</i>
--	-----------------

Chapitre I : Généralités sur les couches minces

I.1. Notion de couche mince.....	3
I.2. Domaines d'applications des couches minces.....	4
I.3. Principe de dépôt de couche mince.....	4
I.3.1. Nucléation.....	5
I.3.2. Coalescence.....	5
I.3.3. Croissance.....	6
I.4. Mécanisme de formation d'une couche mince	7
I.5. Structure de matière.....	8
I.5.1. Matériaux cristallins.....	8
I.5.2. Matériaux amorphes.....	9
I.6. Bande d'énergie	9
I.6.1. Semi-conducteurs	10
I.6.1.1. Classification des semi conducteurs.....	10
I.6.1.1.1. Semi conducteur intrinsèque.....	10
I.6.1.1.2. Semi conducteur dopé.....	11
I.6.1.2. Gap direct et indirect.....	12

Chapitre II : Le matériau absorbeur CuInSe₂

II.1. Propriétés Structurales du CuInSe ₂	13
II.1.1. Structure sphalérite (zinc -blende)	13
II.1.2. Structure chalcopyrite du CuInSe ₂	14
II.2 Propriétés optiques du CuInSe ₂	15
II.3. Défauts dans le CuInSe ₂	17
II.3.1. Défauts ponctuels	17
II.3.2. Formation de défauts chimiques dans le CuInSe ₂	18
II.4. Propriétés électriques des matériaux ternaires CuInSe ₂	20
II.5. Avantages du CuInSe ₂ sous sa structure chalcopyrite.....	21

Chapitre III : Élaboration des couches minces CuInSe₂ par électrodéposition

III.1. Electrodeposition	22
III.2. Anode et cathode métalliques.....	22
III.3. Principe de l'électrodéposition et loi de Faraday:.....	23
III.3.1. Principe de l'électrodéposition.....	23
III.3.2. Relation de faraday.....	24
III.4. Interface électrode-électrolyte	24
III.4.1. Relation de Nernst	24
III.5. Etapes d'une réaction électrochimique.....	25
III.6. Technique électrochimique de réalisation des dépôts.....	26
III.6.1. Voltampérométrie cyclique.....	26
III.6.2. Coulométrie	27
III.6.3. Chronoampérométrie.....	28
III.7. Produits et dispositif utilisé	29
III.7.1. Le bain d'électrolyse.....	29
III.7.2. Les électrodes	30
III.7.3. Nettoyage des substrats.....	30
III.7.4. Cellule électrochimique.....	31
III.7.5. Appareillage et montage électrochimique	31

Chapitre IV : Caractérisation des couches minces CuInSe₂

IV.1. Méthodes d'analyse des couches minces élaborées	33
IV.1.1. Etudes Structurales.....	33
IV.1.1.1. Spectroscopie infrarouge par transformation de fourier.....	33
IV.1.1.2. Spectre Infrarouge des couches minces CuInSe ₂	34
IV.1.2. Etudes optiques	35
IV.1.2.1. Spectroscopie UV-Visible	36
IV.1.2.1.1. Spectres de transmittance des couches minces de CuInSe ₂	37
IV.2.1.1.2. Détermination du coefficient d'absorption	38
➤ Calcul de l'épaisseur	39
VI.1.2.1.3. Détermination de la largeur de la bande interdite des couches CIS	41
<u>Conclusion générale et perspectives</u>	43

Annexe : Propriétés des éléments de base

1. Oxyde d'Indium-Etain (ITO).....	45
1.1 Définition.....	45
1.2 Propriétés physiques.....	45
2. L'Indium.....	45
2.1. Définition.....	45
2.2. Propriétés physiques.....	46
2.3. Propriétés thermiques.....	46
2.4. Énergie d'ionisation.....	46
2.5. Chlorure d'Indium.....	46
2.5.1. Fabrication.....	46
2.5.2. Utilisation.....	46
3. Le Cuivre.....	46
3.1. Définition.....	46
3.2. Propriétés physiques.....	47
3.3. Propriétés thermiques.....	47
3.4. Énergie d'ionisation.....	47
3.5. Le Chlorure Cuivrique.....	47
4. Le Sélénium.....	47
4.1 Définition.....	47
4.2. Propriétés physiques.....	47
4.3 Propriétés thermiques.....	48
4.4. Énergie d'ionisation.....	48
4.5. L'Oxyde de Sélénium.....	48
<u>Références</u>	49

Index des tableaux et des figures

Figures

Chapitre I : Généralités sur les couches minces

Figure I.1 : Schéma de la nucléation des couches minces, (a) l'arrivée de l'atome sur un substrat. (b) La morphologie de substrat.....	5
Figure I.2 : Schéma qui représente la coalescence	6
Figure I.3 : Croissance des couches minces (a) l'étape après coalescence (b) la croissance ...	6
Figure I.4 : Trois modes de croissance d'une couche mince	7
Figure I.5 : Schéma illustre la différence entre SiO ₂ cristalline et amorphe	9
Figure I.6 : Structure de bande schématique d'un semi-conducteur direct et indirect.....	12
Figure I.7 : Structures de bandes du Silicium, du Germanium du phosphore de Gallium et de l'Arséniure de Gallium dans les directions de haute symétrie.....	12

Chapitre II : Le matériau absorbeur CuInSe₂

Figure II.1 : Structure cristallographiques du CuInSe ₂ . (a) Sphalérite ; (b) Chalcopyrite	13
Figure II.2 : (a) Structure de la maille élémentaire du zinc-blende (ZnS), (b) Structure de la maille élémentaire de la chalcopyrite du CuInSe ₂	14
Figure II.3 : Coefficient d'absorption des matériaux CuInSe ₂ , CdTe, GaAs, a-Si : H, mono-Si et CdS.....	16

Chapitre III : Elaboration des couches minces CIS par électrodéposition

Figure III.1 : Réactions d'oxydation et de réduction.....	23
Figure III.2 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique caractéristiques.....	26
Figure III.3 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.....	29
Figure III.4 : Schéma de la technique de l'électrochimie.....	31

Chapitre IV : Caractérisation des couches minces CuInSe₂

Figure IV.1 : Schéma spectroscopie à transformée de Fourier.....	34
Figure IV.3 : Photographie du spectrophotomètre UV-Visible.....	36
Figure IV.4 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.....	37
Figure IV.5 : Spectres de transmittance des couches minces CIS/ITO	37
Figure IV.6 : Variation de quantité de courant en fonction du temps	39
Figure IV.7 : Variation de l'épaisseur des couches CIS en fonction de la tension.....	39
Figure IV.8 : Variation du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie $h\nu$	40
Figure IV.7 : Variation $(\alpha h\nu)^2$ des couches CIS/ITO en fonction de l'énergie $h\nu$	41
Figure IV.8 : Variation du gap optique des couches CIS/ITO en fonction de la tension	42

Tableaux

Chapitre I : Généralités sur les couches minces

Tableau I.1 : Exemples des matériaux en fonction de l'élément qui les constituent.....	10
---	----

Chapitre II : Le matériau absorbeur CuInSe₂

Tableau II.1 : Energie des défauts intrinsèques dans CuInSe ₂ d'après Neumann	19
Tableau II.2 : Différents types de conduction du CuInSe ₂	20

A decorative horizontal border with a scroll-like appearance, featuring a vertical line on the left and right sides that curve inward at the top and bottom, creating a frame for the text.

Introduction générale

Introduction générale

Au cours du vingtième siècle, l'évolution des activités humaines a entraîné une forte augmentation de la consommation d'énergie à cause de la croissance de la population mondiale et de l'explosion du développement industriel. Pour le moment, la production en énergie est essentiellement basée sur les combustibles fossiles (le pétrole, le charbon, le gaz naturel) qui sont non renouvelables et ils peuvent engendrer plusieurs problèmes d'environnement comme la pollution et la production des gaz qui à provoque effet de serre, ce problème a forcé l'humanité à rechercher une autre source énergétique. Ces recherches poussées ont été entreprises pour trouver la solution la plus prometteuse pour la future énergétique de l'humanité, c'est l'énergie solaire. Aujourd'hui l'énergie solaire est l'un des sources qui satisfait les besoins énergétique du monde. Cette énergie a l'avantage d'être une source renouvelable, propre et relativement efficace avec 169440TWh par an [1].

Les chercheurs ont développé deux techniques pour utiliser l'énergie solaires : la production de l'électricité ; et le solaire thermique qui a utilisé les rayonnements lumineux pour chauffer un liquide ou un gaz à partir des turbines. La première méthode qui transforme directement l'énergie solaire en électricité : qui s'appelle l'effet photovoltaïques, qu'il à été découvert par le Français El mande Becquerel en 1839 qui mit en évidence l'effet électrique produit sous l'influence de la lumière [2].

Plusieurs types de semiconducteurs binaire et ternaire peuvent être proposés sous la forme des couches minces. Parmi ces types on trouve les semiconducteurs ternaires le diséléniure de cuivre et Indium CuInSe_2 , noté CIS, sous sa forme chalcopyrite qui sont les plus promoteurs pour la fabrication des cellules solaires en couches minces. Le premier travail fondamental sur la croissance et la caractérisation structurale des composés chalcopyrites a été publié par Hahn et Al, en 1953. Les cellules solaires à base de ce matériau atteint un rendement très élevés 19.9 % [3], elles sont caractérisées par son gap direct de 1.04 eV, et atteignent d'une épaisseur de (1-2 μm) et son coefficient d'absorption très élevé dans le domaine visible et infrarouge, et elles sont très stables et leur durée de vie est très élevée [4]. Les propriétés de ce semiconducteur sont fonctionnées par sa technique d'élaboration et de plusieurs paramètres expérimentaux.

Plusieurs chercheurs utilisent la technique électrodéposition pour élaborer des couches minces CuInSe_2 en servant d'un système à trois électrodes. Une électrode de travail, une contre électrode (auxiliaire) en platine et une électrode de référence au calomel saturés (ECS) pour mesurer la tension cathodique qu'il a placée dans un capillaire contenant l'électrolyte.

Ce choix à été dicté généralement par la nécessité de fabriquer des couches minces. Parmi les autres techniques, Celle-ci présente les avantages suivants :

- La possibilité de déposition des couches sur le substrat de grande surface, sa simplicité de ses équipements, le dépôt des couches à des températures considérablement inférieure vis-à-vis d'autres techniques, une technique non coûteuse. Elle peut être faite par une électrolyse à partir d'un électrolyte contenant les sels d'éléments constituant le composé à synthétiser. L'autre avantage est qu'elle peut être pilotée par un ordinateur rendant le contrôle du temps de dépôt et du potentiel appliqué plus facile. L'électrodéposition permet aussi de dépôt en phase liquide des matériaux (métaux, des semi conducteurs, et aussi couches minces d'oxydes conducteurs).

L'objectif de la présentation de mémoire est d'élaborer et caractériser les couches minces CuInSe_2 par la voie électrodéposition.

Ce travail est organisé comme suit :

1. Dans le 1^{er} chapitre sont présentées certaines propriétés fondamentales relatives à la structure des métaux, alliages métalliques ainsi que des généralités sur les couches minces.
2. Le deuxième chapitre est consacré pour le matériau absorbeur CuInSe_2 .
3. Le troisième chapitre réservé à la méthode de fabrication des couches minces CuInSe_2 par la technique électrodéposition.

Et enfin, dans le dernier chapitre nous présenterons et discuterons les résultats obtenus.

A decorative graphic of a scroll with a black outline and rounded corners. The scroll is partially unrolled, with the top and bottom edges curving upwards. The text is centered within the scroll.

Chapitre I :

Généralités sur les
couches minces

Généralités sur les couches minces

Les technologies basées sur l'exploitation des propriétés spécifiques des couches, dites minces, se sont fortement développées à la fin du 20^{ème} siècle et sont devenues l'une des voies les plus importantes du progrès tant en ce qui concerne la compréhension théorique des propriétés de la matière condensée que la miniaturisation ou le développement de nouveaux capteurs, dont la réalisation ne pourrait se faire sans cette technologie. C'est pour cela que nous allons présenter en premier lieu, quelques notions générales sur les couches minces. Ainsi, nous allons mettre l'accent sur la classification des matériaux en spécifiant le semi-conducteur comme matériau pour la conversion photovoltaïque.

I.1. Notion de couche mince

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques nanomètres "nm" à quelque micromètre " μm " (typiquement l'épaisseur varie entre 10...100nm) [5]. Cette faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi bidimensionnel) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques de ce matériau. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. De ce fait plus l'épaisseur est faible, plus cet effet de bidirectionnalité est prononcé. Inversement, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépasse un certain seuil l'effet de bidirectionnalité devient minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur le quel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un

substrat isolant amorphe tel que le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple [6].

Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères. A partir de cette définition, on comprend qu'il est possible, selon les conditions expérimentales, d'observer de nouvelles phases cristallines stables. Le progrès enregistré dans les techniques de fabrication des couches minces et leur contrôle, a permis de synthétiser des matériaux doués de certaines propriétés physiques nouvelles jamais observées sur les corps massifs habituels.

Beaucoup de recherches sont en train de se développer pour élaborer de nouveaux matériaux en couches minces qui possèdent des propriétés convenables afin de répondre aux besoins de la technologie.

I.2. Domaines d'applications des couches minces

Les couches minces sont une des technologies de l'avenir dans plusieurs domaines surtout en micro et nanoélectronique. Leurs avantages sont entre autres le coût de fabrication moins chers et les possibilités de dépôt sur différents types de substrat (rigide, flexible...).

La mise en œuvre des technologies de la fabrication des couches minces a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons,

1. Couches minces dans les composants et dispositifs électroniques
2. Technologies pour les capteurs
3. Couches pour l'optique
4. Couches pour la protection

I.3. Principe de dépôt de couche mince

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes :

- ❖ La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- ❖ Le transport de ces espèces vers le substrat.

- ❖ La condensation sur le même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction-chimique ou électronique afin de former le dépôt solide, cette dernière étape passe souvent en trois phases, La nucléation, la coalescence puis la croissance [6].

I. 3.1. Nucléation

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique.

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters".

Ces "clusters" appelés également nuclei, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. L'étape de la nucléation est représentée sur la (figure I.1).

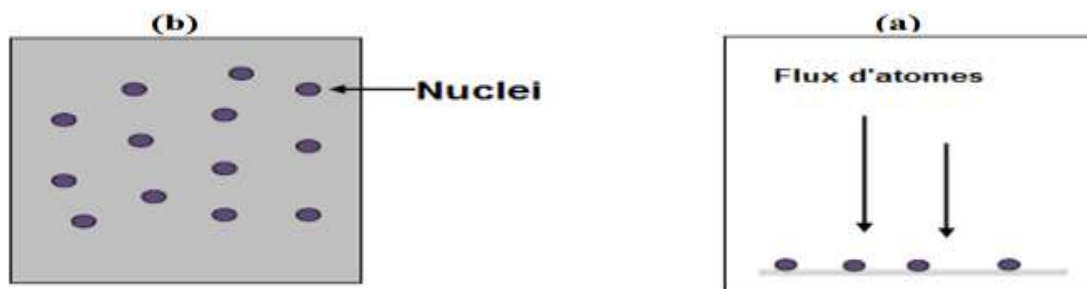


Figure I.1 : Schéma de la nucléation des couches minces, (a) l'arrivée de l'atome sur un substrat. (b) La morphologie de substrat [6].

I.3.2. Coalescence

Les nuclei croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces nuclei aussi appelés îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température du substrat, de la topographie et de la nature chimique des substrats.

Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire. La (figure I.2) représente la phase de la coalescence.

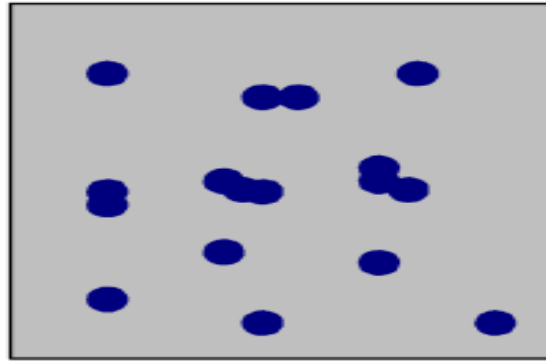


Figure I.2 : Schéma qui représente la coalescence [6].

I.3.3. Croissance

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat.

Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous [6].

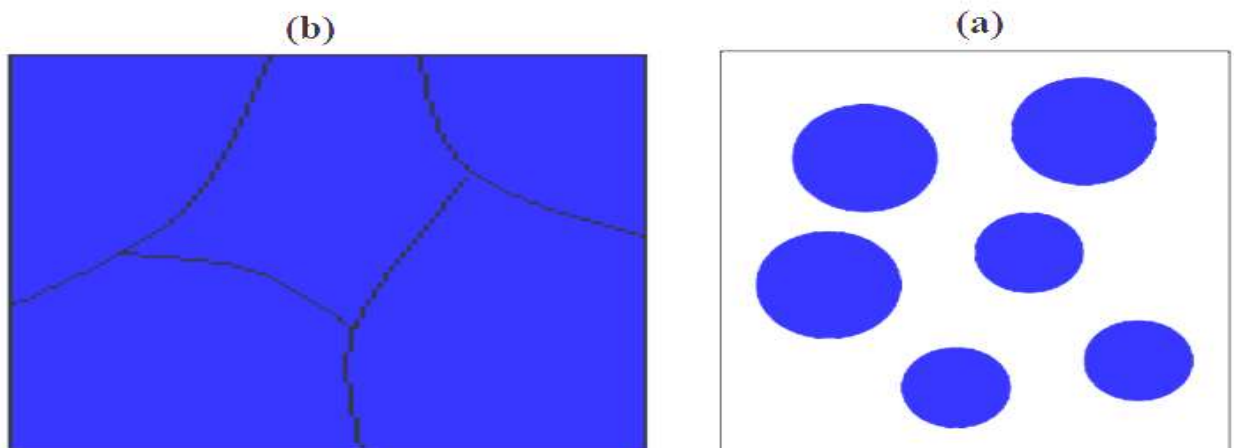


Figure I.3 : Croissance des couches minces (a) l'étape après coalescence (b) la croissance [6].

I.4. Mécanisme de formation d'une couche mince

On peut donc résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'Ilots, puis une formation d'Iles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage de espèces entre ces Iles. Selon les paramètres thermodynamiques des dépôts et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'Ilots peuvent être décrites comme étant [7]:

- Du type Iles (appelé Volmer-Weber).
- Du type couche (appelé Frank-van der Merwe).
- Du type mixte (appelé Stranski-Krastanov).

La figure (I.4), présente les trois types de formation d'une couche mince. En fait, dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'Ilots, puis d'Iles, puis d'une surface continue. Sauf dans les cas de conditions spéciales de dépôts (température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, nature chimique du substrat, caractéristiques du gaz ambiant,...), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci signifie que, lorsque ces Ilots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains et des défauts et dislocations diverses vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique [7].

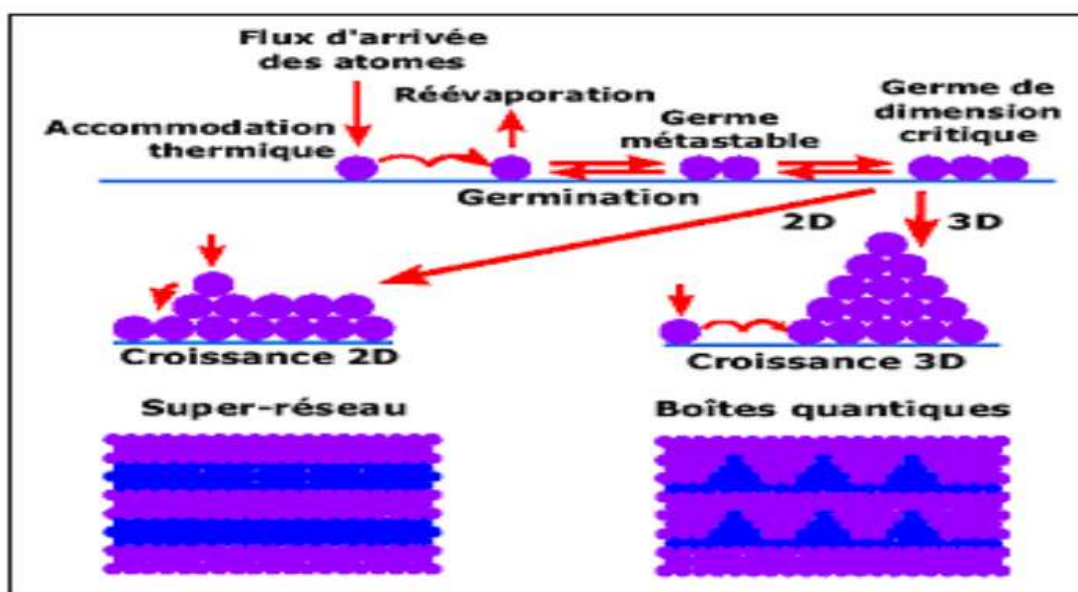


Figure (I.4) : Trois modes de croissance d'une couche mince [7]

Si les grains sont orientés d'une manière aléatoire, les couches seront dites polycristallines. Toutefois, si la dimension des grains est très faible (de l'ordre de 20°A), les couches auront des structures amorphes (non cristallines). Il est à noter que, même si l'orientation des différents îlots est la même sur l'ensemble de la surface du substrat et que ce dernier soit un monocristal, on n'obtiendra pas une couche monocristalline. Dans ce cas, la couche sera formée de grains monocristallins orientés parallèlement les uns par rapport aux autres et reliés par des joints de grains à faible angle. Ces couches sont appelées épitaxiales / monocristallines.

D'autres causes pouvant engendrer des défauts dans les couches minces telles qu'une grande différence entre les paramètres de maille de la couche et ceux du substrat. La présence de contraintes importantes dans la couche.

Après qu'une couche continue se soit formée, la croissance anisotrope s'effectue perpendiculairement à la surface du substrat sous forme de colonnes cylindriques. Le diamètre de ces colonnes est principalement déterminé par la densité initiale de nucléation. Toutefois, s'il se produit des recristallisations pendant la phase de coalescence, la quantité moyenne de grains par unité de surface de la couche sera inférieure à la densité initiale de nucléation. Pour des couches d'épaisseur inférieure à un micron, la dimension perpendiculaire à la surface des grains sera pratiquement égale à l'épaisseur de la couche. Pour des couches plus épaisses, une nucléation se produit à la surface des grains et chaque colonne verticale va croître d'une manière multigranulaire, avec des déviations possibles de la croissance perpendiculaire [8].

I.5. Structure de matière

L'étude de la distribution des atomes, dans les matériaux solide, grâce notamment à la diffraction des rayons X et des neutrons, nombre élevé de résultat, nous nous bornons à indiquer ici ce qui est essentiel à la compréhension. On peut classer les solides en deux catégories:

I.5.1. Matériaux cristallins

Un matériau cristallin est formé d'atomes ou d'ions présentant un arrangement périodique. Lorsque le solide présente un arrangement d'un seul type, on a affaire à monocristal.

Dans le cas contraire, il s'agit d'un poly cristal les cristaux périodique sont la répétition périodique d'un groupement (d'un atome, deux ou plusieurs atomes, un molécule, ou un macromolécule) ce motif est associé a une maille (a , b , c et les angles (α , β , γ)) qui pave l'espace, d'une arrangement spatial appelé réseau [9].

I.5.2. Matériau amorphe

Au contraire, l'arrangement des atomes désordonné que dans liquide, l'ordre à longue distance qu'on trouve dans les cristaux n'existe plus. Il n'y a qu'un ordre à l'échelle de distance interatomique observé par diffraction X. Il s'agit alors à courte distance, d'attient quelque dizaines d'angströms [10].

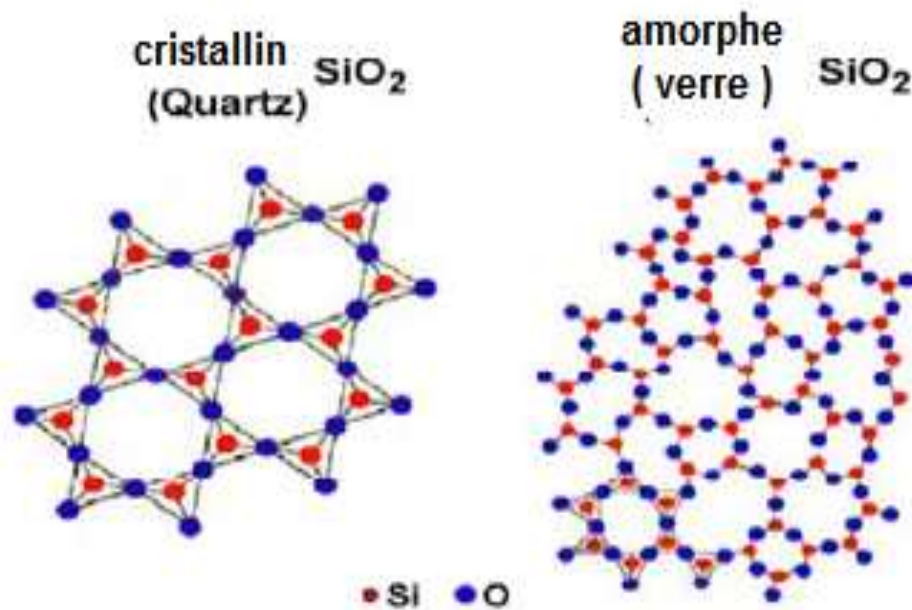


Figure I.5 : Schéma illustre la différence entre SiO₂ cristalline et amorphe [10].

I.6. Bande d'énergie

Si la distance entre les atomes suffisamment petite, la présence des atomes voisins génère un sort d'interférence entre les niveaux permis de chaque atome. Celle en traine une multitude quasi continue d'état autour de chaque niveau permis de l'atome individuel cet ensemble d'état, très proches entre eux, est plutôt considéré alors comme une bande d'énergie permise, avec une densité d'état associée. Les niveaux d'énergie d'ionisation génèrent ainsi deux bandes d'énergies permises particulièrement intéressantes, la bande de valence et la bande de conduction, séparées par une bande dépourvue de niveaux permis, nommée bande interdite du matériau. Sa valeur s'écrit E_g , lorsque la distance interatomique diminue la taille de la bande interdite donc des caractéristiques électriques importantes à chaque matériau. C'est à dire les propriétés électriques des matériaux, elles sont fonction des populations électroniques des différents bandes permises, la conduction électronique résulte du déplacement des électrons à

l'intérieur de chaque bande au 0⁰K la dernière bande pleine est la bande de valence, la première bande vide est la bande de conduction, alors on peut classer la matière en trois types conducteur, isolant, semi conducteur [11].

I.6.1. Semi-conducteur

Un semi-conducteur est un matériau pour lequel il existe une probabilité non nulle pour qu'un électron de la bande de valence passe à la bande de conduction. Il est caractérisé par le largeur de sa bande interdite (appelé "gap"), qui est l'écart d'énergie entre ces bandes (de l'ordre de quelques eV). On peut définir le niveau de Fermi comme le dernier niveau d'énergie occupé par les électrons. Dans un semi-conducteur, il se situe dans la bande interdite. Le Tableau (I-1) donne quelques exemples des matériaux en fonction de l'élément qui les constituent et de la position de ces éléments dans le tableau de Mendeleïev [12].

Tableau I.1 : des exemples des matériaux en fonction de l'élément qui les constituent [12].

	Colonne	Semi conducteur
II-V		Ge, Si
III-V	Binaire	GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSb
	Ternaire	$Al_xGa_{1-x}As$, $GaAs_yP_{1-y}$
	Quaternaire	$Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$
II-VI	Binaire	CdS, HgTe, CdTe, ZnTe, ZnS
	Ternaire	$Cd_xHg_{1-x}Te$

I.6.1.1. Classification des semi conducteurs

I.6.1.1.1. Semi conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur intrinsèque est un matériau pur et ne possède aucun défaut cristallin. La transition des électrons entre la bande de valence et la bande de conduction est rendue possible uniquement par activation thermique. Le niveau de Fermi est situé à égale distance de la bande de valence et de la bande de conduction, c'est-à-dire qu'il y a autant d'électrons dans la bande de conduction, que de trous dans la bande de valence. Ces matériaux peuvent être dopée en semi-conducteur de type P ou de type N.

I.6.1.1.2. Semi conducteur dopé

Pour améliorer la conduction, il est utile, comme nous le verrons plus loin, de "doper" ces matériaux par l'addition des atomes sélectionnés pour choisir le type de conduction (par électron ou par trous) c'est-à-dire semi-conducteur de type "n" ou "p", en quantité d'ailleurs très faible (impuretés), l'introduction de certaines impuretés dans un matériau semi-conducteur permet d'y modifier le nombre de porteurs libres et contrôler la conductivité [9,12].

a)-Dopage de type P

Le dopage de type P est assuré par l'introduction de défauts de type accepteur dans la structure du matériau (lacunes, atomes de valence inférieure aux autres atomes constituant le réseau cristallin...), qui conduit à un excès de trous dans la bande de valence. Les trous sont alors les porteurs majoritaires.

b)-Dopage de type N

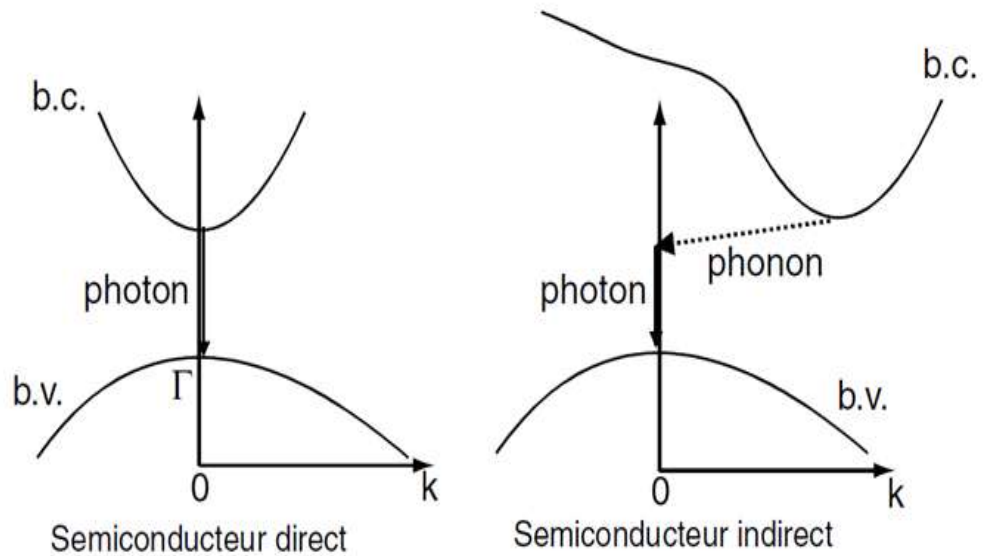
Le dopage type N est assuré par l'introduction de défauts de type donneur dans la structure du matériau (lacune, atomes de valence supérieure aux autres atomes constituant le réseau cristallin...), qui conduit à un excès d'électrons dans la bande de conduction. Les électrons sont alors les porteurs majoritaires.

c)-Semi-conducteur compensé

Les impuretés dopants (ou même profondes) de type différent peuvent se compenser, partiellement ou totalement. Le semi-conducteur aura le type d'impureté dominante. Si on arrive à compenser parfaitement ($N_a = N_d$), on obtient alors un semi-conducteur intrinsèque par compensation [9].

I.6.1.2. Gap direct et indirect

La nature du gap joue un rôle fondamentale dans l'interaction du semi conducteur, que les courbes $E_c, v(k)$ aussi "relation de dispersion" ou E_c est le bas de la BC, E_v le haut de BV et k le vecteur d'onde associé à un électron (quantité de mouvement $P = mv = \hbar k$) font apparaître deux types de semi conducteur [9,13]:



Figure(I.6) : Structure de bande schématisée d'un semi-conducteur direct et indirect [14].

Ceux pour l'instant, que dans SC à gap direct un électron du haut de la BV qui est besoin d'énergie E_g passe dans la BC sans changement de quantité de mouvement $\Delta P = \hbar\Delta k=0$ (les extrema absolus des BC et BV) correspondent à la même valeur de $k(k=0)$ comme GaAs les autres appelés SC à gap indirect que Si, Ge, ont rappelés aussi que lors de toute transition entre niveaux d'énergie, les lois de conservation de l'énergie et quantité de mouvement qu'il associée à un l'énergie de photon qu'il nécessaires dans un SC à gap indirect [13].

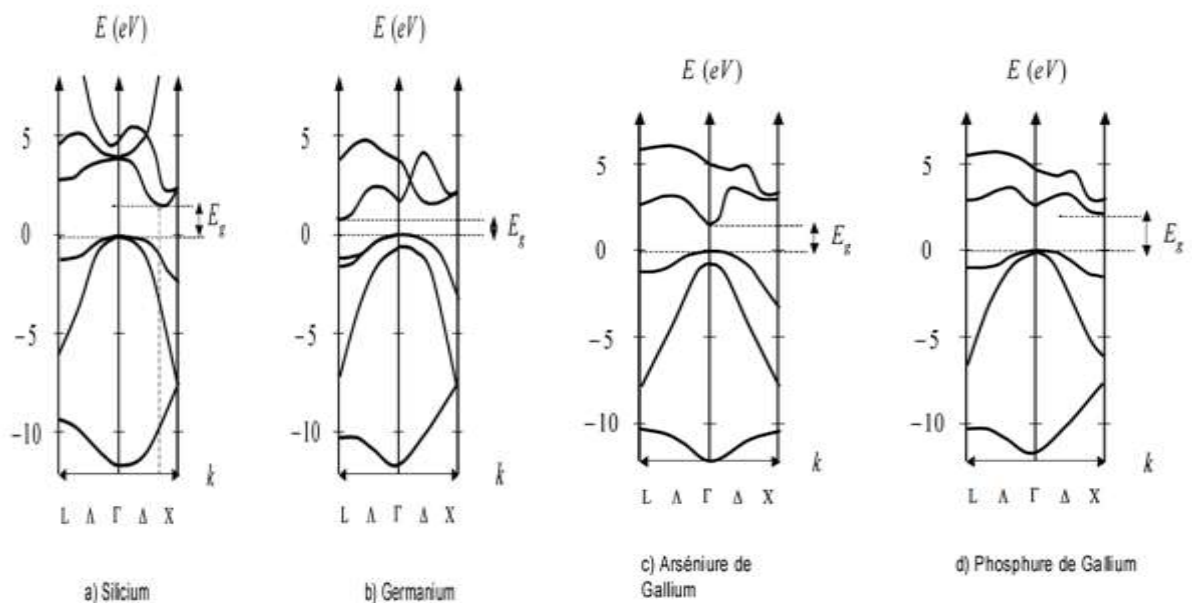
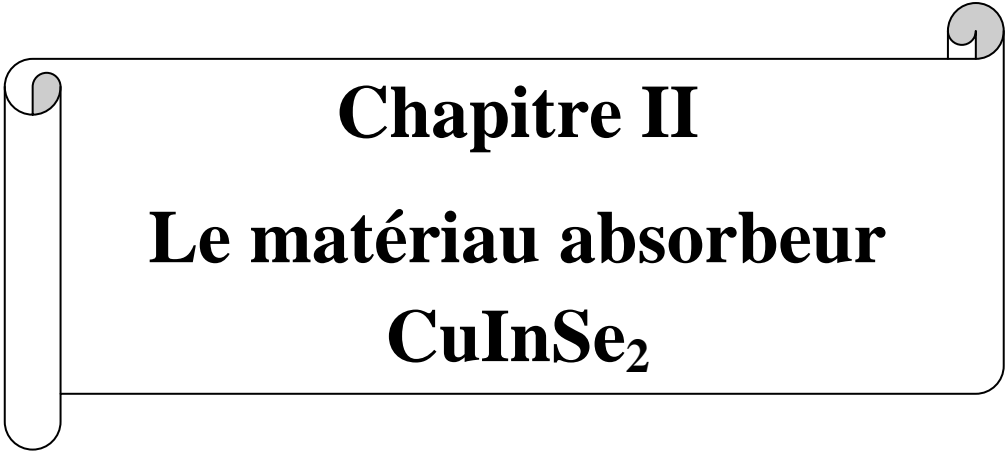


Figure (I.7) : Structures de bandes du Silicium, du Germanium, du phosphore de Gallium et de l'Arséniure de Gallium dans les directions de haute symétrie [13].



Chapitre II
Le matériau absorbeur
CuInSe₂

Le matériau absorbeur CuInSe_2

Au début des années 1970, les premiers articles à propos de la compréhension des composés chalcopyrites ont été réalisés par Wernicke et al. Mais, des études plus récentes s'intéressent beaucoup plus à l'investigation des propriétés des couches minces chalcopyrites, et ceci pour leur grand potentiel en matière d'utilisation photovoltaïque.

Dans ce chapitre, nous présenterons les propriétés fondamentales du matériau CuInSe_2 , à savoir sa structure cristalline, ses propriétés électriques et optiques.

II.1. Propriétés Structurales du CuInSe_2

Le diséléniure de cuivre et d'Indium CuInSe_2 (noté généralement CIS ou CISE) CuInSe_2 est un composé ternaire (I-III-VI₂). Des semi-conducteurs, il se cristallise sous deux formes allotropiques ; à savoir la structure sphalérite et la chalcopyrite [15].

II.1.1. Structure sphalérite (zinc –blende)

La première structure appartient au système cubique à faces centrées, là où les cations (atomes de Cu et In) sont répartis au hasard sur les sites du réseau et les anions (atome de Se) sont aux centres des tétraèdres cationiques et forment un réseau cubique à faces centrée (figure II-1) la maille primitive contient donc deux différents types des atomes, et la structure devient Zinc Blende, comme celui de ZnS.

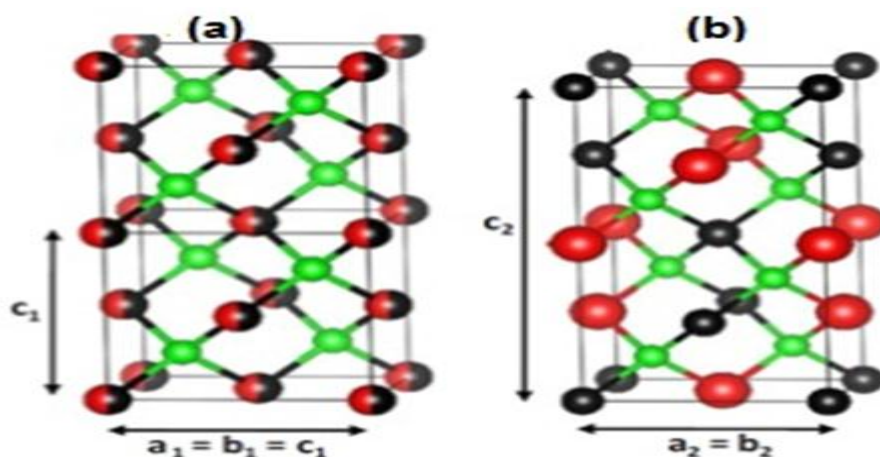


Figure II.1 : Structure cristallographiques du CuInSe_2 . (a) Sphalérite ; (b) Chalcopyrite [15].

II.1.2. Structure chalcopyrite de CuInSe_2

C'est une structure similaire à celle de la structure Zinc blende du composé binaire ZnS , mais avec une substitution ordonnée des atomes de Cu et du In des sites occupés par le Zn dans la structure Zinc blende. La structure appartient au système tétragonal, elle est formée par la superposition suivant l'axe C de deux réseaux cubiques à face centrés, l'un constitué de cation Zn^{+2} , l'autre d'anions S^{-2} , et décalés l'un par rapport l'autre d'un vecteur $(1/4 ; 1/4 ; 1/4)$; dans ce cas chaque atome possède quatre premiers proches voisins disposés dans un tétraèdre régulier liés entre eux par des liaisons de type SP^3 . Leurs symétries sont réduites du fait des ces deux types de cations différents (Cu et In) et qui conduit à une maille élémentaire de huit atomes (deux atomes de cuivre Cu, deux atomes d'indium In et quatre atomes de sélénium Se) par rapport à une maille élémentaire de deux atomes dans la structure zinc blende. Le réseau de Bravais de la structure chalcopyrite est tétragonal centré, par rapport à celui de la structure zinc blende qui est cubique à faces centrées [15].

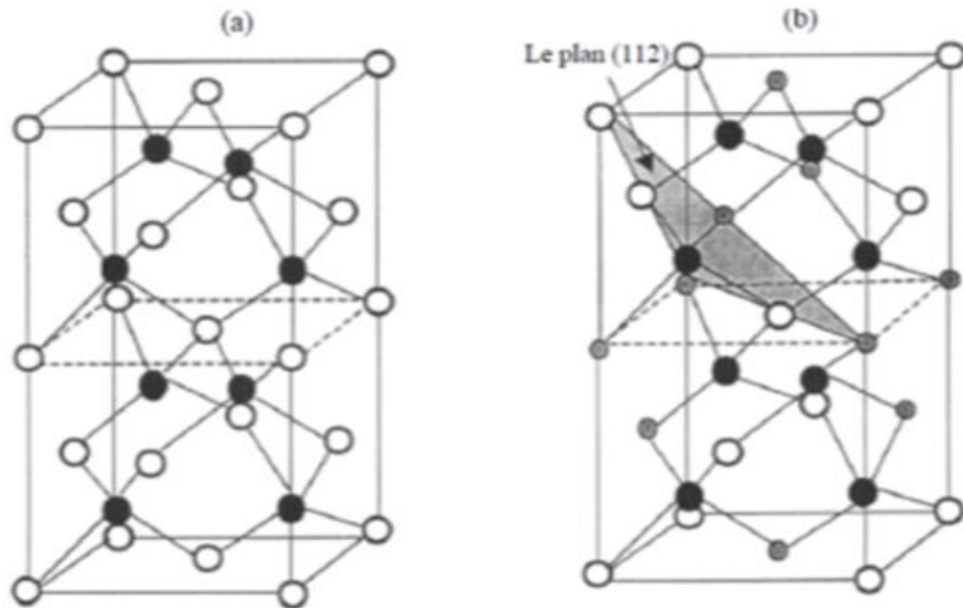


Figure II.2 : (a) Structure de la maille élémentaire du zinc-blende (ZnS), (b) Structure de la maille élémentaire de la chalcopyrite du CuInSe_2 [15].

Dans la structure chalcopyrite de CuInSe_2 , chaque atome de sélénium dans le réseau est le centre d'un tétraèdre avec quatre cations à chaque coin. Contrairement à la structure zinc blende de ZnS , l'atome de sélénium dans le CuInSe_2 dans sa structure chalcopyrite est lié à deux types différents de cations (Cu et In). Par convention les longueurs des liaisons Se-Cu et Se-In pour le CuInSe_2 , la petite liaison arrête nommée a et la longue arrête nommée c ; et pour cette structure ait une symétrie tétragonal idéale, le rapport (c/a) doit être égale à 2.

Et comme les forces de liaisons entre l'atome de Se et de Cu et celles de Se et In sont différentes, la structure tétraédrique devient stressée et de valeur de c subit un changement relative par rapport à la valeur a , cette distorsion peut être estimée par le rapport $(2(c/a))$ les paramètre a et c pour le CuInSe_γ sous sa structure chalcopyrite sont respectivement variés entre 5,596 de 5,784 Å, et entre 10,84 de 11,55 Å, et le rapport de paramètre de maille c/a est légèrement différent de 2 (distorsion tétraédrique) entre 1,96 de 2,009 varié ce qui est dû à des différences d'énergie entre les liaisons Cu-Se et In-Se. Le passage de la structure sphalérite à la chalcopyrite provoque une diminution de symétrie et un changement de volume de la maille [16].

a) Structure Sphalérite δ - CuInSe_2

Les ions Cu^{+2} et In^{3+} sont répartis de façon aléatoire sur les sites cationiques.

b) Structure chalcopyrite α - CuInSe_2

Les ions Cu^{+2} et In^{3+} sont répartis de façon ordonnée dans les sites cationiques. Cet agencement conduit à un doublement du paramètre de maille selon la direction $[0\ 0\ 1]$, et la symétrie de la structure passe de cubique à une quadratique (deux maille de zinc -blende), dans laquelle chaque plans (001) est constitué d'un réseau ordonné de Cu^{+2} et de In^{3+} . La présence de deux cations différent induits une légère déformation de la structure par rapport à la structure ZnS-blende, et le rapport $(\frac{c}{a})$ est donc légèrement différent de 2.

II.2. Propriétés optiques

Dans les cellules solaires en couches minces, les composés CuInSe_2 (CISE) sont utilisées comme étant des matériaux absorbeurs, ayant des qualités optiquement convenables pour un rendement optimum à savoir un grande coefficient d'absorption dans la gamme de domaine visible et du proche infrarouge, Le CuInSe_2 se distingue des autres matériaux photovoltaïques (CdTe, GaAs, CdS etc.) par un coefficient d'absorption très élevé, plus grands que $3.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (Figure II.3). Il possède une bande interdite directe de largeur 1,04 et 1,53 eV à 300 K [17].

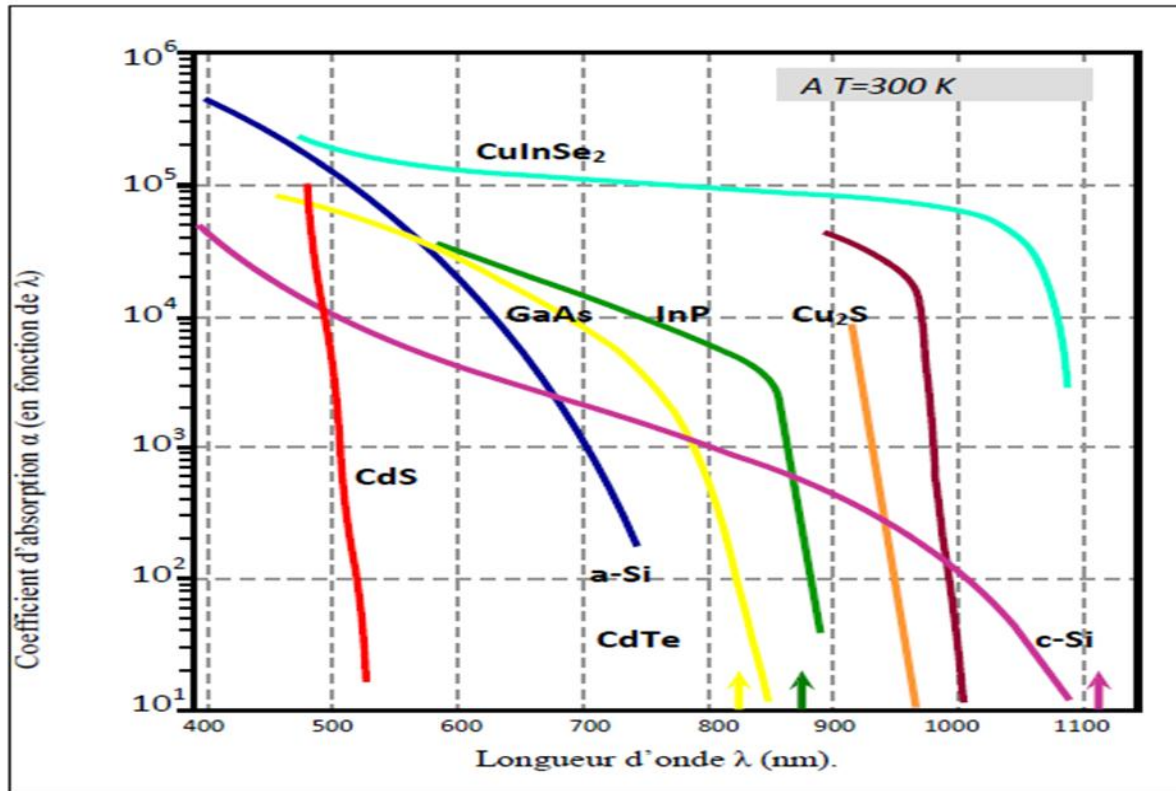


Figure II.3 : Coefficient d’absorption des matériaux CuInSe₂, CdTe, GaAs, a-Si : H, mono-Si et CdS [17].

Ces valeurs des coefficients d’absorption des matériaux CuInSe₂ s’adaptent bien au spectre solaire avec un coefficient d’absorption élevé, ces matériaux sont très attractifs pour des applications dans les dispositifs électroniques et pour les cellules solaires en couches minces. Ainsi, pour fabriquer des cellules à un moindre coût, ce matériau est très intéressant car il requiert une quantité moindre de matière.

Les valeurs des énergies de gap des CuInSe₂ permet d'absorber, respectivement, les photons ayant une longueur d'onde inférieure à 1192 et 1266 nm, ce qui indique que les gammes d'activité de ces ternaires sont situées dans la région optimale du spectre solaire [18]. Ces matériaux ont d’abord été utilisés pour l’élaboration de cellules solaires sous forme de couches minces car leurs spectres d’absorption (bande interdite directe) large permet de couvrir toute la plage du visible et une partie du proche infrarouge [17].

Dans beaucoup d’études, il a été constaté que la relation entre le gap optique E_g et le coefficient d'absorption α pour un semi-conducteur typique est comme suit:

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (1)$$

Avec

A, une constante de proportionnalité qui dépend des densités des états liés à l'absorption de photon.

$h\nu$: Energie des photons ; h est la constante de Planck, ν est la fréquence d'irradiation.

E_g : le gap d'énergie ; n : Indice dont la valeur dépend de la nature des transitions optiques dans le semi-conducteurs.

Pour les transitions directes : $n=1/2$ [19].

Les couches minces chalcopyrites CuIIIIV_2 se caractérisent par d'excellentes propriétés optiques, mais elles dépendent de plus d'un paramètre qui influe sur la valeur de gap tel que :

- Le gap optique du CuInSe_2 est une fonction aussi de la température, plusieurs considérations expérimentales ont été reportées sur la variation de l'énergie de gap avec la température. Les mesures faites dans différentes températures montrent que le gap diminue linéairement avec l'augmentation de la température. Il y a une même dépendance pour leurs analogues binaires qui est décrite par la relation de Varshni:

$$E_g(T) = E_g(0) - \left(\frac{\delta T^2}{T + \beta} \right) \quad (2)$$

Où $E_g(0)$ est le gap à 0 K,

δ et β sont des paramètres respectivement égaux à $3.6 \times 10^4 \text{ eV K}^{-1}$ et 350K.

De plus, est un semi-conducteur avec une bande interdite à transition directe. On peut obtenir un gap optique dans d'une valeur de $E_g = 1.02 \pm 0.02 \text{ eV}$ [3].

II.3. Défauts dans le CuInSe_2

II.3.1. Défauts ponctuels

Le cristal est défini par un empilement périodique d'atomes, pour dire qu'il a une composition idéale. Les atomes sont rangés aux nœuds d'un réseau périodique, le résultat donc est un ensemble ordonné de noyaux et d'électrons liés entre eux par des forces coulombiennes. Loin du cas idéal tout écart à la périodicité d'un réseau ou à la structure d'un cristal est un défaut. Beaucoup des propriétés électriques, optiques, thermiques et mécaniques des matériaux sont en générale contrôlées par les défauts. La caractérisation de ces défauts est donc très utile pour la définition du type du matériau, l'identification de telles imperfections est difficile à cause de l'existence d'un grand nombre de défauts dans ces composés ternaires, tel que.

II.3.1.1. Lacunes (défaut de Schottky)

Le plus simple défaut, c'est un site vacant crée lors du déplacement d'un atome ou d'un ion laissant un vide, la probabilité pour qu'un site soit vacant à l'équilibre thermodynamique est donnée par la relation :

$$P = \exp (-E_v / K_B T) \quad (3)$$

Où K_B est la constante de Boltzmann, T est la température, E_v est l'énergie nécessaire pour qu'un atome puisse se déplacer de son site.

Dans les ternaires CuInSe₂ ce défaut est représenté par V_{Cu} , V_{In} , V_{Se} .

II.3.1.2. Interstitiel (Défaut de Frenkel)

L'atome est transféré d'un site du réseau à une position non occupée par un atome (une position interstitiel).

Dans les ternaires CuInSe₂ ce défaut est représenté par Cu_I , In_I , Se_I .

II.3.1.3. Substitution

Il y a échange de position entre les atomes.

Dans les ternaires CuInSe₂ ce défaut est représenté par Cu_{In} , Cu_{Se} , In_{Cu} , In_{Se} , Se_{Cu} , Se_{In} .

Ces défauts simples peuvent être compliqués par la création des paires de défauts, tels que les

Paires de Frenkel (une lacune et une impureté dans les sites voisins) et deux impuretés dans des sites voisins. L'identification peut se faire en se basant sur le calcul d'enthalpies de leur formation [20-21].

II.3.2. Formation de défauts chimiques dans le CuInSe₂

Comme il a été souligné dans le paragraphe précédent, un cristal idéal est défini par un arrangement périodique, mais la présence des défauts lui confère une déviation par rapport à la composition idéale.

La conductivité électrique des ternaires CuInSe₂ est fortement influencée par les défauts donneurs et accepteurs. Ces défauts apparaissent sous forme de centres profonds et peu profonds dans la bande interdite du semi-conducteur. Des chercheurs ont considéré que les lacunes, les interstitiels et les antis sites sont les sources des défauts électriquement actifs dans les films minces de CuInSe₂. Rappelons que les propriétés électriques, optiques et structurales des couches

minces CuInSe₂ peuvent être contrôlées par les défauts intrinsèques qui proviennent de la déviation par rapport à la stœchiométrie de leur composition. Ces écarts à la stœchiométrie des éléments Cu, In, s'affectent les performances des cellules solaires à base de CuInSe₂. Basé sur le modèle des défauts chimiques dans les composés ternaires proposés par Groenik et Janse, les déviations à la molécularité et à la stœchiométrie sont représentées, respectivement, par les Paramètres Δm et ΔS , et elles sont données par les relations suivantes :

$$\Delta m = \frac{[Cu]}{[In]} - 1 \quad (4)$$

Et

$$\Delta S = \frac{2[Se]}{([Cu]+3[In]) - 1} \quad (5)$$

Avec [Cu], [In] et [Se] sont les concentrations totales de Cu, In et Se dans l'échantillon, respectivement.

L'écart entre ces rapports et la valeur zéro indique :

- a. $\Delta m > 0 \Rightarrow$ Le film CuInSe₂ est riche en cuivre comportent en même les lacunes de Se, ils seront dominés par les défauts accepteurs Cu_{In} menant à une conductivité de type p avec une faible résistivité.
- b. $\Delta m < 0 \Rightarrow$ Le film CuInSe₂ est riche en indium se distingue au contraire, par une forte résistivité, ils seront dominés par les défauts donneurs In_{Cu} et des lacunes de Cu.
- c. $\Delta S > 0 \Rightarrow$ Le film CuInSe₂ est en excès de sélénium.
- d. $\Delta S < 0 \Rightarrow$ Le film CuInSe₂ est en déficit en sélénium.

Cependant en se basent sur les énergies de formation, calculées pour CuInSe₂ par Neumann [19], données dans le tableau (I.3), qu'il est évident que l'on obtiendra facilement des défauts de type In_{Cu} ou Cu_{In} . Ensuite le défaut le plus probable, celui possédant l'énergie de formation immédiatement supérieure aux deux premiers est lacune de Se (2,4 eV) [21].

Tableau (II.1) : Energie des défauts intrinsèques dans CuInSe₂ d'après Neumann [21].

Défauts intrinsèques	Energie de formation (eV)	Type de défaut
In_{Cu}	1.4	Donneur
Cu_{In}	1.5	accepteur
V_{Se}	2.4	donneur- accepteur

V _{Cu}	2.6	accepteur
V _{In}	2.8	accepteur
Cu	4.4	donneur
In _{Se}	5	donneur
Se _{In}	5.5	accepteur
Cu _{Se}	7.5	accepteur
Se _{Cu}	7.5	donneur

II.4. Propriétés électriques des matériaux ternaires CuInSe₂

Les propriétés électriques (effet Hall, conductivité électrique ... etc.) des matériaux semi-conducteurs utilisés dans les photopiles, sont importantes pour l'obtention d'un rendement photovoltaïque élevé. Elles résultent des déplacements de porteurs de charge dans le matériau. Des travaux antérieurs sur les caractéristiques électriques des couches minces de CuInSe₂ en l'occurrence le type de conduction ont été publiés. En effet le CISe₂ peut être converti de type n au type p et vice versa.

Le CIS peut avoir une conductivité électrique de type n ou de type p, dominée par les écarts à la composition stœchiométrique qui se traduisent par la présence de nombreux défauts dans la structure du matériau, dont certains sont électriquement chargés.

Les CuInSe₂ sont des semi-conducteurs intrinsèquement dopés; lorsque le ternaire CuInSe₂ est formé, il devient automatiquement soit de type n ou de type p [15].

D'autre part, le CuInSe₂ présente une excellente stabilité électrique dans une large bande des stœchiométries. Plusieurs auteurs ont montré que le rapport Cu/In est un paramètre important qui contrôle le type de conductivité. Il a été aussi montré qu'en agissant sur les rapports Se/ (Cu+In), on peut varier le type de conductivité. Ces résultats sont résumés dans le (tableau II.2) [24].

Tableau II.2 : Les différents types de conduction du CuInSe₂ [24].

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

II.5. Avantages du CuInSe₂ sous sa structure chalcopyrite

Les ternaires chalcopyrites CuInSe₂ appartiennent à la famille (I-III-VI) des semi-conducteurs, dont le cuivre appartient à la première colonne, l'indium à la troisième colonne, le sélénium et le tellure à la sixième colonne de la classification périodique des éléments.

Le diséléniure de cuivre et d'indium (CuInSe₂ noté CIS) dans leurs structures chalcopyrites sont des matériaux prometteurs pour les applications photovoltaïques en couches minces pour les raisons suivantes :

1. En laboratoire, les rendements de conversion rapportés pour des cellules à base de CuInSe₂ sont de l'ordre de 19.9 % [15]. A l'échelle industrielle, des modules de 69 et de 3860 cm² atteignent, respectivement, des rendements de 12.8 et 10.3 %.
2. Son gap direct avec une valeur de 1.04 eV, associées à des mécanismes d'absorption des photons de type direct entre les niveaux occupés de la bande de valence et les niveaux vides de la bande de conduction ; cette énergie lui permet d'absorber une large gamme du spectre solaire.
3. Son coefficient d'absorption qui est très élevé dans le domaine du visible et du proche infrarouge.
4. Une couche de CuInSe₂ avec une épaisseur de (1-2µm) permet l'absorption de 99 % des photons qui arrivent à la surface de la cellule, pour atteindre ce taux d'absorption dans le cas des cellules à base de silicium il faut une épaisseur d'environ de 350 µm.
5. La possibilité de changement de type de conduction (n ou p) de sorte que la formation de l'homojonction aussi bien que des dispositifs d'hétérojonction soit faisable.
6. La possibilité d'élaboration de ce semi-conducteur par plusieurs techniques et sur différents types de substrat (métallique, flexible).
7. Ces matériaux ont une excellente stabilité physique (thermique, électrique,...) au cours du temps sous des conditions d'exploitation normales ainsi que sous des conditions sévères telles que l'irradiation par les rayons X, par les électrons, ou par les protons. Ce qui favorise les cellules à base de ces semi-conducteurs pour les applications spatiales.
8. La possibilité de fabrication des homojonctions et des hétérojonctions à base de ces couches.

Chapire III

Élaboration des couches minces

CuInSe₂ par électrodéposition

Élaboration des couches minces CuInSe₂ par électrodéposition

Dans ce chapitre concerne une étude bibliographique sur les notions de base concernant les dépôts électrolytiques des métaux et des alliages. Nous avons présenté une description de l'interface électrode-électrolyte, des différents modes de transport de matière et des différentes techniques utilisées pour l'élaboration des couches minces par électrodéposition. Et en fin les procédures expérimentale de dépôt des couches minces CuInSe₂ par le voie d'électrochimie.

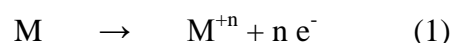
III.1. Electrodeposition

L'électrochimie est la discipline scientifique qui s'intéresse aux relations entre la chimie et l'électricité elle décrit les phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'énergie électrique, on s'intéresse à des systèmes hétérogènes comportant aux deux extrémités des matériaux conducteurs, au moins un matériau conducteur ionique (électrolyte liquide ou gélifié, sel fondu,....) les réactions électrochimiques sont les phénomènes qui ont lieu à l'interface des deux systèmes conducteurs (électrique et ionique) lors du transfert de charge composé de un ou plusieurs électrons, ces transferts de charges s'accompagnent de modification des états d'oxydation des matériaux (oxydation ou réduction). Ce choix a été dicté généralement par la nécessité de fabriquer des couches minces. Parmi les avantages Par rapport aux autres techniques. La possibilité de déposition des couches sur substrat de grande surface, la simplicité de ses équipements, le dépôt des couches à des températures considérablement inférieures vis-à-vis d'autres techniques. Ces avantages font de l'électrodéposition, une technique non coûteuse. L'autre avantage est qu'elle peut être pilotée par ordinateur rendant le contrôle du temps de dépôt et du potentiel appliqué plus facile. L'électrodéposition permet aussi de dépôt en phase liquide des matériaux (métaux, des semi conducteurs, et aussi couches minces d'oxydes conducteurs) [26].

III.2. Anode et cathode métalliques

Lorsqu'un métal M est en contact avec une solution de ses ions M⁺ⁿ, deux phénomènes peuvent se produire (Figure III.1)

a) Des atomes du métal s'oxydent en perdant chacun n électrons :



Les ions M^{+n} partent alors en solution, tandis que les électrons restent dans le métal et un courant électrique peut en être extrait. Le métal constitue dans ce cas une électrode. Par définition, une électrode qui est le siège d'une oxydation est appelée **anode**.

b) Des électrons provenant du métal réduisent des ions M^{+n} en solution et se déposent sur le solide sous forme d'atomes M :



Le métal est dans ce cas le siège d'une réduction et l'électrode est appelée **cathode**.

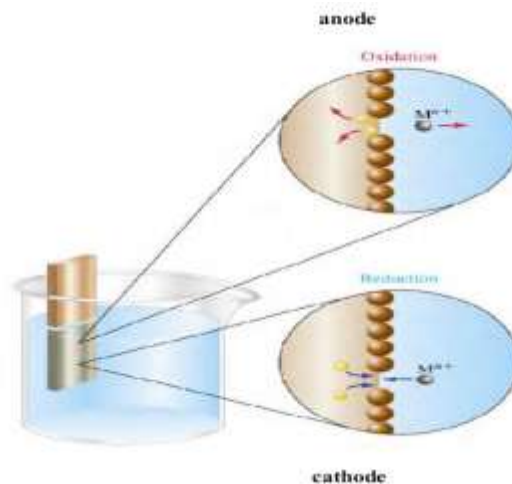


Figure III.1: Réactions d'oxydation et de réduction

III.3. Principe de l'électrodéposition et loi de Faraday:

III.3.1. Principe de l'électrodéposition

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les propriétés désirées : esthétique, magnétique et/ou électrique. Le principe de l'électrodéposition est très simple : c'est une électrolyse. Il s'agit de réactions redox (oxydo-réduction), qui sont déclenchées par une source de courant.



Cette méthode électrochimique est opérée souvent à partir des bains de galvanoplastie traditionnels. Le bain d'électrolyse constitue la plupart du temps, l'élément critique de la cellule. Il contient le sel métallique approprié (des sulfates, des chlorures ou d'autres sels). Le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt constitue la cathode d'un montage électrolytique, l'électrolyte dans lequel il baigne contenant des ions métalliques M^{+n} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire le substrat. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction (2).

III.3.2. Relation de faraday

Lorsqu'on dépose un élément d'une masse molaire M par électrolyse à partir de ses ions ou à partir des espèces dans lesquelles cet élément est au nombre d'oxydation n , la valeur de la masse m déposée pendant le temps t peut être calculée avec l'expression de Faraday [27] :

$$m = M \cdot I \cdot t / n \cdot F \quad (4)$$

Où I est l'intensité du courant de l'électrolyse utilisé pour déposer le métal et F la constante de Faraday.

La masse m peut être exprimée en fonction de la masse volumique ρ du métal et de la surface S du substrat [27] :

$$m = \rho \cdot S \cdot d \quad (5)$$

En utilisant la relation entre I et la densité de courant i ($I=iS$), les équations 4 et 5 permettent de déterminer la vitesse de déposition selon la relation suivante.

$$v = d / t = M \cdot i / n \cdot F \cdot \rho \quad (6)$$

d étant l'épaisseur de métal déposée pendant un temps t qui est déduite de cette dernière relation.

III.4. Interface électrode-électrolyte

III.4.1. Relation de Nernst

La relation de Nernst relie le potentiel thermodynamique d'équilibre E_{th} d'un système électrochimique en solution à son potentiel standard E^0 et les activités des couples Ox et Red intervenant à la réaction d'électrode. Pour une électrode à l'équilibre, cette relation est donnée par [28] :

$$E_{th} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (7)$$

Où :

E_0 : potentiel standard pris dans les conditions standard.

F : constante de Faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

n : nombre des électrons mis en jeu.

R : constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

T : température ($^{\circ}\text{K}$)

La production d'une réaction électrochimique nécessite la réalisation des conditions rendant le potentiel d'électrode différent du potentiel d'équilibre, c'est-à-dire l'établissement d'un sur-potentiel (surtension) d'électrode :

$$\mu = E - E_{eq} \quad (8)$$

III.5. Etapes d'une réaction électrochimique

a) Le transfert de masse

C'est le transfert de matière du cœur de la solution à la surface de l'électrode et vice versa. Ce mode de transport peut être classé en trois processus différents :

- **Le transport par migration** : concerne le déplacement des ions sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique c'est-à-dire sous l'effet d'un champ électrique E.

- **Le transport par diffusion** : concerne le déplacement de la matière sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique, c'est-à-dire des régions les plus concentrées vers les régions les moins concentrées.

- **Le transport par convection** : concerne le déplacement de la matière sous l'effet d'un gradient de température ou de pression ou d'agitation mécanique.

b) Les réactions chimiques

Il peut s'agir de réaction acido-basiques, de complexations et de déshydratation. Ces réactions se déroulent avant ou après les réactions d'électrode décrites ci-dessous.

c) Les réactions de surface

Il s'agit des phénomènes d'adsorption, de désorption ou de croissance des germes cristallins.

d) Le transfert de charges

C'est le transfert des électrons à la surface de l'électrode et plus précisément dans la double-couche (la zone d'interface contenant la séparation de charges) [29]. La vitesse d'une réaction électrochimique dépend donc de la vitesse des étapes réactionnelles. L'étape qui limite le courant par sa lenteur et crée une polarisation de l'électrode est appelée «étape cinétiquement limitante». C'est elle qui impose la vitesse globale de la réaction.

III.6. Technique électrochimique de réalisation des dépôts

III.6.1. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique d'électro-analyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés [30]. La voltampérométrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe voltampérométrique (voltampérogramme) les courbes d'oxydation et de réduction. L'allure générale de tels voltampérogrammes ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la figure ci-dessous (Figure III.2).

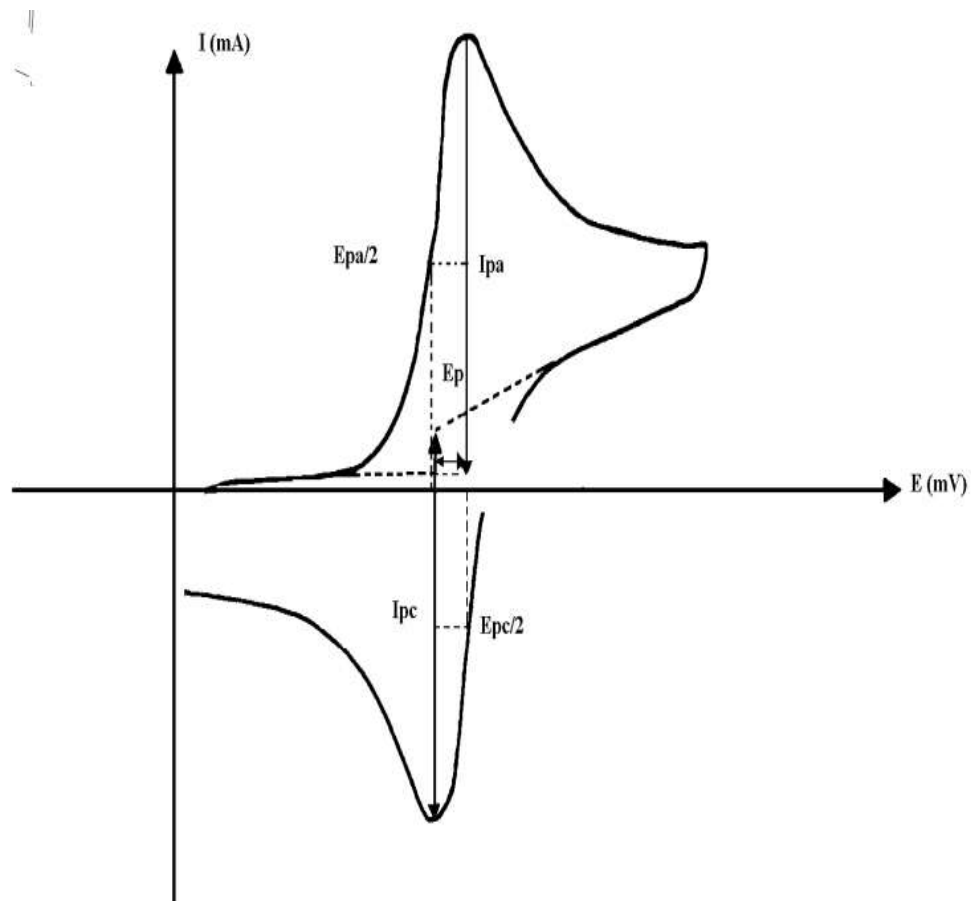


Figure III.2 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques [30].

Avec

I_{pa} , I_{pc} : courants de pic anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pic anodique et cathodique.

$E_{pa}/2, E_{pc}/2$: potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodique.

ΔE_p : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

III.6.1.1. Expressions mathématiques du courant et du potentiel des pics :

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement par Randles et Sevcik [31] pour un balayage aller, pour des systèmes rapides, et par Delahay [32] pour des systèmes lents. Les travaux de Nicholson et Shain [33] ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques.

Cette théorie est étendue ensuite par Matsuda et Ayabe [34] aux systèmes semi-rapides. Le courant de pic est donné selon le cas du système par les expressions suivantes :

- $I_p = 0,269. A .n^{3/2} . D^{1/2} . C . V^{1/2}$ pour un système rapide (réversible).
- $I_p = 0,269. A .n^{3/2} . D^{1/2} . C . K_s . V^{1/2}$ pour un système semi rapide (quasi réversible)
- $I_p = 0,299. A .n . (\alpha n^{1/2}) . D^{1/2} . C . V^{1/2}$ pour un système lent (irréversible)

Tel que :

$K_s, \alpha, D_{ox}, C, V, A, n$ sont respectivement la constante de vitesse, le coefficient de transfert, coefficient de diffusion en cm^2/s , concentration de l'espèce réagissant au sein de l'électrolyte en mol/cm^3 , vitesse de balayage en mV/s , surface de l'électrode en cm^2 et nombre total des électrons transférés.

III.6.2. Coulométrie

La coulométrie est une méthode d'électrolyse exhaustive qu'on peut réaliser en imposant soit un courant, soit un potentiel à l'électrode de travail. Cette méthode permet d'évaluer la quantité de substance en partant de nombre de coulomb dépensé pour sa transformation électrochimique.

La méthode coulométrique est basée sur la loi de Faraday pour mesurer la quantité d'électricité (Q) nécessaire à la réaction électrochimique, et sa mise en œuvre n'est possible que dans le cas où la totalité de l'électricité est dépensée pour la réaction d'électrode considérée, c'est-à-dire lorsque le rendement en courant de cette réaction est égale à 100%.

Quand cette condition est remplie, on peut après avoir mesuré la quantité d'électricité mise en jeu, trouver la quantité de substance Q_T [35].

La quantité d'électricité mise en jeu dans l'électrolyse est déterminée par la relation :

$$Q_T = Q_M + Q_R \quad (9)$$

Où Q_M : Quantité d'électricité dépensée pour le métal.

Q_R : Quantité d'électricité résiduelle.

III.6.2.1. Principe de la méthode

La technique coulométrique consiste en la mesure de la quantité d'électricité Q mise en jeu au cours d'une transformation électrochimique. Dans une réaction électrochimique, la quantité de matière transformée m est liée à la quantité d'électricité Q mise en jeu par les lois de Faraday:

$$m = (A \cdot Q) / nF \quad (10)$$

Avec :

A : le poids atomique de l'élément à doser.

n : le nombre d'électrons mis en jeu.

F : la constante de Faraday.

La mesure de Q permet d'atteindre l'un des trois paramètres m , A ou n (à la condition de connaître les deux autres).

La coulométrie peut donc être utilisée pour déterminer :

- le nombre d'électrons échangés (n) en opérant sur une masse connue de substrat.
- la masse (m) si le nombre d'électrons échangés est connue.

III.6.3. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques, Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline [36]. Dans le cas d'un système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell comme suit :

$$i = n \cdot F \cdot C (D/\pi t)^{1/2} \quad (11)$$

Où:

i : densité du courant, n : nombre d'électrons échangés, F : constante de Faraday.

D : coefficient de diffusion, C : concentration, t : temps.

Le schéma théorique (Figure III.3) de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :

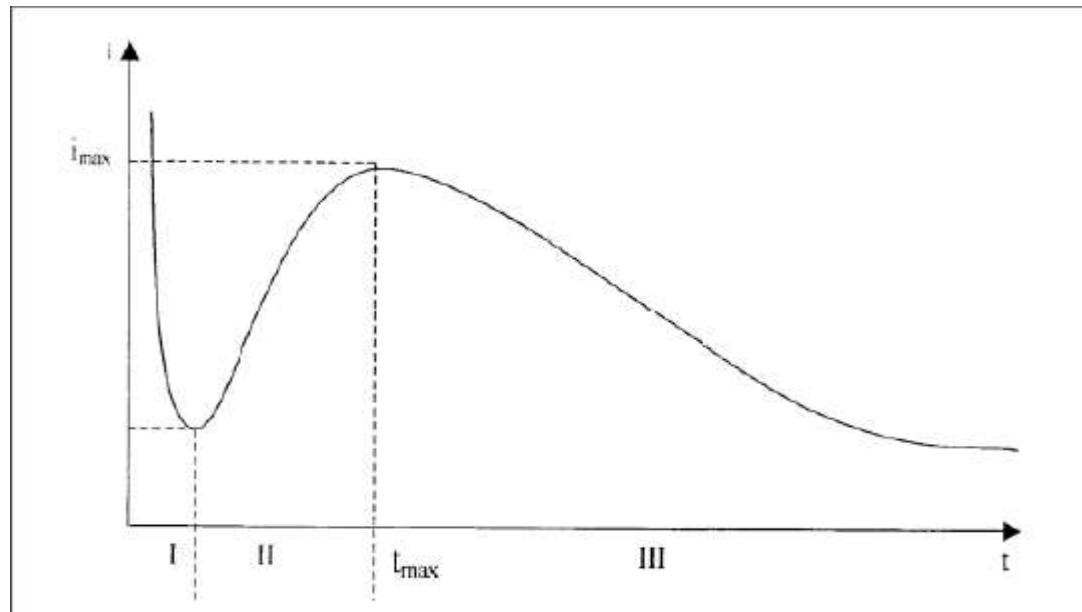


Figure III.3 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle [36].

Zone I : Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.

Zone II : Correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.

Zone III : Traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitant pour la réaction de croissance du film déposé.

III.7. Produits et dispositif utilisé :

III.7.1. Le bain d'électrolyte

La composition chimique de la solution électrolytique a été préparée dans un milieu aqueux où on dissout une quantité du métal à déposer et on verse avec précision une quantité d'acide de fixer le pH de notre bain électrolytique. La concentration a été choisie d'après des références bibliographiques. Pour les différents matériaux étudiés, celle-ci correspond à :

Les précurseurs retenus pour la préparation de la solution sont le chlorure d'indium InCl_3 comme source d'In, dioxyde de sélénium SeO_2 comme source de Se, chlorure de cuivre dihydraté ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) comme source de Cu, l'eau distillée comme solvant et ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$) comme agent complexant.

On dissout 5 mM de InCl₃ et 11 mM SeO₂ et 6 mM (CuCl₂ · 2H₂O) dans l'eau distillé et on ajoute 0.05mM de (C₆H₅O₇Na₃+2H₂O). Et en fin on ajoute quelque goutte de Hcl pour ajuste la concentration de chaque ion et le PH de l'électrolyte.

Remarque :

Tous nos dépôts ont été réalisés à température ambiante.

III.7.2. Les électrodes**1. Electrode de référence**

Toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode saturée en calomel (ECS). L'électrode de référence est placée dans un capillaire contenant l'électrolyte support.

2. Electrode auxiliaire

Ce type d'électrode utilisé tout au long des essais électrochimiques est une plaque plane rectangulaire de platine de surface de 0.25cm². Elle est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant.

3. Electrode de travail

Dans notre cas, l'électrode de travail qui sert comme support de dépôt est une plaque plane rectangulaire de verre dont une seule face est conductrice dopé à l'ITO (indium Tin Oxide), avec une surface de 1cm². Cette couche de l'ITO a été déposée par pulvérisation cathodique magnétron (sputtering) sur un verre de 1.1mm d'épaisseur (voir les propriétés dans l'annexe).

III.7.3. Nettoyage des substrats

Le nettoyage de la surface des substrats se fait comme suit :

1. Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
2. Immersion dans un bain savonneux sous ultrasons pendant 10 minutes.
3. Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 15 min.
4. Rinçage à l'eau distillée.
5. Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'ultrason.
6. Nettoyage et séchage à l'aide d'un séchoir et au papier optique.

III.7.4. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée est en verre Pyrex à double paroi munie d'un couvercle à trois orifices permettant le passage des électrodes. Notre cellule a une capacité volumique de 40 ml.

III.7.5. Appareillage et montage électrochimique

L'ensemble de nos expérimentations électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat (Voltalab PGZ 301) piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel Voltmaster 4, prédestiné pour le commander. Ce potentiostat est doté d'un circuit électronique qui permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant ou vice versa.

Le montage électrochimique utilisé pour l'élaboration des films ainsi que leur étude électrochimique est représentée par la figure III.4.

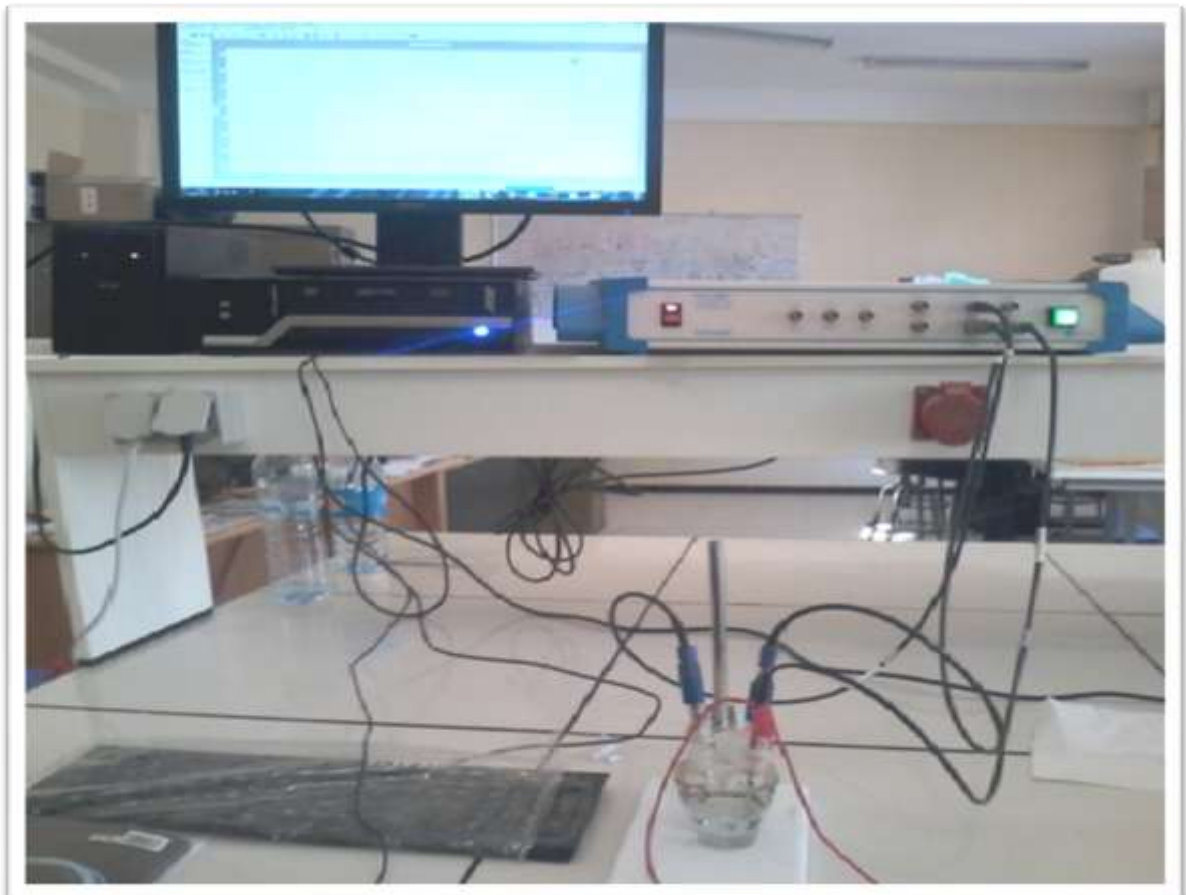


Figure III.4 : Schéma de la technique de l'électrochimique.

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats ITO et préparation la solution, la procédure du dépôt des couches minces est effectuée selon les étapes suivantes :

1. Plongé les trois électrodes dans un bain électrolytique aqueux contenant les espèces ioniques à des concentrations adéquates. La solution on été obtenu par ajusté la valeur de pH à 1.26 par l'ajout de quelque gouttes d'HCl concentrer qu'il assure la stabilité de la solution et Na-Citrate qu'il est joue un rôle de agents complexant.
2. On place le substrat ITO au dessus d'un contact électrique qui est assuré par une pince d'acier liée avec un fil électrique connectant au potentiostat, et l'électrode de référence doit être située à proximité de l'électrode de travail pour minimiser la résistance de l'électrolyte, et ont placé l'électrode auxiliaire parallèle à l'électrode travail pour assurer une bonne distribution du courant.
3. Tous nos dépôts sont effectués à température ambiante pendant 30min de l'électrodéposition. Dans cette étape on utilise la technique électrodéposition "chronoampérométrie". En effet, l'électrodéposition galvanostatique se fait à des potentiels variables (-0,4 et -0,8 V).
4. Les couches obtenu rincé dans l'eau distillé pour assuré la homogénéité, et on laisse les substrats sur le porte substrat quelques minutes (~15minutes) pour amener de meilleur l'homogénéité à la température ambiante.
5. Ces dernières étapes ont été effectuées dans une salle propre. Pour le séchage, nous avons utilisé un four qui permet de sécher à 40 °C nos échantillons. Il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant.

Remarque :

Les potentiels de dépôt des éléments Cu, In et Se sont différents, pour les déposer en même temps les potentiels individuels doivent être rapprochés, régalement en utilisant des agents complexant ou bien par l'ajustement de la concentration de chaque ion et le PH de l'électrolyte.



Chapitre IV
Caractérisation des couches
minces CuInSe₂

Caractérisation des couches minces CuInSe₂

L'optimisation des conditions de préparation des films est une étape essentielle pour obtenir des dispositifs plus performants à base des couches élaborés. Dans ce qui suit, nous avons présenté les deux techniques utilisées pour caractériser nos échantillons déposés par la technique électrodéposition. Puis, nous allons discuter sur les résultats expérimentaux obtenus.

IV.1. Méthodes d'analyse des couches minces élaborées

Nous présenterons les différentes techniques d'investigation que nous avons utilisées pour la caractérisation des couches minces. Nous étudions en particulier les caractéristiques structurales et optiques de ces échantillons.

IV.1.1. Etudes Structurales

IV.1.1.1. Spectroscopie infrarouge par transformation de fourrier

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des liaisons moléculaires. En effet, la position des bandes d'absorption est directement liée à la force de liaison entre les noyaux atomiques. Et comme la plupart des fréquences de vibration moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à l'une des fréquences de la molécule. L'analyse des bandes d'absorption permettra alors de remonter à la structure des molécules [37].

En plus de sa rapidité d'exécution, cette méthode de caractérisation est relativement sensible et non destructrice. Elle est surtout utilisée pour la détermination des groupements fonctionnels dans une solution ou un matériau solide donné. En outre, elle permet d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale du matériau. Dans notre cas, nous avons utilisé un Spectromètre Infrarouge à Transformer de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infrarouge Spectroscopy) de type IRAFFINITY-1 (Figure IV-1) disponible à l'université el oued, dont la gamme spectrale est dans l'intervalle $[4000\text{cm}^{-1} - 400\text{cm}^{-1}]$. Le traitement des spectres est réalisé à l'aide du logiciel EZ-OMNIC. Le banc optique du spectromètre est monté à l'intérieure d'un capot en plexiglas, afin de l'isoler complètement de l'atmosphère environnante.



Figure IV.1 : Schéma spectromètre à transformée de Fourier.

IV.1.1.2. Spectre Infrarouge des couches minces CuInSe₂

La plus part des fréquences de vibration des liaisons chimiques se trouvent dans le domaine InfraRouge (IR) du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura une absorption de l'énergie incidente à chaque fois que la fréquence de celle-ci sera égale à une des fréquences de vibration de la liaison.

Les spectres de transmission pour l'IR sont obtenus par un balayage systématique, et chaque fréquence absorbée caractérise un mode de vibration d'un type de liaison.

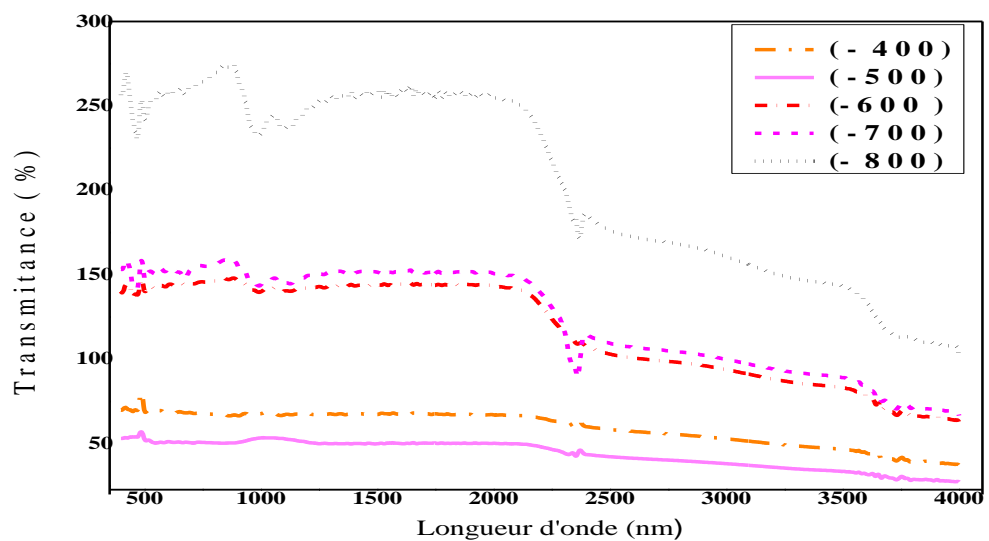


Figure IV.2 : Variation de transmittance FTIR des couches minces CIS en fonction de nombre d'onde (cm⁻¹).

Le figure IV.2 présente la variation de la transmittance en fonction de nombre d'onde des couches CIS déposé à différentes tension, Avec l'analyse infrarouge (IR) nous avons noté l'apparition des bandes de vibration de CIS dans le domaine de [400 - 1150 cm⁻¹] dans le cas des échantillons déposé a des tensions (-600,-700,-800mV) a température ambiante pendant 30 min. Dans l'état des échantillons déposé a des tensions (-400,-500mV) a température ambiante pendant 30 min nous notons également l'apparition de très faibles bandes de vibration des CIS dans le même domaine.

IV.1.2. Etudes optiques

Les méthodes spectroscopiques présentent l'avantage, sur d'autres méthodes, d'être simples et surtout non destructives. De plus, elles permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. En effet, de simples mesures de transmittance dans la fenêtre visible permettent de déterminer : l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche mince.

IV.1.2.1. Spectroscopie UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Unité de recherche, Université Mentouri, Constantine, Algérie est doté d'un spectrophotomètre UV-visible de type (3101PC mode SHIMADZU) que nous avons utilisé le long de ce travail.

C'est un spectrophotomètre à double faisceau et qui fonctionne à température ambiante. Le premier faisceau est réservé à la référence (le substrat de l'ITO déposé sur le verre) parce qu'il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral, tandis que le second est réservé aux échantillons à caractériser (couche mince de CuInSe₂), déposé sur le substrat d'ITO qui à son tour recouvre une plaquette de verre). Le spectre enregistré représente la variation relative de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde, cette dernière peut varier de l'ultraviolet dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine cette dernière peut varier de l'ultraviolet $\lambda = 300$ nm au proche de l'infrarouge $\lambda = 3500$ nm. Avec une résolution de 5 nm (voir la figure IV.3) [38].



Figure IV.3 : Photographie du spectrophotomètre UV-Visible utilisé dans ce travail (Unité de recherche, Université Mentouri, Constantine, Algérie) [38].

L'équipement est piloté par un PC et le traitement des données s'effectue par un logiciel nommé UVPC. Dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure (IV-2), par lequel nous avons tracé des courbes représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible au proche l'infrarouge. En exploitant ces courbes. Il est possible d'estimer l'épaisseur de la couche mince, et de déterminer ses caractéristiques optiques, le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite. Il est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et la référence et le système de mesure comme le montre la figure IV.4. A La sortie de la source, la lumière est polychromatique. Un monochromateur aura pour but de rendre le faisceau monochromatique. A la sortie de ce dernier, le faisceau est envoyé sur deux miroirs, chacun des faisceaux résultants traversent ensuite soit la cuve de mesure où l'échantillon est placé soit la cuve de référence. Ensuite, les deux faisceaux sont envoyés sur un photomultiplicateur.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du

visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie [38].

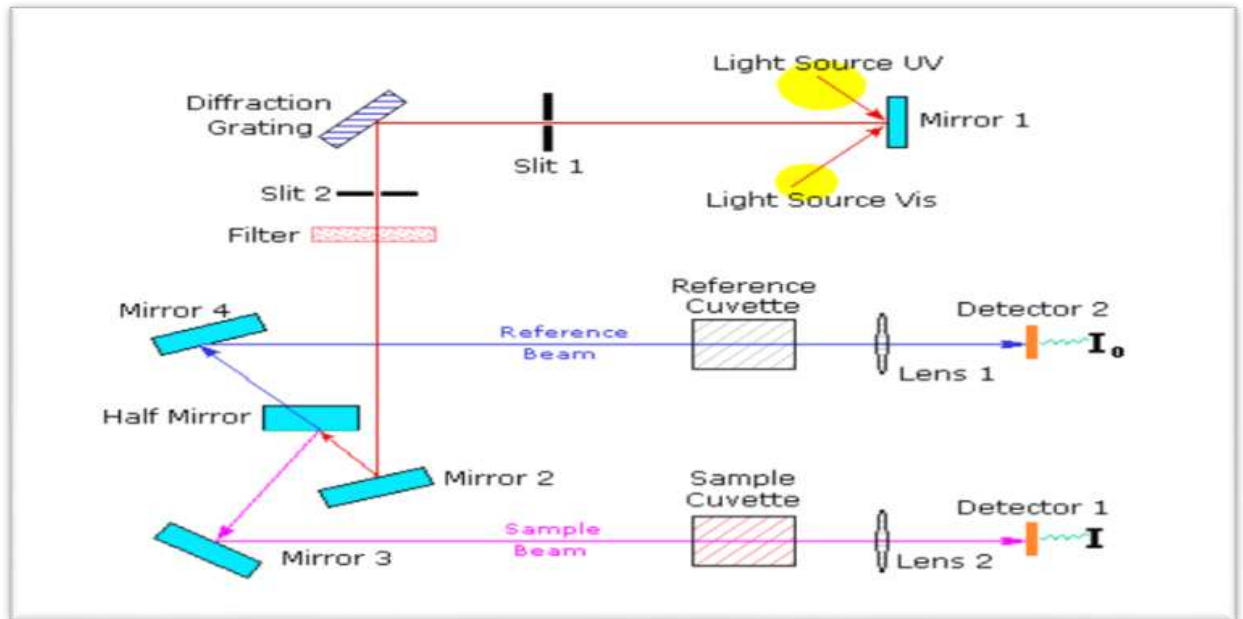


Figure IV.4 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [38].

IV.2.1.1. Spectres de transmittance des couches minces CIS/ITO

Le coefficient de transmission, ou transmittance T , est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente [39].

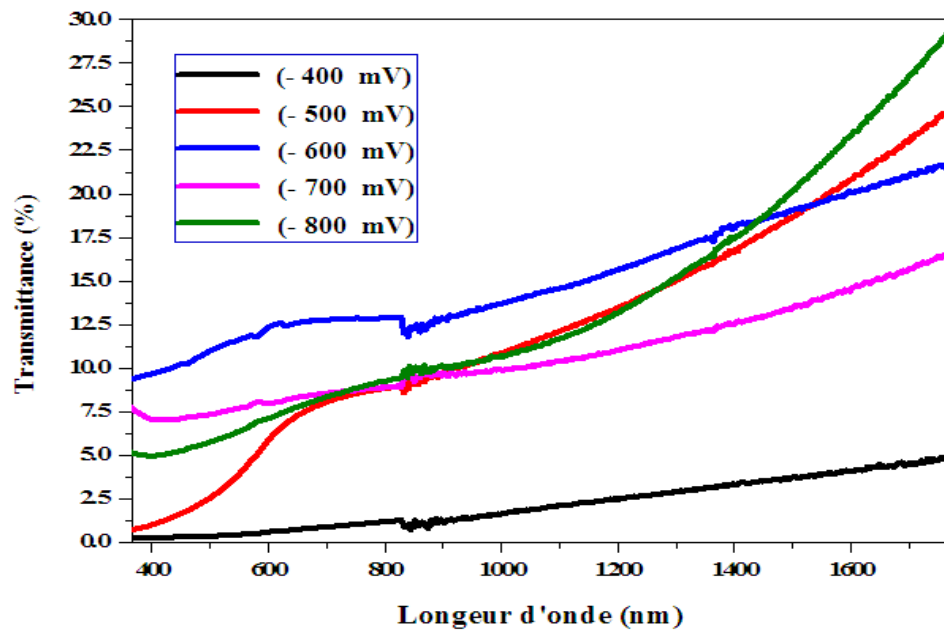


Figure IV.5 : Spectres de transmittance des couches minces CIS/ITO élaborées par électrodéposition à différent tension.

Les courbes (figure IV.5) montrent une transparence de l'ordre de 5% à 30%. Ceci nous permet de les utiliser comme des couches absorbantes pour les appareils photovoltaïques.

On peut regrouper les cinq spectres des couches CIS/ITO à deux régions distinctes pour chaque échantillon :

- La première région de longueur d'onde (360-900nm) s'appelle front d'absorption du composé correspondent à une transmissivité qui varie entre 5 et 12% dans sa domaine d'augmenté la transmittance et l'absorption diminue de sa valeur maximale ; cette zone exploitée pour mesurer le coefficient d'absorption.
- la deuxième zone correspond à des valeurs supérieures à 900nm ou la valeur de la transmittance d'ordre 12 à 30 % Dans cette zone, on peut déterminer l'épaisseur de ces couches.

IV.2.1.1.1 Détermination du coefficient d'absorption des couches minces CIS/ITO

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α , en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement; la loi de Beer [39]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T\%} \right) \quad (1)$$

- Où d est l'épaisseur du revêtement et T la transmittance.

1. Mesure de l'épaisseur des couches minces

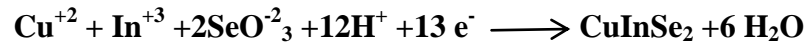
Toutes les propriétés des films sont fortement dépendantes de leurs épaisseurs. La reproductibilité des propriétés des films n'est obtenue que lorsque l'épaisseur ainsi que les paramètres de déposition sont maintenus constants. Dans notre travail l'épaisseur des films élaborés est calculée par la méthode théorique [40].

- **Calcul de l'épaisseur**

Comme nous avons cité auparavant, l'épaisseur d'une couche mince CuInSe₂ élaborée par l'électrodéposition peut être estimée par la formule théorique suivante :

$$d = \frac{j M t}{n_e F \rho_{CIS}} \quad (2)$$

Avec n_e est le nombre des électrons transférés, il est égal à 13 pour CuInSe₂ ; suivant les réactions de dépôt citées ci-dessous :



$F = 96500\text{ C}$ est la constante de Faraday,

S : la surface de l'électrode, j est la densité du courant appliqué.

t : le temps de dépôt.

M et ρ sont respectivement la masse molaire et la densité du matériau déposé. Notons que les masses molaires sont égales à 336.28 et les densités sont égales à 5.77 g cm^{-3} respectivement pour CuInSe₂ [40].

Remarque :

Pour déterminer la densité du courant appliqué de la couche on peut utiliser la variation de quantité de courant en fonction du temps à partir du logiciel VoltaMaster4 qui est présenté sur la figure (IV.6).

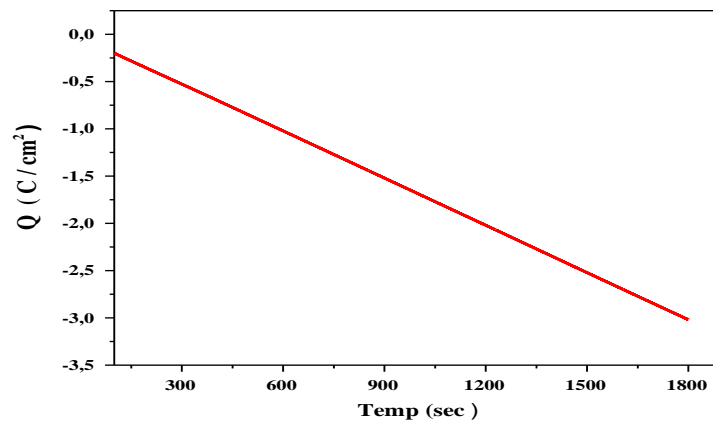


Figure IV.6 : Variation de quantité de courant en fonction du temps à partir logiciel VoltaMaster4.

Les épaisseurs des couches ont été déterminées théoriquement à partir de la relation Equation (2), les résultats sont rapportés sur la figure IV.7.

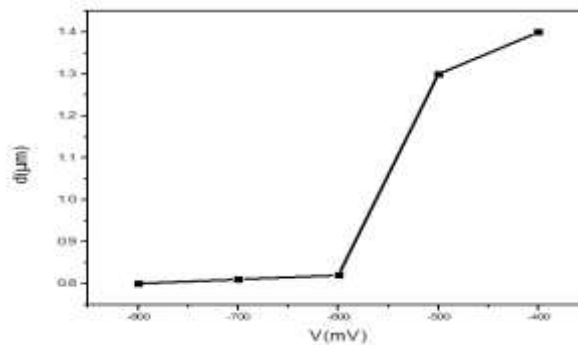


Figure IV.7 : Variation de l'épaisseur des couches CIS en fonction de la tension de dépôt

A partir de figure IV.7 nous avons présenté la variation de l'épaisseur des couches CIS déposé sur des substrats d'ITO en fonction de la tension (-400 jusqu'à -800mV)/(ESC).

Nous remarquons que l'épaisseur des couches augmente avec l'augmentation de la tension de la déposition, c'est-à-dire pour la tension -800mv on trouve que l'épaisseur égale 0.80 μm et augmente jusqu'a 1.14 μm pour la tension - 400mV. Les résultats Obtenus sont en bonne concordance avec les valeurs publiées dans la littérature. Y.HADDAD et all [41].

IV.2.1.2. Spectres de coefficient d'absorption des couches minces CIS/ITO

A partir la relation approximative est établie, en négligeant la réflexion à toute les interfaces; air/couche, air/substrat et couche / substrat [42]. Connaissant l'épaisseur de la couche, d , il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance qui correspond à une énergie. En balayant tout de domaine d'énergie, sur la figure IV.3, nous avons tracé la variation typique du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$)

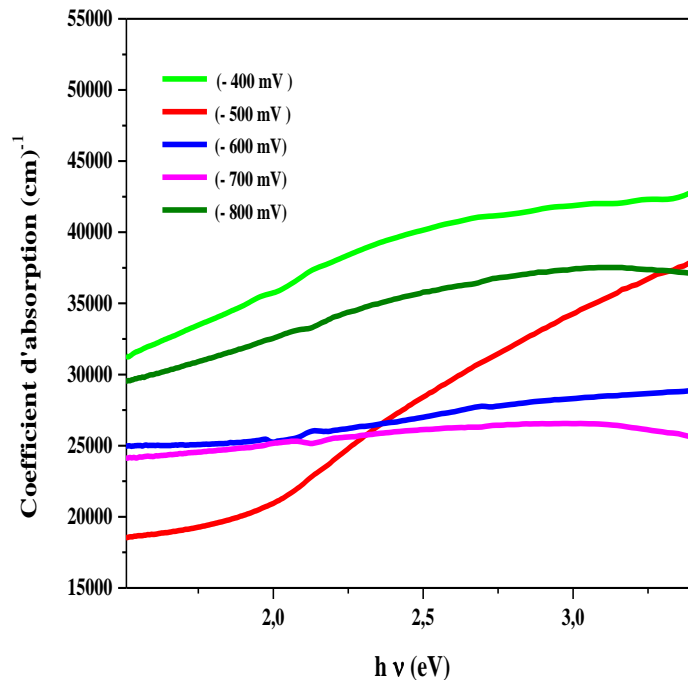


Figure IV.8 : Variation du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie de photon $h\nu$.

Sur la figure IV.8, on remarque que le coefficient d'absorption est fort dans la gamme visible et proche l'infrarouge égal environ $4 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$ Il y a une évolution du coefficient d'absorption en fonction de la tension de la déposition vers les grandes valeurs par ce que les couches déposés à (-400 jusqu'à -800mV) présentent une absorption optique élevée.

Donc la propriété des couches dépend à l'épaisseur de celles-ci qu'il est effectué par la composition moyen du matériau, alors l'augmentation d'épaisseur aide à augmenter le coefficient d'absorption.

IV.2.1.2. Détermination de la largeur de la bande interdite des couches minces CIS/ITO

D'autre part le coefficient d'absorption est une fonction de l'énergie des photons incidents (hv) et de la largeur de la bande interdite Eg, et le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du CIS, il est donné par la formule suivante [43] :

$$\alpha (hv) = A (hv - E_g)^n \quad (3)$$

A est une constante qui dépend de l'indice de réfraction du matériau, de la masse réduite et de la vitesse de la lumière dans le vide, et Eg définit le seuil d'absorption optique l'exposant n dépend du type de transition:

- Pour les transitions directes n = 1/2.

hv: l'énergie d'un photon

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = hv$ (sachant que : $hv = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{(\lambda \text{ en } \text{\AA})}$) et que l'on extrapole la partie linéaire de $(\alpha hv)^2$ jusqu' à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g .

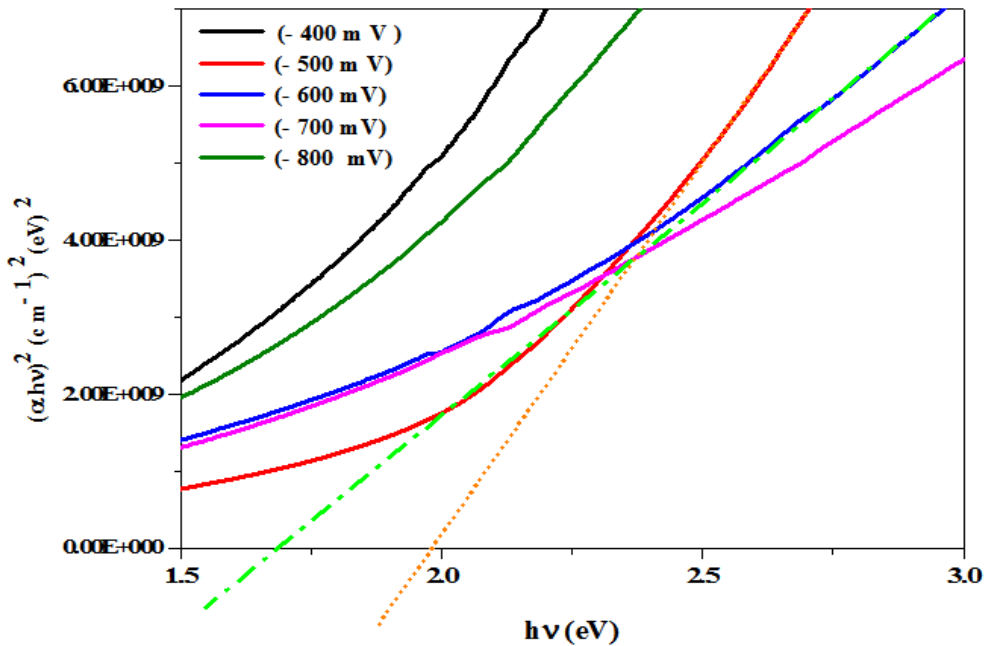


Figure IV.7 : Variation $(\alpha hv)^2$ de couches CIS/ITO en fonction de l'énergie de photon hv.

A partir la figure IV.7 on peut extrait la valeur d'énergie du gap des couches CIS en fonction de la tension, les résultats sont rapportées sur la figure (IV-8):

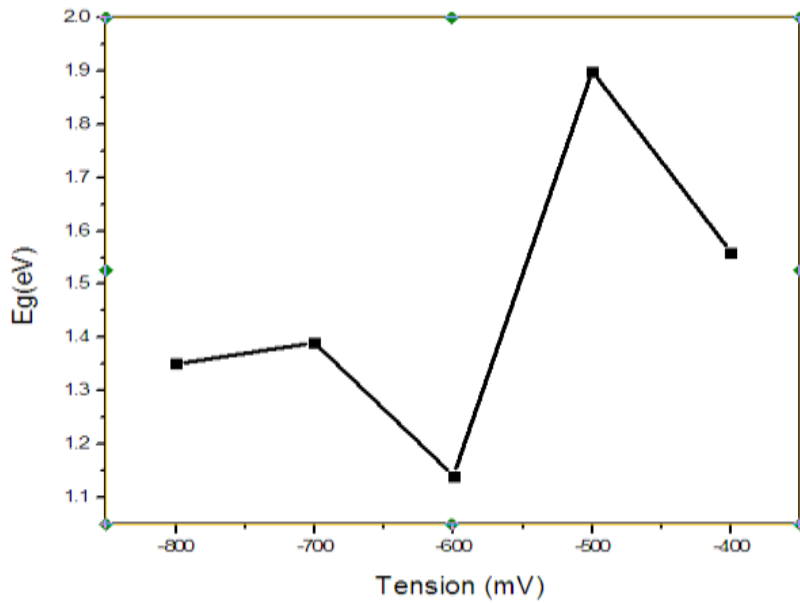


Figure (IV-8) : Variation du gap optique de couche CIS/ITO en fonction de la tension de déposition.

La figure IV.8, montre la variation du gap optique de couche CIS en fonction de la tension de déposition. Nous remarquons une augmentation du gap optique en fonction de la tension de la déposition qui tend vers un maximum pour une tension -500mV, puis il décroît pour une tension de -600mV. Ce comportement on peut être expliquée en termes de la variation de la composition chimique des couches, En effet, S.M. Pawar et al [44], ont noté que les films pauvres en Cu ont un gap qui peut atteindre 1.83 eV. De plus, à la tension égale à -600mV on obtient un faible gap de l'ordre de 1.14 eV. Les résultats Obtenus sont en bonne concordance avec les valeurs publiées dans la littérature, S. PRABAHAR [45].

A decorative horizontal scroll graphic with a black outline and a light gray shadow. The scroll is unrolled in the center, with the top and bottom edges curving upwards at the ends. The text is centered within the unrolled portion.

***Conclusion Générale et
Perspectives***

Conclusion Générale et Perspectives

Les semi-conducteurs du groupe I-III-VI₂ qui cristallisent dans la structure chalcopyrite présentent un intérêt considérable dans les applications solaires, de cette famille, le composé ternaire CuInSe₂ (CIS) est considéré actuellement comme le matériau le plus prometteur en tant qu'absorbant dans la conversion photovoltaïque à cause de l'énergie de sa bande interdite ($E_g \approx 1 \text{ eV} - 2 \text{ eV}$) et un coefficient d'absorption α relativement élevé ($\alpha = 10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$).

Dans ce travail, nous sommes intéressés à la technique d'électrodéposition à trois électrodes ainsi que l'élaboration et caractérisation des couches minces de CuInSe₂ à obtenues par cette méthode, et d'investiguer l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés optiques, structurales. Pour cela, nous avons choisi les meilleurs paramètres pour préparer des solutions de départ, on utilise 6 millimolaire de Chlorure II de Cuivre dihydraté (CuCl₂, 2H₂O), 5 millimolaire de Chlorure d'Indium (InCl₃) et 11 millimolaire de dioxyde de sélénium (SeO₂), dissous dans l'eau distillée.

Les dépôts ont été effectués à température ambiante et sans l'agitation mécanique, et avec l'ajout de quelques gouttes de HCl concentré, et Na-citrate comme agent complexant. La cellule électrochimique a été fermée durant le dépôt. Pour l'élaboration les couches nous avons utilisé la méthode «chronampérométrie».

Les couches obtenue est rincée dans l'eau, et puis subi à séchage thermique à 40°C dans un four sous atmosphère.

Pour savoir les variations de la tension de dépôt (-400 à -800mV), Les couches obtenues et caractérisé par :

1. La caractérisation optique sur la gamme 360-1800 nm que nos couches sont opaque avec une valeur de transmittance qui est inférieur de 30%.
2. L'étude de la propriété optique fondamentale présente un fort coefficient d'absorption ($>4 * 10^4 \text{ cm}^{-1}$) et un gap optique direct varie entre (1.1 à 1.8 eV), Ce qui est comparable aux valeurs rapportées dans la littérature. On constate que le meilleur résultat de gap ($E_g = 1.14 \text{ eV}$).
3. Notons que les propriétés Physico-chimiques des dépôts par la voie de l'électrodéposition sont influencées par plusieurs paramètres expérimentaux, et elles ont noté qu'il est très difficile pour contrôler partout, à savoir : la concentration des ions dans la solution électrolytique, le pH de la solution, le potentiel de dépôt, la température de dépôt, la nature des électrodes, les conduction hydrodynamique (agitation), la nature de substrat et son état de surface, la nature de métal à déposer, la nature de la composition de bain.

Enfin, les **différentes perspectives** que l'on peut envisager pour la suite de ce travail sont :

► Quelques mesures supplémentaires pourraient encore être effectuées sur les couches de CuInSe_2 déposées lors de ce travail de mémoire :

1. Les couches minces sont amorphes après l'opération de séchage. Or toutes les utilisations de ces matériaux se basent sur leurs propriétés à l'état cristallin. Il faudrait donc leur faire subir un traitement thermique approprié.
2. La détermination de la concentration d'atomes Cu, In, Se dans les couches de CuInSe_2 par la technique EDX, entre autres, des mesures RBS, MEB ou DRX.
3. L'optimisation des paramètres de déposition par le nouveau système de dépôt par spray ultrasonique.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and rounded corners on the right, framing the text.

Annexe

Propriétés des éléments de base

Annexe : Propriétés des éléments de base

Nous allons donner un bref aperçu sur les propriétés physiques et chimiques, les techniques d'élaboration et les domaines d'utilisation de chaque élément utilisés durant notre travail :

1. Oxyde d'Indium-Etain (ITO)

1.1. Définition

L'oxyde d'indium-étain (ou oxyde d'indium dopé à l'étain ou ITO pour l'appellation anglaise : indium tin oxide) est un mélange d'oxyde d'indium (III) (In_2O_3) et d'oxyde d'étain (IV) (SnO_2), dans la proportion massique typique de 90 % du premier et 10 % du second [46]. Ce composé est incolore et transparent en couches minces, de jaunâtre à gris sous forme massique.

1.1.2. Propriétés physiques

La caractéristique principale de l'oxyde d'indium dopé à l'étain est sa combinaison de conductivité électrique et de transparence optique. L'ITO présente une transmission optique de plus de 80 % dans le visible combinée à une réflexion très importante du rayonnement infrarouge. Cependant, un compromis doit être atteint lors du dépôt de films, l'augmentation de la concentration des porteurs de charges induisant une hausse de conductivité du matériau, mais une perte de sa transparence. Enfin les films d'ITO sont inertes chimiquement et généralement caractérisés par une bonne adhérence au substrat ainsi que par une dureté élevée.

2. L'Indium

2.1. Définition

L'indium a été découvert par Ferdinand Reich et Hieronimus Theodor Richter (DE) en 1863 [47]. Etymologie du nom : l'analyse spectroscopique de cet élément présente une raie indigo, d'ou le nom indium. L'indium est un métal gris-banc, très rare, très mou. Il ne réagit ni avec l'air, ni avec l'eau, mais il réagit avec les acides. Ce métal peut s'enflammer et brûler. L'indium se trouve dans certains minerais de zinc. Il est utilisé pour enrober des roulements à grande vitesse et dans les alliages pour abaisser le point de fusion d'autres métaux. De petites quantités sont utilisées pour l'électronique des semiconducteurs.

Symbole chimique : In, Nombre atomique : 49, Groupe : 13, Période: 5, Configuration électronique : [Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p¹, Nombre d'oxydation : +3, Électronégativité : 1.78, Rayon atomique : 162.6 pm, Masse atomique relatives : 114.818 ± 0.003.

2.2. Propriétés physiques

- Densité / g dm³ : 7310 (298 K); 7032 (m.p.).
- Volume molaire / cm³mol⁻¹ : 15.71 (298K); 16.33 (m.p.).
- Résistivité électrique (20 °C) : 8.37 μΩcm.

2.3. Propriétés thermiques

- Conductibilité thermique : 81.6 W/(m K).
- Point de fusion : 156.6 °C.
- Point d'ébullition : 2072 °C.
- Enthalpie de fusion : 3.27 kJ/mol.
- Enthalpie d'évaporation : 231.8 kJ/mol.
- Chaleur d'atomisation : 243.72 kJ/mol.

2.4. Énergie d'ionisation

- Énergie de 1^{er} ionisation: 558.30 kJ/mol.
- Énergie de 2^{ème} ionisation: 1820.67 k /mol.
- Énergie de 3^{ème} ionisation: 2704.50 kJ/mol.

2.5. Chlorure d'Indium

Le chlorure d'indium, InCl₃, est formé de cristaux unicolores brillants et hygroscopiques. A l'état liquide, il conduit le courant électrique. A l'état vapeur, il forme l'ion complexe InCl₆⁻³, qui entre dans la composition de selles doubles comme, par exemple, K₃(InCl₆).

2.5.1. Fabrication

En faisant brûler Indans un courant de chlorure gazeux.

2.5.2. Utilisation

Augmentation de la luminosité dans les tubes fluorescents.

3. Le Cuivre

3.1. Définition

Depuis la haute antiquité les hommes ont utilisé le cuivre. Étymologie du nom: vient du latin cuprum signifiant île de Chypre [48], réputée pour ses mines de cuivre. Le cuivre est un

métal rouge-brun, malléable et ductile. IL ne réagit pas, ni avec l'oxygène de l'air, ni avec l'eau. Sur les surfaces en contact avec l'air il se forme un film verdâtre de carbonate de cuivre. Le cuivre à l'état natif se trouve rarement dans la nature. Généralement on le trouve dans les sulfures tels que la chalcopryrite (CuFeS_2), la covelline (CuS), la chalcosine (Cu_2S) ou la cuprite (Cu_2O). Le cuivre est souvent utilisé comme conducteur électrique. On s'en sert pour les conduites d'eau. Ses alliages sont employés en joaillerie et pour les pièces de monnaie.

Nombre atomique : 29, Groupe : 11, Période : 4, Configuration électronique : $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^1$, Nombre d'oxydation : +1 +2, Électronégativité : 1.9, Rayon atomique : 127.8 pm, Masse atomique relatives : 63.546 ± 0.003 .

3.2. Propriétés physiques

- Densité / g dm^3 : 8960 (293 K); 7940 (m.p.).
- Volume molaire / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$: 7.09 (293 K) ; 8.00 (m.p.).
- Résistivité électrique (20 °C) : 1.673 $\mu\Omega\text{cm}$.

3.3. Propriétés thermiques

- Conductibilité thermique : 401 W/(m K).
- Point de fusion : 1084.62 °C.
- Point d'ébullition : 2562 °C.
- Enthalpie de fusion : 13 kJ/mol.
- Enthalpie d'évaporation : 306.7 kJ/mol.
- Chaleur d'atomisation : 337.15 kJ/mol.

3.4. Énergie d'ionisation

- Énergie de 1^{er} ionisation : 745.49 kJ/mol.
- Énergie de 2^{ème} ionisation : 1957.93 kJ/mol.
- Énergie de 3^{ème} ionisation : 3554.64 kJ/mol.

3.5. Le Chlorure Cuivrique

Le chlorure cuivrique ou Chlorure (II) de Cuivre noté : CuCl_2 , jaune à l'état anhydre, cristallisé, hydraté, en aiguilles vertes. Les sels cuivriques sont bleu ont verts en solution.

4. Le Sélénium

4.1. Définition

Le sélénium a été découvert par Jons Jacob Berzelius (SE) en 1817 [49]. Étymologie du nom : vient du grec selene signifiant lune. Le sélénium est un métalloïde mou, analogue au

soufre. Son aspect est variable : entre celui d'un métal gris et celui d'un verre rouge. Il ne réagit pas avec l'eau. Il brûle dans l'air. Il réagit avec les bases et l'acide nitrique. IL est toxique par inhalation et ingestion. Le sélénium est obtenu à partir du raffinage du plomb, du cuivre et du nickel. Grâce à la lumière le sélénium devient conducteur de l'électricité.

Nombre atomique : 34, Groupe : 16, Période : 4, Configuration électronique : $[Ar] 3d^{10}4s^24p^1$, Nombre d'oxydation : -2 +4 +6, Électronégativité : 2.55, Rayon atomique / pm : 116, Masse atomique relatives : 78.96 ± 0.03 .

4.2. Propriétés physiques

- Densité / $g\ dm^{-3}$: 4790 (293K) ; 3987 (m.p.).
- Volume molaire / $cm^3\ mol^{-1}$: 16.48 (gris, 293 K) ; 19.80 (m.p.).
- Résistivité électrique (20 °C) : 12 $\mu\Omega cm$.

4.3. Propriétés thermiques

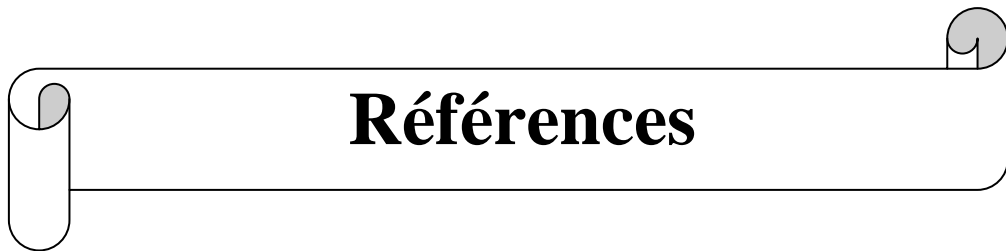
- Conductibilité thermique : 2.04 W/(m K).
- Point de fusion : 221 °C.
- Point d'ébullition : 685 °C.
- Enthalpie de fusion : 5.1 kJ/mol.
- Enthalpie d'évaporation : 90 kJ/mol.
- Chaleur d'atomisation : 226.4 kJ/mol.

4.5. Énergie d'ionisation

- Énergie de 1^{er} ionisation : 940.97 kJmol⁻¹.
- Énergie de 2^{eme} ionisation : 2044.54 kJ mol⁻¹.
- Énergie de 3^{eme} ionisation : 2973.74 kJ mol⁻¹.

4.6. L'Oxyde de Sélénium

L'oxyde de sélénium le plus important est l'anhydride sélénieux ou le Dioxyde de Sélénium SeO_2 , qui est le produit d'oxydation directe : c'est un solide blanc, qui se dissout dans l'eau en donnant de l'acide sélénieux H_2SeO_3 [49].

A decorative horizontal scroll graphic with a black outline and a light gray shadow. The scroll is unrolled in the middle and has rounded ends. The word "Références" is centered on the scroll.

Références

Références

- [1] S.A. Hakem, N. Kasbadji–Merzouk et M. Merzouk, "Performances journalières d'un chauffe eau solaire", revue des energies renouvelables CICME, 08 Sousse 2008, p 153 - 162
- [2] A.E. Becquerel, "Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire au moyen des courants électriques", Comptes rendus de l'académie des sciences, Vol 9, p 18-34.
- [3] O. Meglali, "Etude de l'influence des conditions de dépôt sur les propriétés physico-chimiques des couches minces $CuXY_2$ (X : Al, In ; Y: Se, Te)", Thèse de Doctorat, Université Constantine1, 2014.
- [4] M. Djemai Mounira "Effet de la température sur les caractéristiques électriques d'une cellule solaire à base de Cu (In, Ga) Se₂ (CIGS)", Mémoire de Magister, Université Med Khider Biskra, 2014.
- [5] S. Harietch, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine, 2009.
- [6] A.Hafdallah, "Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborée par spray ultrasonique", Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine, 2007.
- [7] A. Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres Ordinaires", Mémoire de Magister, Université El Oued, 2013.
- [8] O. Daranfad, «Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine, 2010.
- [9] L Teyiern, H.Bernet, "Introduction à la physique des matériaux conducteur et semi-conducteur", Paris, 1992.
- [10] J. Barton et C. Guillemet, "Le verre", Science et technologie, Science France, (2005).
- [11] M. Rnjdar Rauff, "Optical properties of thin film", Sulaimani University Iraqi, (2006).
- [12] A. Duchatelet, "Synthèse de couches minces de Cu (In, Ga) Se₂ pour cellules solaires par électrodépot d'oxydes mixtes de cuivre –Indium –galium", Thèse de Doctorat, Uni. Leille1, 2012.
- [13] H. Mathieu .H. Fanet, "Physique des semiconducteurs et des composants électronique cours et exercices corrigés", 6^{eme} édition Paris, 2009.
- [14] J. Neuchâtel, "Introduction à la physique des semi-conducteurs " institut de physique, Université de Neuchâtel (2001).

- [15] L. Bechiri, "Etude des surfaces et interfaces de la matière condensée" Thèse de doctorat, Université. Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2004.
- [16] L.Saad Hamideche, "Etude des propriétés du matériau ternaire CuInSe_2 à base de Cu de la famille des chalcopyrites Cu-III-VI²", Thèse de doctorat, Université badji mokhtar Annaba, 2012.
- [17] E .Cassette, "Nanocristaux de semi-conducteurs II-VI et I-III-VI : Contrôle des propriétés optiques de structures coeur/coque", Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, (2012).
- [18] Klenk, R. Klaer, J. Scheer, R. Lux-Steiner, M. Luck, I. Meyer, "Solar cells based on CuInS_2 -an overview," Thin Solid Films, Vol. 480-481, June 2005, p 509-514.
- [19] H. Neumann, "Optical properties and electronic band structure of CuInSe_2 ", Solar Cells 16, 1996.
- [20] B. Bouzidi, "dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux de dessins à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couche ", Mémoire de Magister, Université Ferhat- Abbas, Setif, 2014.
- [21] Y. Haddad, "Elaboration et caractérisation de couches minces de $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ ", Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Setif 1, 2014.
- [22] F.Z.Satour, "Application de la spectroscopie de photoacoustique dans l'analyse des propriétés optiques des effets d'implantation de Ne^+ et de Xe^+ dans CuInSe_2 ", Mémoire de Magister, Université ferhat abbas setif, 2012.
- [23] A. Hichem, "Propriétés électriques de cellule solaire à base de diséléniure de cuivre indium galium $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ", Mémoire de Magister ,Université Mohamed khider, Biskra, 2010.
- [24] A.Bouraiou, "Elabration et caractérisation des couches minces CuInSe_2 par électrodéposition " Thèse de doctorat, Université Mentouri, Costantine, 2009.
- [25] K. Kamli, "Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain ", Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [26] A. Benzagouta, "Multidisciplinary approach of noise in the urban environnement", Thèse de doctorat, Université de Constantine, 2004.
- [27] M. Khechba, "Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier ", Mémoire de Magister, Université Constantine, 2008.
- [28] Père Rocai Cabarrocas, "Science des matériaux et techniques du réacteur dans le dépôt par procédé plasma RF de photopiles et d'autres dispositifs en silicium amorphe hydrogène". Thèse de Doctorat, Paris 7, 1988.

- [29] S. Menakh, "Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO", Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2010.
- [30] J. Garnier, "Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques", Thèse de doctorat, 2009.
- [31] A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochimie : Principes, methods et applications", Edit. Masson, 1983.
- [32] P. Delahay, "New Instrumental Methods in Electrochemistry", Interscience, New York, 1954.
- [33] R. S. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem. 36 (1964) 706.
- [34] H. Matsuda, Y. Ayabe, Z. Electrochem. 59 (1955) 494.
- [35] M. Daamouche, "Mise au point d'une technique d'élaboration des couches minces métalliques par voie électrique", Mémoire de Magister, Université Elhadj Lhakhdar –Batna, 2009.
- [36] G. Huertas, "Etude de Nouveaux Matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pour des couches minces microbatteries au lithium", Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2006.
- [37] L.S. Roman, R. Valaski, C.D. Canestraro, E.C.S. Magalhaes, C. Persson, R. Ahuja, E.F. da Silva Jr, I. Pepe, A. Ferreira da Silva, "Optical band-edge absorption of oxide compound SnO₂" Applied Surface Science 252, 2006.
- [38] S. Derbal, "Electrodéposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn", Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas- Setif1, 2014.
- [39] O. Daranféd, "Elaboration et caractérisation des couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu₂ZnSnS₄", Thèse de Doctorat, University Mentouri Constantine 1, 2012.
- [40] N. Boufaa, "Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO₂)" Université Mentouri Constantine, Mémoire de Magister, 2012.
- [41] Y. Haddad, "Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Cu (In, Ga)Se₂", Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Setif 1, 2014.
- [42]] N. M. Shah, J.R. Ray, K.J. Patel, V.A. Kheraj, M.S; Desai, C.J. Panchal, B. Rehani, "Structural, electrical, and optical properties of copper indium diselenide thin film prepared by thermal evaporation method " Thin Solid Films, 517 (2009) 3639-3644.
- [43] S. Kartout, "Propriétés physiques des composés ternaires élaborés par dépôts séquentiels des éléments (Cu/Ga/Se)" Mémmoire de Magister, Université 20 aout 1955-SKIKDA, 2008.

- [44] S.M. Pawar, B.S. Pawar, A.V. Moholkar, J.H.Yun, J.H.Moon, "electrosynthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films for solar cell application *Electrochimica Acta* 55, (2010) 4057–4061.
- [45] S. Prabahara, "Optical properties of copper indium diselenide thin films", Coimbatore, India *Chalcogenide Letters* Vol. 7, No. 1, p5. 49. January, (2010).
- [46] http://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_d'indium.
- [47] <http://www.ktf-split.hr/periodni/fr/Indium.html>.
- [48] <http://www.ktf-split.hr/periodni/fr/Cuivre.html>.
- [49] <http://www.ktf-split.hr/periodni/fr/Sélénium.html>.

العمل المقدم في هذه المذكرة هو تحضير ودراسة خصائص الطبقات الرقيقة للمواد الكالكوبريت من الصنف CuInSe_2

المحضرة بالطريقة الكهروكيميائية. وتم العمل وفق الخطوات التالية

1. تم تحضير المحلول الكيميائي بإستعمال ثنائي كلور النحاس المميه ($\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$), كلور الأنديوم (InCl_3) وثنائي اكسيد السليسيوم (SeO_2) قمنا باذابتهم في الماء المقطر. وإضافة بضع قطرات من حمض كلور الماء المركز HCl و ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3+2\text{H}_2\text{O}$)
 2. قمنا بترسيب الطبقات باستعمال تقنية الكهروكيميائية المتكونة من ثلاثة اقطاب في درجة حرارة الغرفة وبدون إستعمال الرج المغناطيسي لمدة 30 دقيقة باستعمال تقنية "**Chronoampérométrie**".
 3. معالجة الطبقات المحضرة حراريا وذلك بتجفيف تحت درجة حرارة 40°C .
 4. دراسة خصائص الطبقات الرقيقة المحصل عليها بالطريقة الكهروكيميائية تمت بتقنيتين مختلفتين
- 1- الدراسة الضوئية للطبقات أثبتت إمكانية إستعمال هذه المركبات كطبقة ماصة في مجال الخلايا الشمسية وهذا راجع لمعامل إمتصاصها $< 10^4 \text{سم}^{-1}$.
- 2- كشف التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء للمادة CuInSe_2 ظهور عصابات الاهتزاز في المجال [400 - 1150] سم^{-1}

الكلمات المفتاحية: الكهروكيميائية. CIS. طبقات رقيقة. الجهد

Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire de Master porte sur l'élaboration et caractérisation des matériaux chalcopyrites à base CuInSe_2 déposé par la technique électrodéposition à trois électrodes, ce travail à été effectué selon les étapes suivantes.

1. Pour la préparation la solution de départ, on utilise chlorure de Cuivre II ($\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$), Chlorure d'Indium (InCl_3) et dioxyde de Sélénium (SeO_2) dissous dans l'eau distillé effectués a une température ambiante avec l'agitation mécanique, puis, on ajoute quelques gouttes de HCl concentrées, et ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3+2\text{H}_2\text{O}$).
2. On fait le dépôt de couches par la technique Chronoampérométrie à température ambiante, sans agitation pendant 30 minutes.
3. les échantillons élaborés ont subi un séchage à une température 40°C .
4. pour caractériser nos échantillons on utilise deux techniques ont été examinées par :
 - 1 La spectrophotométrie UV-Visible pour l'étude de transmittance montre que ces matériaux possèdent un coefficient d'absorption ($> 10^4 \text{cm}^{-1}$).
 2. L'étude de spectroscopie FTIR montre que ces échantillons possèdent des modes de vibration dans le domaine [400 - 1150] cm^{-1} .

Mots-clés : Electrodeposition, CIS, couche mince, tension.

Abstract

The work presented by master degree thesis is about the elaboration and the characterization of materials chalcopyrite based on CuInSe_2 deposited by the electroplating technique of three electrodes.

- 1- In order to prepare the solution, we use the copper II chloride ($\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$), the Indium chloride InCl_3 and the selenium dioxide (SeO_2) dissolved in distilled water made at room temperature with the mechanical agitation, Then we add some drops of concentrated HCl .
- 2- We deposit the layers by electrodeposition compound of three electrodes in the ambient temperature without agitation during 30 minutes.
- 3- We dry the elaborated samples with a temperature of 40°C .
- 4- We study the characteristics of the thin film by two technique :
 1. The UV-Visible study of the layers indicates that we can this materials as an absorbent layer in the field of solar cells because of their absorption factor ($> 10^4 \text{cm}^{-1}$).
 2. Spectroscopy FTIR study shows that these samples have vibration modes in the field [400- 1150] cm^{-1}

Keywords : electroplating, CIS, thin film, tension.