

Chapitre 3

Le matériau absorbeur CuInSe_2

Les premiers travaux qui consistent en la caractérisation de la structure et de la croissance des composés Cu-III-VI_2 ont été publiés par Hahn et al en 1953. D'autres travaux ultérieurs sur les chalcopyrites ont été largement motivés par leur potentiel d'utilisation dans le domaine des applications optiques et dans les photodétecteurs.

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 films minces chalcopyrites, et ceci pour leur grand potentiel en matière d'utilisation photovoltaïque [37].

3.1. Propriétés structurales et diagramme de phase :

3.1.1. Structure cristalline :

Le CuInSe_2 appartient au groupe des composés chalcopyrite, 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 de l'In des sites occupés par le Zn dans la structure Zinc blende [37]. La structure appartient au système tétragonal, elle est formée par la superposition suivant l'axe C de deux cellules cubiques, la maille élémentaire primitive est constituée de huit atomes (deux atomes de Cu, deux atomes d'In et quatre atomes de Se). L'atome de Se a deux liaisons avec l'atome de Cu et deux autres avec l'atome d'In.

Par convention la petite arête nommée a et la longue arête est nommée c , et pour que la structure ait une symétrie tétragonale idéale, le rapport c/a doit être égal à 2 [38].

Le tableau 3.1 rassemble quelques propriétés structurales et thermodynamique du CuInSe_2 .

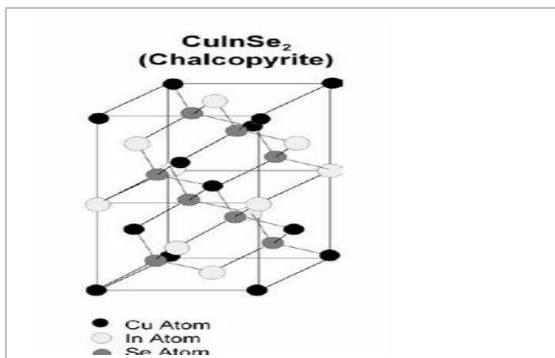


Figure 3.1 : La structure chalcopyrite du CuInSe_2 .

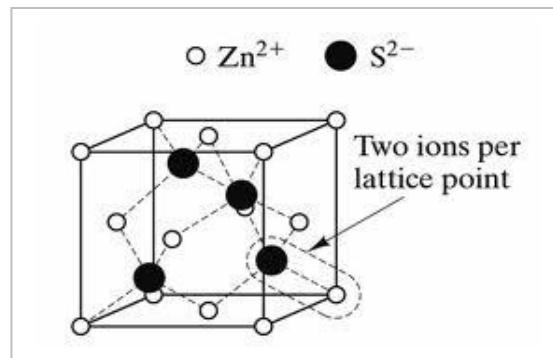


Figure 3.2: La structure zinc blende du ZnS .

Tableau3.1 : Quelques propriétés physiques du CuInSe ₂ .				
Propriété		valeur	unité	Référence
Constante du reseau	<i>a</i>	5.78	Å	[37]
	<i>c</i>	11.62	Å	[37]
Densité		5.75	g/cm ³	[37]
Température de fusion		986	°C	[37]
Coefficient d'expansion thermique	(l'axe <i>a</i>)	8.32 x10-6	K ⁻¹	[37]
	(l'axe <i>c</i>)	7.89 x10-6	K ⁻¹	[37]
Conductivité thermique		0.086		[37]

3.1.2. Diagramme de phases :

Les phases possibles qu'on peut obtenir lors de l'élaboration des alliages à partir du système Cu-In-Se sont indiqués sur le diagramme de phase ternaire (figure3.1). Les couches minces Cu-In-Se préparés sous un apport excédentaire de Se, ce qui est le cas dans des conditions normales de croissances des films de CuInSe₂, ont des compositions qui tombent sur ou à côté de la droite formée par les deux composés Cu₂Se et In₂Se₃. Le composé CuInSe₂ est situé sur cette ligne et ainsi, qu'un bon nombre de phases susceptibles de se produire appelés composés de défauts ordonnés (ODC : *Ordered Defect Compound*) tels que le Cu₂In₄Se₇, CuIn₃Se₅ et CuIn₅Se₈ qui ont des structures chalcopyrite avec des défauts interstitiels [37].

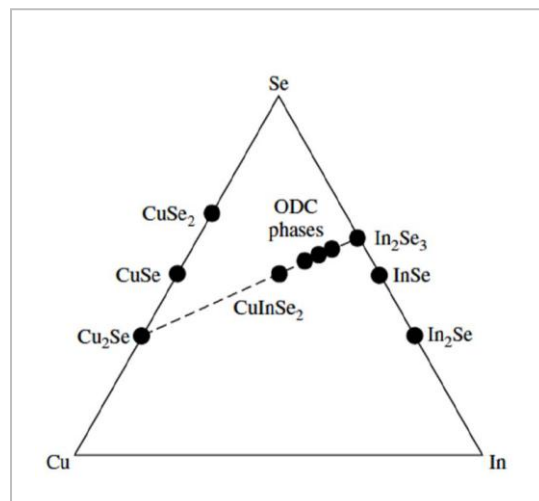


Figure3.3: Diagramme de phase ternaire du système Cu-In-Se.

Les composés intermédiaires sur la ligne $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ sont décrits par le diagramme pseudo-binaire de la figure (3.2). α représente le composé chalcopyrite CuInSe_2 , δ est une phase à haute température avec une structure sphalérite et β une phase de défaut ordonnés (phase ODC).

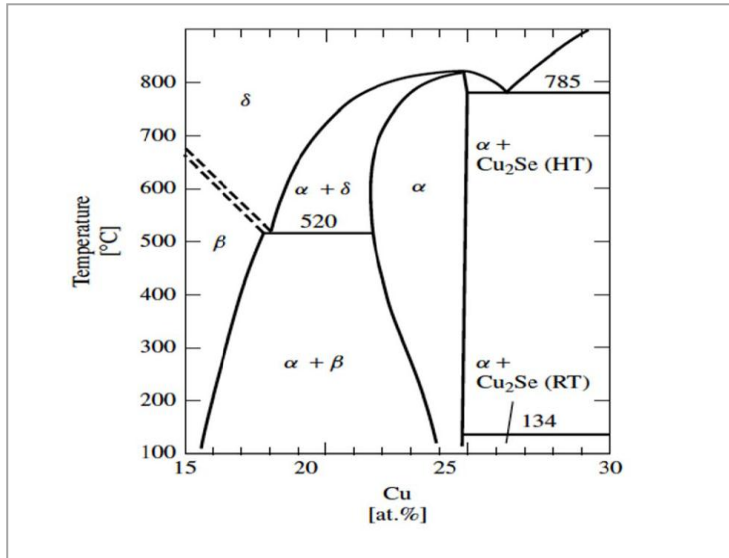


Figure 3.4 : Diagramme pseudo-binaire $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}$.

On trouve à partir du diagramme pseudo-binaire M.L Fearheiley [40] que le composé CuInSe_2 se forme à des températures d'environ 980°C.

Il est important de noter que la phase CuInSe_2 à basse température est relativement étroite et ne contient pas plus de 25% de Cu. Les cellules solaires qui ont atteint de hautes efficacités ont été élaborées à partir de films avec des compositions de 22 à 24 % de Cu.

3.2. Structure des bandes d'énergie dans le CIS :

Shay et Wernicke ont tenté de modéliser la structure de bande dans le CuInSe_2 en se basant sur une théorie qui repose sur la définition pour chaque ternaire d'un composé binaire analogue ($\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Se}$ pour le CIS) dont la structure Zinc-blende, bien connu, présente de grande similitudes avec celle du ternaire. La structure de bandes du CIS se distingue de celles des composés ternaires (II-II')-VI classique par deux caractéristiques principales :

- La maille élémentaire qui a une structure plus complexe avec moins d'éléments de symétrie que ses homologues II-VI, avec en particulier une distorsion des tétraèdres.
- L'intervention des orbitales « d » du cuivre dans les liaisons hybrides avec les états « s » et « p » du sélénium.

Le modèle de structure établi à partir de cette théorie est présenté sur la figure 3.5. Il prévoit trois transitions directes A, B et C de la bande de valence vers la bande de conduction, provenant de la triple levée de dégénérescence dans la bande de valence, due à l'action du champ cristallin (Δ_{cf}) et à l'interaction spin-orbite (Δ_{so}).

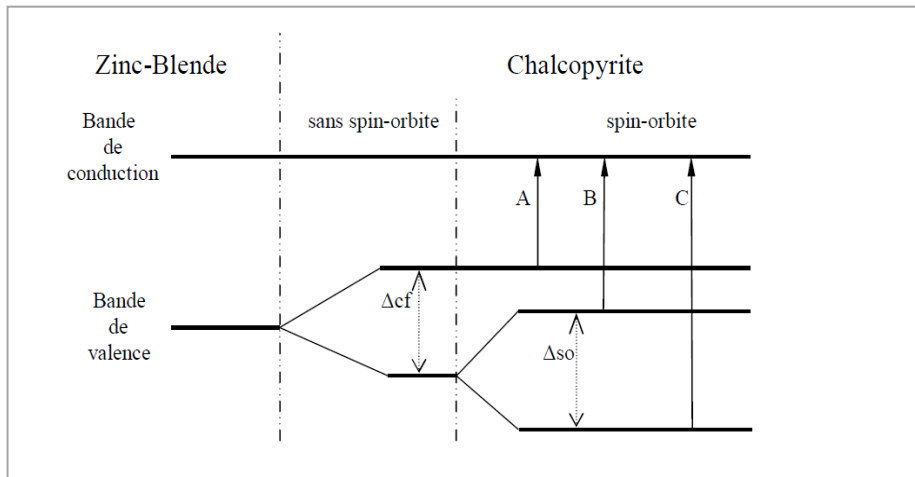


Figure 3.5 : Structure de bande d'un composé ternaire (I-III-VI₂) de structure chalcopyrite.

Une étude par électroréflectance effectuée sur le CIS avait prévu l'existence de ces trois niveaux et a donné les valeurs d'énergie de transitions A et B de l'ordre de 1.04eV et C d'énergie 1.27 eV, ce qui correspond à un paramètre d'interaction spin-orbite $\Delta_{so}=0.233$ au lieu de 0.48 eV prévu en théorie. Il est bien évident que le semi-conducteur CIS est à gap direct avec les extremums de bande d'énergie localisés au centre de la zone de Brillouin. Une première transition directe permise (A et B) est observée pour E_g variant de 0.98 à 1.04 eV. Une seconde transition (C) est également mis en évidence à des énergies plus élevées, entre 1.17 eV et 1.22 eV qui est liée à la levées de dégénérescence due à l'interaction spin-orbite (Δ_{so}).

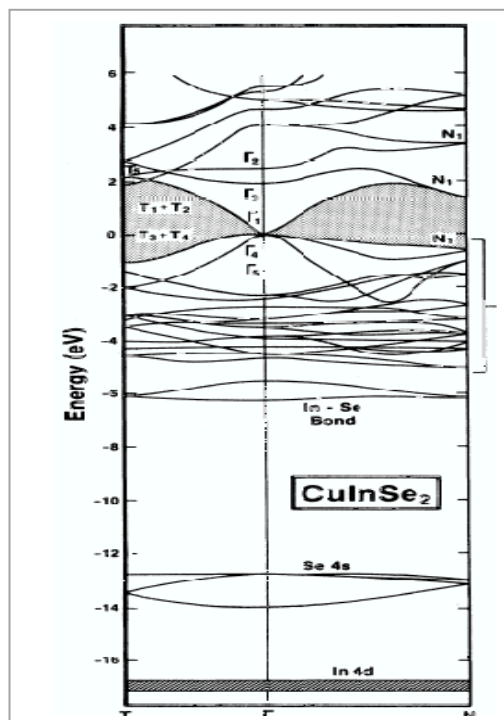


Figure 3.6: Structure de la bande d'énergie $CuInSe_2$ [61].

3.3. Microstructure et défauts dans le CIS :

Le cristal est défini par un empilement périodique d'atomes pour dire qu'il a une composition idéale. Mais, la présence de défauts dans la structure mène à une déviation de la composition.

La caractérisation de ces défauts est donc très utile pour la définition du type du matériau et l'identification de telles imperfections est difficile à cause de l'existence d'un grand nombre d'entre elles dans les composés ternaires. Des travaux ont été publiés par Zhang et al [50] à propos de la physique des défauts dans le CIS en utilisant la méthode *ab initio* et ont tiré d'importantes conclusions telles que :

- L'énergie de formation des défauts dépend fortement des conditions de croissance et des potentiels chimiques des espèces atomiques.
- La formation des sites vacants de cuivre V_{Cu} ont une énergie de formation extrêmement basse.
- V_{Cu} forment des niveaux accepteur peu profond ce qui explique le type p de la conduction du $CuInSe_2$.

3.3.1. Les défauts ponctuels :

- **Lacunes (défauts de Schottky) :**

Le défaut le plus simple, 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 thermique est donné par la relation [41] :

$$P = e^{\left(-\frac{E_v}{kT}\right)} \quad (3.1)$$

Où k est la constante de Boltzmann, T la température, E_v est l'énergie nécessaire pour qu'un atome puisse se déplacer de son site. Pour N atomes, la concentration des lacunes n à l'équilibre est donnée par :

$$\frac{n}{N-n} \approx e^{\left(-\frac{E_v}{kT}\right)} \quad (3.2)$$

Dans les composés ternaires tel que le CIS ce défaut est représenté par : V_{Cu} , V_{In} , V_{Se} .

- **Les défauts interstitiels (défauts de Frenkel) :**

On dit qu'il y'a défaut interstitiel lorsque un atome de reseau ou de nature chimique différente occupe un site non occupé dans le reseau, cela peut parfois être introduit volontairement et ça peut changer les propriétés mécaniques ou électriques du matériau.

Si le nombre n de défauts Frenkel est très inférieur au nombre N d'atomes du reseau et au nombre de N' sites interstitiels leur concentration est donnée par :

$$n \cong \sqrt{NN'} e^{\left(-\frac{E_1}{2kT}\right)} \quad (3.3)$$

Avec E_1 l'énergie nécessaire pour faire passer un atome d'un site normal à une position interstitielle.

○ **Les défauts de substitution (antisites) :**

C'est lorsque deux atomes changent leurs position dans le reseau cristallin .Dans le composé ternaire CuInSe_2 ces défauts sont représenté par : Cu_{In} , Cu_{Se} , In_{Cu} , In_{Se} , Se_{Cu} , Se_{In} .

Tableau3.2 : Energie de formation et type de defauts dans le CuInSe_2.			
	Défauts	Energie de formation (eV).	Type de défauts.
Lacunes	V_{Cu}	2.6	Accepteur
	V_{In}	2.8	Accepteur
	V_{Se}	2.4	Donneur-Accepteur
Interstitiels	Cu_i	5	Donneur
	In_i	22.4	Accepteur
	Se_i	-	-
Antisites	Cu_{In}	1.5	Accepteur
	Cu_{Se}	7.5	Donneur
	In_{Cu}	1.4	Donneur
	In_{Se}	5.5	Accepteur
	Se_{Cu}	9.1	Donneur
	Se_{In}	7.5	Accepteur

La conductivité électrique est fortement influencée par les défauts présents dans le cristal. Il est par conséquent possible de varier d'important paramètres électriques par une simple variation des rapports Cu/In ou /et par le changement de pression du sélénium utilisée pendant le recuit ou les processus de croissance [51].

Neumann et al [52] a considéré les sites vacants (lacunes), les interstitiels et les antisites dans le reseau comme des sources possibles de défauts électriquement actifs. Des échantillons ayant une conductivité p sont obtenus avec un déficit de Cu et un recuit sous haute pression de vapeur de Sélénium, tandis que des échantillons riches en Cu avec un déficit de Se tendent à présenter une conductivité de type n [53].

Ainsi, le site de Se vacant V_{Se} est considéré comme donneur dans le matériau de conduction de type n, et le site vacant V_{Cu} comme accepteur dans les échantillons de CuInSe_2 pauvre en Cu et de conduction de p.

3.3.2. Les impuretés de dopage :

3.3.2.1. Les impuretés de dopage usuelles :

On appelle impuretés de dopage usuelles, les impuretés qui introduisent dans la bande

interdite du semiconducteur :

- Soit des niveaux donneurs voisins du bas de la bande de conduction (1meV ou 10meV)
- Soit des niveaux accepteurs voisins du sommet de la bande de valence (1meV ou 10meV)

Ces niveaux voisins des limites de la bande interdite sont parfois appelés "niveaux légers" ou "shallow levels".

3.3.2.2. Les niveaux profonds :

D'autres impuretés, de même que certains défauts cristallins introduisent des niveaux d'énergies situés dans la région centrale de la bande interdite (niveaux profonds ou deep-levels).

Ces impuretés peuvent jouer le rôle d'accepteurs (capteur d'électron) ou de donneurs (fournisseur d'électrons). Toutefois en raison de l'éloignement de leur niveau de la bande de conduction (donneur) ou de la bande de valence (accepteur) elles ne constituent pas des dopants commodes puisqu'elles ne s'ionisent qu'à température élevée. Elles ont néanmoins une action sur la conductivité du matériau par effet de compensation. Le rôle le plus important des niveaux profonds est de contrôler la durée de vie des porteurs. Il est clair, que si le dispositif exige une durée de vie des porteurs longue, les niveaux profonds doivent être évités. Les défauts de niveaux d'énergies profonds jouent des rôles totalement différents. Ils contribuent de façon négligeable à la concentration des porteurs de courant. Par contre, leur fonction dans la plupart des cas est de réagir comme des catalyseurs pour la recombinaison des électrons et des trous. Ceci est accompli en leur fournissant un niveau quelque part au centre de la bande interdite. Puisque pour qu'une recombinaison d'un électron avec un trou puisse avoir lieu une quantité d'énergie égale à l'énergie de gap doit être dissipé en petites fractions.

A partir de la figure 3.7 qui montre les niveaux d'énergies de transition des défauts, V_{Cu} a un niveau accepteur superficiel $E(-/0) = E_v + 0.03eV$, V_{In} a un niveau profond qui est $E(-/0) = E_v + 0.17eV$. Tous les autres niveaux sont profonds incluant les deux niveaux accepteurs V_{In} . Les états de charges pour ces transitions sont donnés entre parenthèse [46].

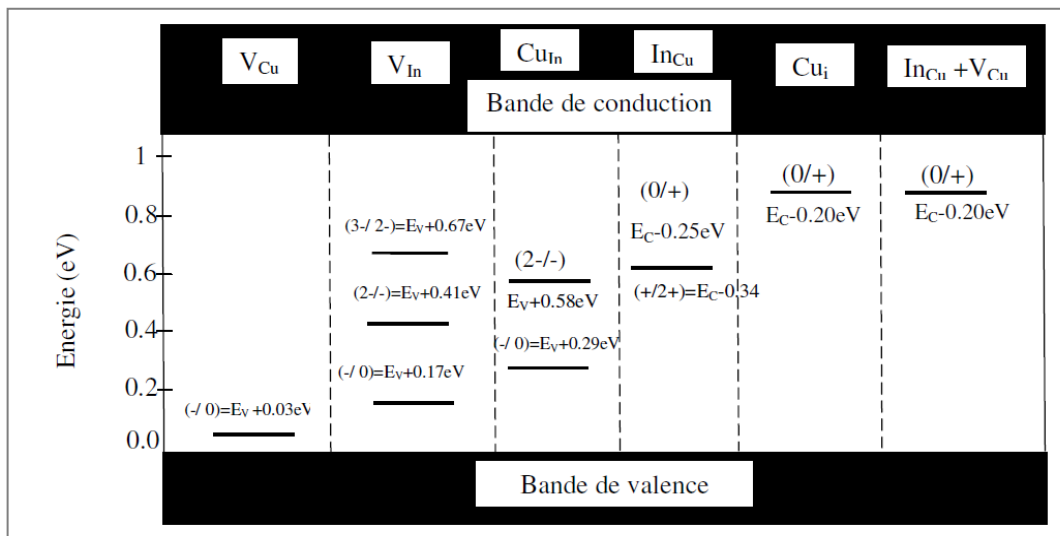


Figure 3.7 : Les niveaux d'énergie de transition des défauts dans le $CuInSe_2$ [46].

3.3.2. Les défauts cristallins :

Parmi lesquels on peut citer; les dislocations, défauts d'empilement, les macles etc. les dislocations contribuent à la dégradation des durées de vie des porteurs minoritaires dans le CIS, cependant, ce type de défauts n'est pas complètement inacceptable de par le fait que des dislocations ont été observées sur des couches minces de CIS ayant servi de matériaux de base pour les dispositifs présentant des rendements de conversion photovoltaïque supérieurs à 10%.

3.3.3. Les joints de grains :

Cristallographie :

Il est très important de noter que dans le cas des couches minces poly cristallines les rendements sont toujours plus élevés comparé à ceux obtenus sur des monocristaux. contrairement à l'observation conventionnelle dans le Si par exemple, la performance de cellules solaires poly cristallines est toujours réduites à cause du nombre élevé des centres de recombinaisons introduits par les états liés aux joints de grains. Comme les tailles des grains dans les couches poly cristallines sont entre (0.1 et 1 μm) alors qu'ils sont de l'ordre de 5 mm pour le Silicium, les joints de grains peuvent non seulement introduire une forte concentration d'états électroniques mais, aussi interagie avec d'autres défauts ponctuels extrinsèques et intrinsèques. La morphologie des surfaces CIS sont communément caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB), mais la microscopie à force atomique (AFM) et microscopie à transmission (MET) ont aussi prouvé leurs efficacités, une image au microscope électronique à balayage est montrée sur la figure 3.8.

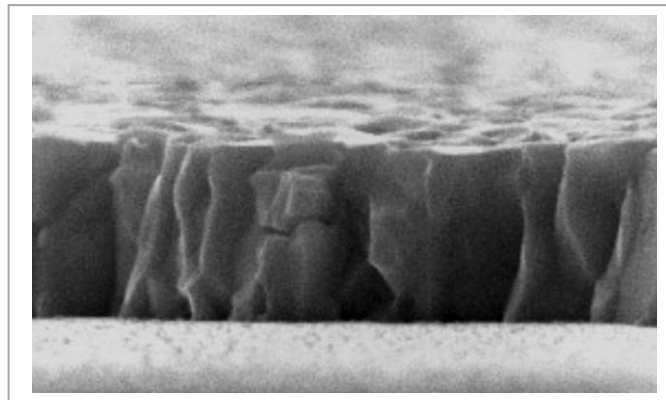


Figure 3.8 : Image MEB d'un film CIS déposé sur un substrat de Mo par Co-évaporation [37].

Structure de bande :

Dans un matériau poly cristallin la présence des joints des grains (noté GB) peut faciliter la formation des défauts relatifs aux lacunes et aux antisites. Tenant compte de leur énergie de formation, de nouvelles liaisons anions-anions et cations-cations peuvent avoir lieu permettant

aussi d'avoir de nouvelles coordinations tétraédriques, sur les défauts d'antisites et de lacunes reconstruites aux niveaux des joints de grains.

Les joints de grains constituent un changement de la symétrie de l'environnement électronique. La structure de bande perturbée permet alors la présence d'états plus au moins localisés, éventuellement située dans la bande interdite. Ces états vont contribuer à déterminer la position de niveaux de Fermi E_f dans le volume du matériau. Selon la charge totale présente sur ces états, il apparaît une barrière de potentiel ϕ_b^* à ces joints de grains (figure 3.9) qui va influencer les propriétés de transport des porteurs majoritaires (via une activation thermique de la mobilité) et minoritaires (via un piégeage ou des recombinaisons).

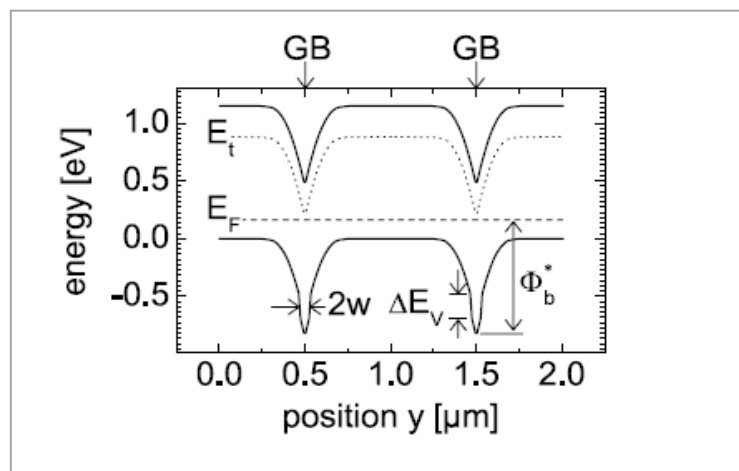


Figure 3.9 : Digramme de bandes d'énergie dans le cas d'un semi-conducteur de type n présentant des états de charges dans les joints de grains à l'équilibre.

La présence des joints de grains, a pour effet d'augmenter la différence entre mobilité de dérive et mobilité déduite par des mesures d'effet Hall. De plus, pour un échantillon fortement dopé (où les tailles de grains sont importantes) même si la densité de porteurs est voisine de 10^{14} - 10^{15} cm^{-3} , la conductivité est alors limitée par les joints de grains. Dans le cas où la densité de porteurs devient suffisamment élevés (entre 10^{19} et 10^{20} cm^{-3}), la diminution de la largeur de la barrière rend généralement le processus de la barrière de potentiel par effet tunnel très efficace. La résistivité n'est plus contrôlée par la traversée de la barrière mais par le volume des cristallites. Dans le cas d'un échantillon faiblement dopé, si la densité de porteurs est faible et donc insuffisante pour fournir la charge nécessaire à l'établissement d'une barrière efficace, la résistivité sera alors dominée soit par le volume du grain soit par la résistance offerte par les joints de grain si ceux-ci sont constitués par une phase ségréguée plus conductrice.

3.4. Propriétés optoélectroniques :

3.4.1. Propriétés optiques :

Le rendement des cellules solaires dépend principalement de la lumière absorbée par la couche absorbante. Du point de vue technologique la couche absorbante doit avoir une bande de gap optimale pour absorber la plus large gamme de longueurs d'ondes du spectre solaire avec un coefficient d'absorption élevé [38].

L'expression du coefficient d'absorption est donnée par l'expression [39] :

$$\alpha = \frac{A(E-E_g)^2}{E} \quad (3.4)$$

Où A est une constante qui dépend de la densité d'état associée aux photons absorbés, E l'énergie d'irradiation et E_g l'énergie de bande gap.

Le CuInSe_2 se distingue des autres matériaux photovoltaïques (CdTe , GaAs , CdS etc) par un coefficient d'absorption très élevé, supérieur à 10^5 cm^{-1} [38] dans le domaine du visible et du proche infrarouge.

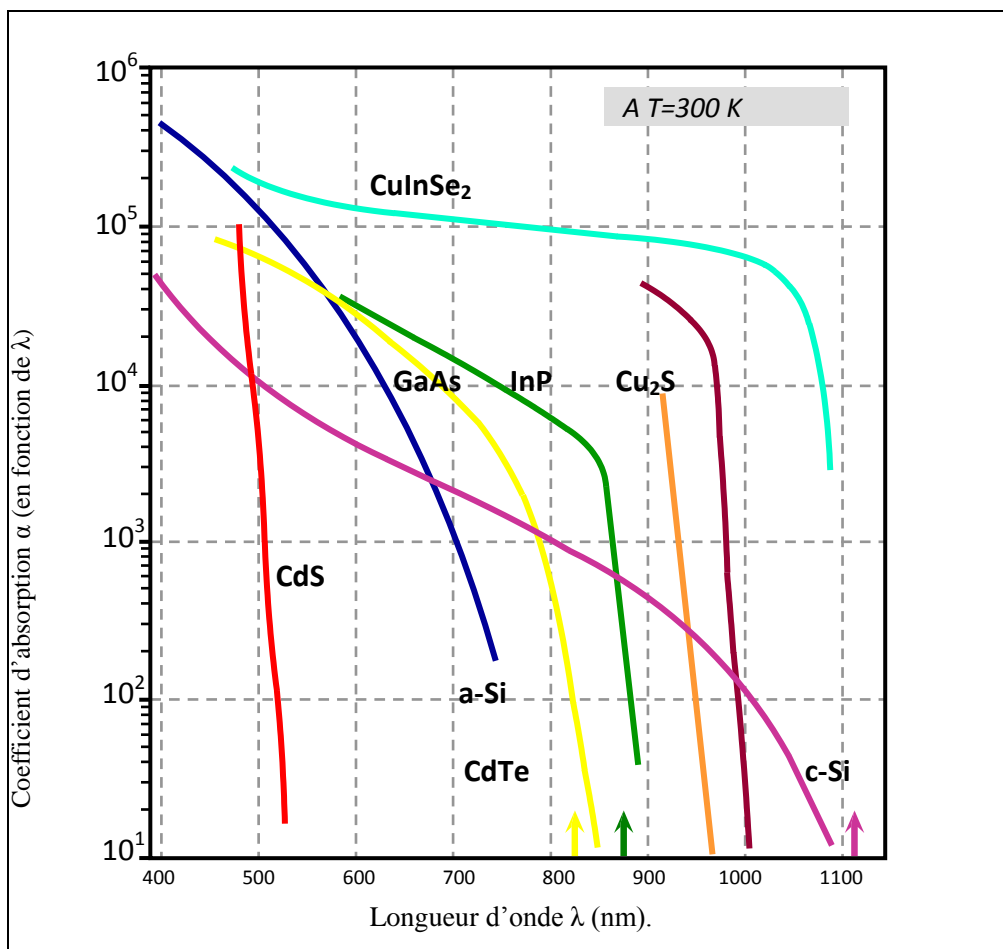


Figure 3.10: Coefficient d'absorption du CuInSe_2 et d'autres matériaux semi-conducteurs.

Des études faites sur des couches minces et des cristaux de CuInSe_2 ont montré que l'énergie de bande de gap est une fonction de la température, son expression a été donnée par Varshni (1967) [37] :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{(\beta + T)} \quad (3.5)$$

E_g est la bande de gap, $E(0)$ sa valeur à 0 K, β est un paramètre de l'ordre de la température de debye θ_d .

De plus, le CuInSe_2 est un semi-conducteur avec une bande interdite à transition directe, elle peut être évaluée à partir de la relation (3.1) et elle est de l'ordre de 1.02 ± 0.02 eV.

3.4.2. Propriétés électriques :

Les propriétés électriques (mobilité, conductivité etc) des matériaux semi-conducteurs utilisés dans les photopiles, sont importantes pour l'obtention de meilleures performances. Elles résultent principalement des déplacements des porteurs de charges dans le matériau [41].

Le CuInSe_2 est un semi-conducteur avec lequel on peut réaliser des homojonctions et des hétérojonctions. Les couches préparées avec un excès de Cu sont toujours de type p mais, les films minces riches en In peuvent être du type p ou n. Par un recuit sous une haute pression de Se, le matériau de type n peut être converti en type p, inversement, un recuit dans une basse pression de Se, sa conductivité peut être changée en type n [37].

Le tableau 3.2 rassemble les différents types de conductivités que peut avoir le CuInSe_2 en fonction des rapports Cu /In et Se/ (Cu+In) :

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

Différentes valeurs des mobilités ont été mesurées pour le CuInSe₂. Les plus hautes mobilités de trous qui sont de l'ordre de 200 cm²/Vs ont été obtenues pour des films épitaxiaux avec des concentrations de 10¹⁷ cm⁻³ en trous. Par ailleurs, des valeurs de mobilité électronique allant de 90 à 900 cm²/Vs ont été mesurées sur des cristaux de CuInSe₂ [37].

3.5. Méthodes de dépôt des couches minces de CuInSe₂ :

Il existe une large gamme de méthodes de préparation des matériaux en couches minces utilisées dans la fabrication des dispositifs photovoltaïques telles que les cellules à base de Si en couches minces de CdTe ou de CIS etc. Elles ont un impact très important sur les propriétés des films obtenus comme sur le coût de leur fabrication.

La préparation d'une cellule solaire standard à base de CuInSe₂ nécessite plusieurs étapes aussi importantes les une que les autres. Elle commence à partir du dépôt de 1 à 2 μm d'épaisseur de Mo qui va servir de contact arrière, il est souvent réalisé par pulvérisation cathodique. Après dépôt de la couche absorbante CuInSe₂, de la couche tampon (généralement du CdS) et de l'oxyde transparent conducteur (OTC), de l'Al ou du Ni sont déposés sur l'OTC afin d'augmenter sa conductivité.

Enfin, un revêtement antireflet (du MgF₂) est ajouté afin de minimiser les pertes par réflexions et augmenter l'efficacité du dispositif.

Dans ce chapitre nous nous focalisons uniquement sur les différentes techniques d'élaboration des films CuInSe₂.

Il est généralement connu que les techniques d'élaboration de couches se reposent toujours sur le même principe qui s'effectue en trois principales étapes :

- Produire des espèces ioniques moléculaires ou atomiques appropriées.
- Transporter les molécules ou les atomes sur un substrat.
- Condenser ces espèces sur le substrat, directement ou bien via une réaction chimique ou électrochimique afin de former un dépôt solide.

Une multitude de techniques peuvent être utilisées dans le but d'obtenir des films minces de CuInSe₂, mais seulement certaines d'entre elles ont permis d'obtenir des rendements élevés (supérieurs à 15%) en matière d'efficacité sur des cellules solaires à base de CuInSe₂ [42].

Il existe deux méthodes de dépôt du CuInSe₂ prometteuses pour la fabrication commerciale des modules qui, toutes les deux ont été utilisées et ont démontré des efficacités élevées sur les dispositifs photovoltaïques. La première approche est la Co-évaporation sous vide dans laquelle tous les constituants, Cu, In et Se, sont simultanément déposés sur un substrat porté à une température de 400 à 600 °C. Le film CuInSe₂ est formé suivant un processus de croissance en une seule étape. Ceci est souvent réalisé par évaporation thermique de sources élémentaires des éléments Cu, In et Se à des températures supérieures à 1000°C.

La deuxième technique s'effectue en deux étapes, elle consiste en un recuit réactif des couches de Cu-In déposées préalablement par d'autres procédés de dépôt dans une atmosphère contenant du Se à des températures d'environ 400 à 600 °C.

3.5.1. Co-évaporation des trois éléments Cu-In-Se:

La méthode de dépôt qui rentre dans l'élaboration des couches absorbantes à la base des cellules qui ont atteint des rendements très élevés semble être la Co-évaporation des trois éléments Cu-In-Se à partir de sources élémentaires en présence d'un excès de vapeur de Se.

Le processus de Co-évaporation en trois étapes mis au point par le laboratoire national des énergies renouvelables (*National renewables energies laboratory*, NREL) aux Etats-Unis et est basé sur le procédé bicouche de Boeing [42].

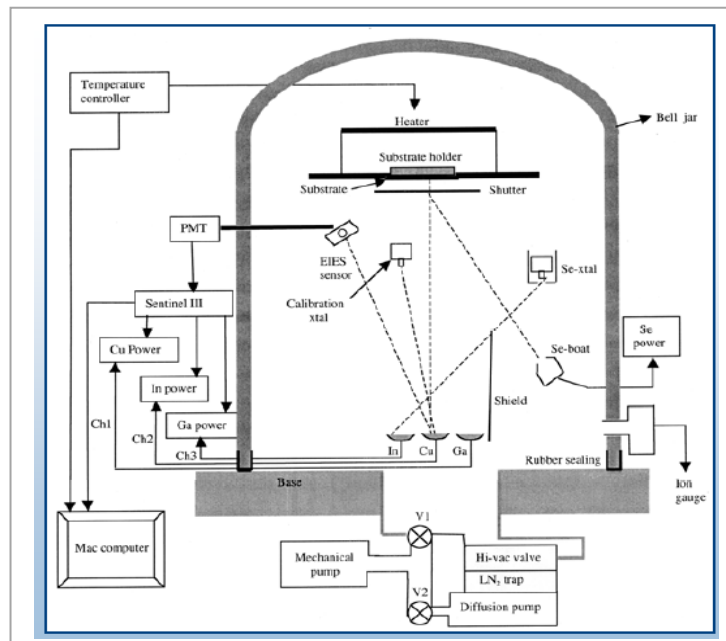


Figure 3.11 : Dispositif de Co-évaporation.

La technique consiste à déposer simultanément le sélénium dont le creuset est chauffé à une température comprise entre 300°C et 320°C, du Cuivre à 1360 °C et de l'Indium à 900 °C sur un substrat de Molybdène d'une épaisseur de 0.25 µm. Ce dernier, déposé sur du verre ordinaire maintenu à une température comprise entre 450 °C et 550 °C [43].

Le processus de dépôt se passe sous vide secondaire de l'ordre de $4 \cdot 10^{-6}$ torr. Le dispositif est constitué d'un compartiment contenant le substrat, les trois sources d'évaporation dont deux creuset pour le Cu et l'In respectivement en Tantale et en Tungstène. Pour le Se on dispose souvent d'un creuset en céramique entouré d'un filament de Tungstène (figure 3.11).



Figure 3.12 : Image MEB d'un film CIS déposé par Co-évaporation [64].

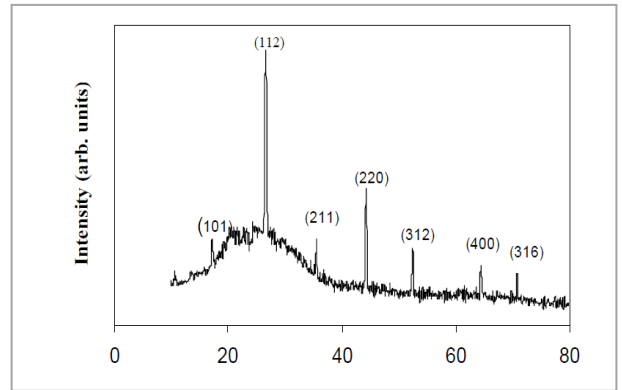


Figure 3.13 : Spectre de diffraction aux rayons X sur un film CIS déposé par Co-évaporation.

Les figures 3.12 et 3.13 montrent une image obtenue par microscopie MEB et un spectre de diffraction aux rayons X d'un film CIS déposé par la technique de Co-évaporation.

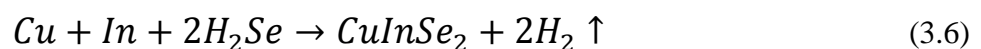
Les films CuInSe_2 sont de nature polycristalline montrant une structure chalcopyrite, les cristaux ont tendance à s'orienter suivant une direction privilégiée (112). L'image MEB montre bien la nature cristalline des films CuInSe_2 [64].

3.5.2. Sélénisation des films Cu-In :

La deuxième approche pour la déposition des films minces CuInSe_2 est le processus en deux étapes appelé « sélénisation ». Cette technique a été mise en œuvre pour la première fois par Grindle et al., où des films Cu-In ont été déposés par pulvérisation cathodique puis entrés en réaction avec du Sulfure d'hydrogène H_2S pour donner des couches de CuInS_2 . Celle-ci a été ensuite adoptée par Chu et al. pour la réalisation des films minces CuInSe_2 . Le rendement record atteint par ce procédé en utilisant du H_2Se est de 16% [37].

Elle consiste en premier lieu, à déposer des épaisseurs appropriées de Cu et d'In souvent par pulvérisation cathodique sur un substrat de verre recouvert de Mo. En deuxième lieu, les couches Cu-In sont recuites dans une atmosphère contenant du H_2Se ou de l'Ar à des températures avoisinant les 450 °C à 550 °C, pour une durée d'environ 60 min, pour donner enfin des films minces avec environ 2.5 μm d'épaisseur [45].

Le CuInSe_2 est obtenu suite à la réaction de Cu-In avec le H_2Se , la réaction de sélénisation est donnée par l'équation (3.3) :



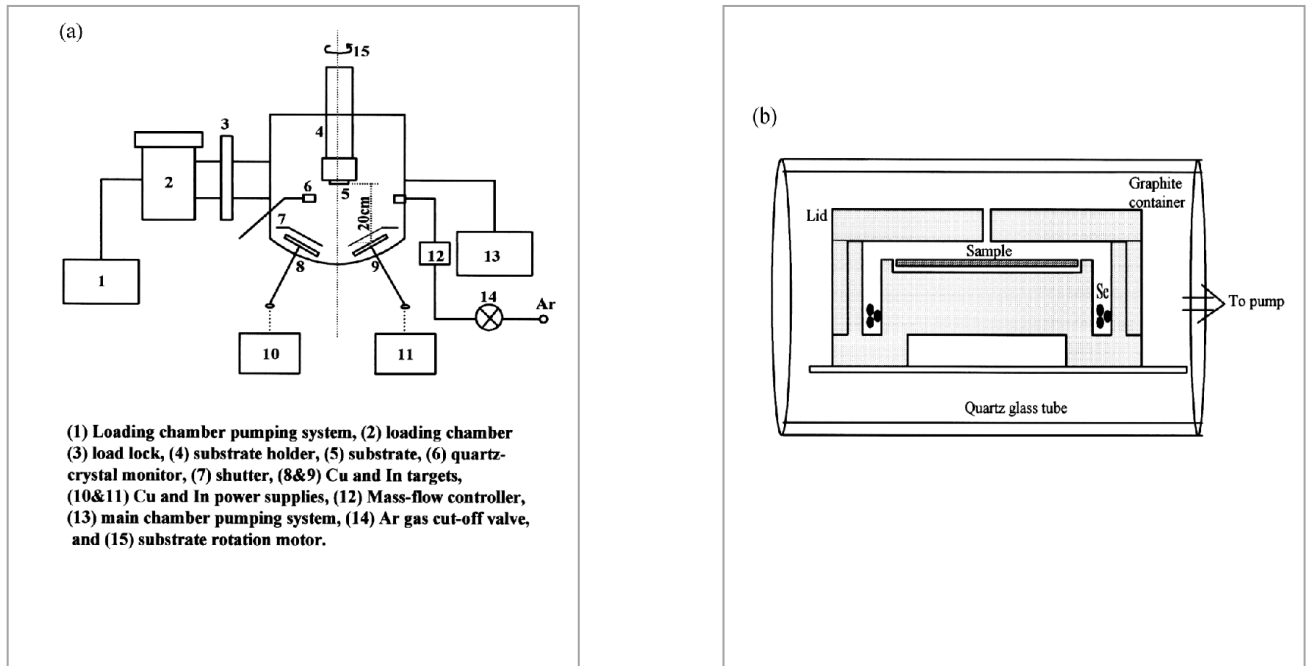


Figure 3.14: Schéma du processus de selenisation.
 a) Dispositif de pulvérisation des films Cu-In.
 b) système de selenisation.

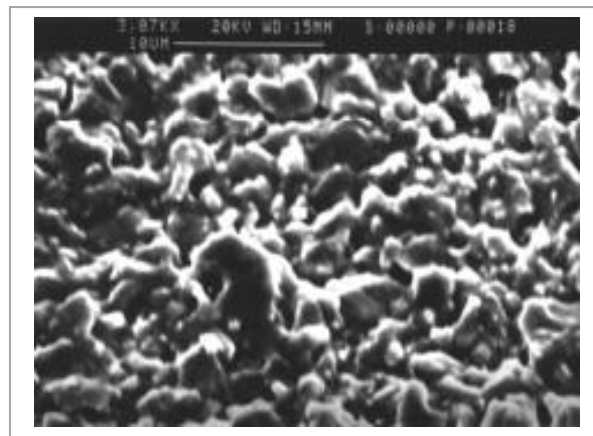


Figure 3.15: image MEB d'un film CIS préparé avec la technique selenisation [65].

La figure 3.15 montre une image sous microscopie MEB de films CIS préparés par sélénisation. Les films sélénisés sous vide montrent une taille de grain large, une morphologie de surface uniforme. Par conséquent, la pulvérisation des films précurseurs de Cu-In suivi du processus de sélénisation sous vide a un potentiel considérable pour la préparation des films minces CIS pour des utilisations photovoltaïques.

3.5.3. L'électrodéposition :

La technique d'électrodéposition consiste à élaborer le CuInSe_2 à partir d'un bain électrolytique contenant les éléments Cu-In-Se souvent sous forme (CuCl_2 , InCl_3 , SeO_2). Les cations se déchargent au début sur l'électrolyse sur la surface cathodique. Lorsque ceux-ci sont assez nombreux, le germe peut alors croître et le cristal se développe suivant des directions privilégiées.

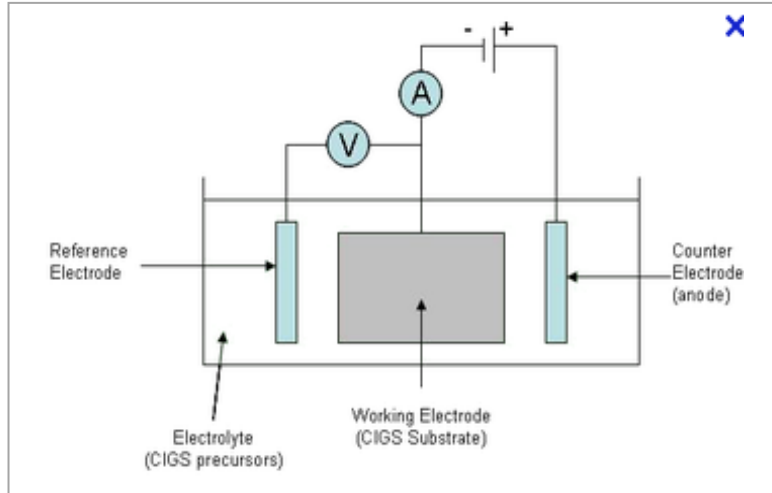


Figure 3.16 : Schéma du principe de l'électrodéposition.

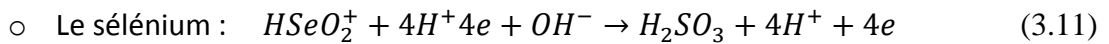
L'électrodéposition des éléments ternaires est très difficile à cause de la différence du potentiel d'équilibre (de dépôt) de chaque élément. Pour le CuInSe_2 les réactions électrochimiques de déposition individuelles des éléments sont données par les équations de Nernst :



$$E = E_{\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}} \right) \quad (3.8)$$



$$E = E_{\text{In}}^0 + \frac{RT}{3F} \ln \left(\frac{a_{\text{In}^{3+}}}{a_{\text{In}}} \right) \quad (3.10)$$



$$E = E_{\text{Se}}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{a_{\text{HSeO}_2^+}}{a_{\text{Se}}} \right) + \frac{3RT}{4F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (3.12)$$

Avec E le potentiel d'équilibre de l'électrode, $a_{\text{Cu}^{2+}}$, $a_{\text{In}^{3+}}$ et a_{HSeO_2} sont les activités des ions dans la solution.

a_{Cu} , a_{In} et a_{Se} sont les activités des atomes Cu, In et Se dans l'électro dépôt . F est la constante de faraday.

Les potentiels de dépôt des éléments Cu, In et Se sont différents, pour les déposer en même temps les potentiels individuels doivent être rapprochés, régalemment en utilisant des agents complexant ou bien par l'ajustement de la concentration de chaque ion et le PH de l'électrolyte [38].

3.5.4. Dépôt par technique sol gel :

C'est l'une des voix chimiques pour la préparation du CuInSe_2 . Elle consiste tout d'abord à la mise au point d'une suspension stable (sol) à partir de processus chimique en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interaction entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé à travers un milieu liquide. Le système est alors dans l'état gel. Ces gels dites humides sont en suite transformé en matière sèche amorphes par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

- Le spin-coating ou centrifugation : qui consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.

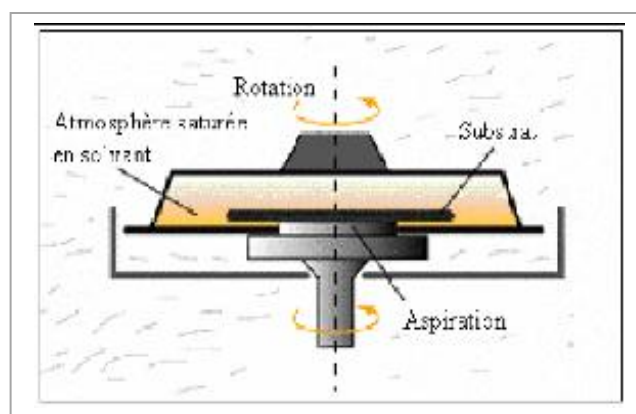


Figure 3.17: Dispositif expérimental de dépôt par spin coating.

- Le dip coating ou trempé : qui consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et le retirer.

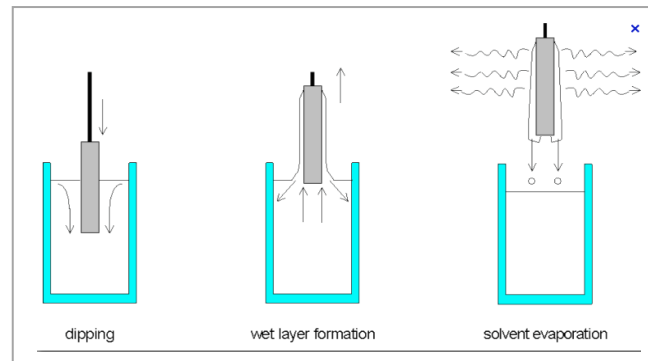


Figure 3.18: Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonte à vitesse constante.

Du point de vu industriel, cette technique souffre de deux inconvénients majeurs, à savoir la faible épaisseur obtenue après une seule étape de dépôt et la courte durée de vie des solutions préparées.

3.5.5. La pulvérisation cathodique :

Mise en évidence par Grove en 1852 [45] cette méthode consiste à bombarder une cible servant de cathode avec des ions en argon d'énergie suffisante pour lui arracher ses atomes (figure3.13). On introduit l'Argon dans l'enceinte de dépôt sous une faible pression, la cathode sur laquelle est montée la cible de pulvérisation constituée du matériau à déposer est polarisée négativement. Une décharge électrique se forme entre la cathode et les substrats, et le milieu gazeux devient ionisé, il s'ensuit la coexistence d'ions positifs négatifs et d'espèces neutres ce qu'on appelle un plasma. Sous l'effet de différence de potentiel, les ions Argon attirés par la

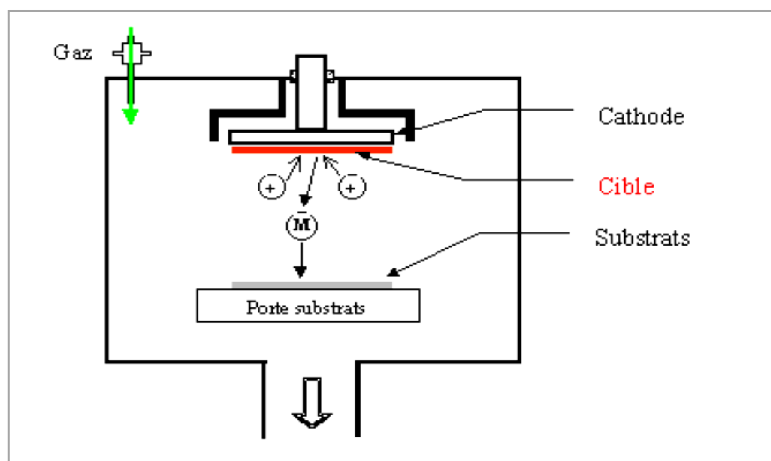


Figure 3.19 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.

cathode, bombardent la cible de pulvérisation. Des atomes de la cible sont alors éjectés et vont se déposer sur les substrats.

3.5.6. Dépôt chimique en phase vapeur :

Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur telles que la MOCVD pour (*Metal Organique-Chemical Vapor Deposition*) ont été utilisées pour réaliser des films de CuInSe_2 ou $\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{Se}_2$. Le principal avantage qu'elle présente c'est qu'elles ne requièrent pas de hautes températures pour le dépôt des couches minces comparées à la technique de Co-évaporation.

Des films de CuInSe_2 sont déposés à des températures d'environ 400 à 450 °C sous des basses pressions à partir de composés complexes Methyl-n-hexyldiselenocarbonate de Cu et In ($\text{Cu}(\text{Se}_2\text{CNCH}_3\text{C}_6\text{H}_3)_2$ et $\text{In}(\text{Se}_2\text{CNCH}_3\text{C}_6\text{H}_3)_3$). Les films obtenus sont à compositions stœchiométriques avec une bande de gap estimée à 1.08 eV [42].

3.5.7. Pulvérisation réactive par spray :

Dans cette méthode les films CuInSe_2 ou CIGS sont préparés à partir de solutions acides aqueuses ou des solutions aqueuses éthanoïques CuCl_2 , InCl_3 , GaCl_3 . Les films préalablement préparés sont ensuite pulvérisés sur un substrat préchauffé à une température constante de 350 à 400 °C. Finalement un recuit post-dépôt peut être réalisé sous des températures allant de 450°C à 500°C dans divers environnements tels que le H_2 , H_2Se etc.

Il a été observé que les films déposés à partir des solutions aqueuses à 400 °C sont uniformes et présentent une excellente adhérence au substrat.

Malgré des résultats prometteurs, la pulvérisation par spray reste une technique qui donne des rendements très bas relativement aux autres techniques [42].

Conclusion

Le chapitre résume les différentes propriétés physiques du composé ternaire semi-conducteur CuInSe_2 publiés jusqu'à présent. Il a été constaté par l'intermédiaire des techniques de caractérisation électriques, optiques et morphologiques qu'il existe une présence d'un grand nombre de défauts intrinsèques qui sont électriquement actifs. Il est à noter que malgré l'intérêt porté à ce composé pour l'utilisation photovoltaïque, ses applications restent limitées et ceci à cause de la structure complexe de ses défauts

intrinsèques dont l'identification reste incomplète à cause du manque de données expérimentales.

Ainsi, des efforts considérables doivent être fournis afin de comprendre davantage les propriétés du CIS et d'optimiser son utilisation pour la fabrication des composants photovoltaïques.