Université Tunis El Manar
LPMC

Université Montpellier II
IES

T H E S E DE DOCTORAT

réalisée en cotutelle entre

L'UNIVERSITE DE TUNIS EL MANAR
FACULTÉ DES SCIENCES DE TUNIS

&

UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

Ecoles Doctorales : Tunis : Physique
Montpellier : Information, Structures, Systèmes (I2S)
Spécialité : Electronique.

présentée

par

Nourhene KAMOUN ALLOUCHE

Soutenue le 16 Décembre 2011

Elaboration par voies chimiques aqueuses et caractérisation de couches minces de composés ternaires et binaires : $CuInS_2$, Cu_2S, In_2S_3, ZnS, ZnO et SnO_2 ; mesures des performances des dispositifs photovoltaïques incluant ces couches.

Alain FOUCARAN	Université de Montpellier II, France	Président
Noureddine YACOUBI	Institut Préparatoire de Nabeul, Tunisie	Rapporteur
Bouchaib HARTITI	Université de Mohammédia, Maroc	Rapporteur
Najoua KAMOUN TURKI	Université de Tunis El Manar, Tunisie	CoDirecteur de thèse
Michel CASTAGNE	Université de Montpellier II, France	CoDirecteur de thèse
Radhouane CHTOUROU	Technolopole Borj Cedria, Tunisie	Examinateur
Cathy GUASCH	Université de Montpellier II, France	Examinateur

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A ma chère Princesse : Cyrine.

A mon mari et à mes très chers parents.

A ma sœur Narjes et son mari.

A mes sœurs : Imen et Malek.

A mes charmantes nièces : Farah et Yesmine.

A toute ma famille et ma belle famille.

A tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Que toutes les personnes qui ont contribué à cette thèse et m'ont aidé d'une façon ou d'une autre à mener à bien ce travail trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance et mes remerciements à mes Directeurs de thèse, Monsieur Michel CASTAGNE, Professeur à l'Institut d'Electronique du Sud – Université de Montpellier II, et Madame Najoua KAMOUN TURKI, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis – Université de Tunis El Manar, pour leur disponibilité, leurs conseils et leur investissement dans ce travail.

Je remercie chaleureusement Madame Cathy GUASCH, ma codirectrice de thèse, pour son attention et ses encouragements.

Que Monsieur Alain FOUCARAN, Professeur à l'Institut d'Electronique du Sud – Université de Montpellier II, trouve ici l'expression de mes considérables respects pour m'avoir honoré en acceptant de présider le jury.

Je remercie Monsieur Noureddine YACOUBI, Professeur à l'Institut Préparatoire de Nabeul et Monsieur Bouchaib HARTITI, Professeur à l'Université de Mohammedia-Maroc, d'avoir accepté de rapporter mon mémoire de thèse, se fut un grand honneur pour moi.

Je remercie sincèrement Monsieur Radhouane CHTOUROU, Professeur au Technolopole Borj Cedria, de m'avoir fait le plaisir de participer au jury.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans le soutien permanent et les encouragements de Monsieur Raouf BENNACEUR, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis – Université de Tunis et de Monsieur Tarek BEN NASR, et de Madame Neila Jebbari.

Mes remerciements vont également vers tous les membres de l'Institut d'Electronique du Sud de l'université Montpellier II, du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'université Tunis El-Manar, qui, m'ont encouragé et soutenu.

Enfin, je ne saurais terminer sans adresser un remerciement particulier pour tous ceux qui m'ont aidé et soutenu.

Merci à tous

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE **1**

CHAPITRE I **:** *COMPOSES BINAIRES ET TERNAIRES UTILISES DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES EN COUCHES MINCES : GENERALITES ET DESCRIPTION DES TECHNIQUES D'ELABORATION MISES EN ŒUVRE PAR VOIE CHIMIQUE AQUEUSE ; METHODES DE CARACTERISATION EMPLOYEES* 3

A- GENERALITES SUR LES MATERIAUX MIS EN JEU 3

I – Le Chalcocite Cu_2S : 3

I.1- Applications et techniques d'élaboration : 3

I.2- Propriétés structurales : 4

I.3- Morphologie des couches : 7

II- Le chalcopyrite $CuInS_2$: 9

III- Les sulfures d'indium (In_2S_3) et de zinc (ZnS) : 10

III.1- Le sulfure d'indium (In_2S_3): 10

III.2- Le sulfure de zinc (ZnS) : 10

IV- Les oxydes de zinc (ZnO) et d'étain (SnO_2) : 12

IV.1- L'oxyde de zinc : 12

IV.2- L'oxyde d'étain : 13

B- ELABORATION DE COUCHES MINCES PAR VOIE CHIMIQUE AQUEUSE 13

I - Dépôt chimique en solution (CBD) : 13

I.1- Introduction : 13

I.2- Principe de la croissance par CBD : 15

I.3- Dispositif expérimental pour l'élaboration des couches minces par CBD : 17

II- Pulvérisation chimique réactive en phase liquide : 18

II.1- Pulvérisation chimique réactive en phase liquide avec air (spray) : 19

II.2- Pulvérisation chimique réactive en phase liquide sans air (P.S.A) : 21

C- CONDITIONS EXPERIMENTALES MISES EN ŒUVRE POUR L'ELABORATION DES COUCHES MINCES DE Cu_2S, $CuInS_2$, In_2S_3, ZNO, ZNS ET SnO_2 PAR VOIE CHIMIQUE AQUEUSE 22

I- Préparation des substrats de verre et de pyrex: 22

II - Elaboration des couches minces d'oxyde d'étain (SnO_2) et d'oxyde de zinc (ZnO) : 22

III- Préparation des couches minces de Cu_2S par la technique de CBD: 23

IV- Préparation des couches minces de $CuInS_2$: 25
IV.1-Par la technique de spray 25
IV.2-Par la technique de pulvérisation chimique sans air (PSA) 26

V- Elaboration des couches minces d'In_2S_3 : 27
V.1- Par la technique de spray : 27
V.2- Par la technique de CBD : 27

VI- Réalisation des couches minces de sulfure de zinc (ZnS) par CBD : 27

D- LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION UTILISEES : 28

I- Analyse des propriétés structurales par diffraction des rayons X : 29

II- Analyse de la morphologie de surface 30
II.1-Microscopie électronique à balayage : 30
II.2- Microscopie à force atomique (AFM) : 31

III- Analyse chimique de surface par Spectroscopie d'Electron Auger : 32
III.1- Principe : 32
III.2- Dispositif expérimental : 33

IV- Mesures du potentiel de surface par Sonde de Kelvin : 34

V- Analyse des propriétés optiques par spectrophotométrie en réflexion et en transmission : 36

E- CONCLUSION : 38

CHAPITRE II : Cu_2S ELABORE EN COUCHES MINCES PAR CBD : CARACTERISTIQUES PHYSIQUES EN FONCTION DES PARAMETRES DU PROCEDE 42

A- EFFETS DU TEMPS DE DEPOT: 42

I- Analyse cristallographique : 43
I.1- Cas du substrat verre : 43
I.2- Cas du substrat SnO_2/verre : 45
I.3- Conclusion : 45

II- Analyse de la composition chimique en volume par (EDS) : 45

III - Analyse de la composition chimique de surface par spectroscopie d'électrons Auger : 47

IV- Analyse morphologique : 48
IV.1- Analyse de la topographie de surface par AFM : 48
IV.2- Analyse de la topographie de surface par MEB : 51

V- Mesure du potentiel de surface par la méthode de Kelvin : 52

VI- Propriétés optiques des couches minces de Cu_2S : 53

VII- Bilan de l'étude faite sur couches minces préparées pendant différents temps de dépôt t_D : 55

B- EFFET DU PH DE LA SOLUTION DE DEPOT : 56

I- Analyse cristallographique : 56
I.1- Cas du substrat verre : 56
I.2- Cas du substrat SnO_2/verre : 59

II- Analyse de la composition chimique en volume par (EDS) : 59

III- Analyse de la composition chimique de surface des couches par spectroscopie d'électrons Auger : 61

IV- Analyse morphologique : 63
IV.1- Analyse de la topographie de surface par AFM : 63
IV.2- Analyse de la topographie de surface par MEB : 66

V- Détermination du potentiel de surface par la méthode de Kelvin : 68

VI- Propriétés optiques des couches minces de Cu_2S : 69

C- EFFET DU DEPOT SUCCESSIF DE PLUSIEURS COUCHES : 73

I- Analyse cristallographique : 73
I.1- Cas du substrat verre : 73
I.2- Cas du substrat SnO_2/verre : 75

II- Analyse de la composition chimique en volume par (EDS) : 75

III- Analyse morphologique : 78
III.1- Analyse de la topographie de surface par AFM : 78
III.2- Analyse de la topographie de surface par MEB : 79

IV- Propriétés optiques des multicouches de Cu_2S : 81

D- CONCLUSION : 82

***CHAPITRE III* : *FABRICATION DE COUCHES MINCES DE $CuInS_2$ PAR VOIES CHIMIQUES AQUEUSES ET CARACTERISATIONS PHYSIQUES* 85**

A - METHODE CBD : ELABORATION DU IN_2S_3, PUIS DE MULTICOUCHES CU_2S / IN_2S_3 POUR L'ELABORATION DU TERNAIRE $CUINS_2$:..... 85

I- Le binaire In_2S_3: 85
I.1- Elaboration : 85
I.2- Etude cristallographique :..... 85
I.3- Etude morphologique :..... 86

II- Le ternaire $CuInS_2$ élaboré à partir des binaires Cu_2S et In_2S_3: 87
II.1- Elaboration : 87

B- PULVERISATION CHIMIQUE SANS AIR : CARACTERISATIONS PHYSIQUES DU $CUINS_2$:..... 93

I- Analyse cristallographique : 93

II- Analyse de la composition chimique par (EDS) :..... 94

III- Analyse morphologique de surface par AFM :..... 95

C- PULVERISATION CHIMIQUE REACTIVE (SPRAY): $CUINS_2$:AL ET IN_2S_3:AL..... 96

I- Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces de $CuInS_2$: 96
I.1-Analyse cristallographique : Etude de l'influence de l'ajout d'aluminium 96
I.2- analyse morphologique : 97
I.3- Analyse de la composition chimique de surface par AES : 99
I.4- Etude des propriétés optiques : 100
I.5- Etude des propriétés électriques..... 103

II- Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'In_2S_3 : effet de l'ajout d'aluminium dans la solution de spray :..... 104

D- CONCLUSION :.....107

***CHAPITRE IV*: *CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES A BASE DE $CUINS_2$*.....110**

A- PRINCIPES THEORIQUE GENERAUX DE FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE :.....110

I- Interaction photon/semi-conducteur :..... 110

III- Caractéristiques électriques d'une cellule photovoltaïque :..... 114
III.1- Généralités : 114
III.2- Modélisation d'algorithme numérique 117
III.3- Modélisation simple de la photodiode..... 120

B- Résultats expérimentaux sur cellule élaborée par pulvérisation chimique sans air (PSA) : caractérisations structurale, morphologique, optique et électrique 125
I- Analyse cristallographique : 126

II- Analyse de la topographie par MEB : 128
III- Propriétés optiques : 130
IV- Caractérisation électrique des cellules 1 : $CuInS_2/In_2S_3/ZnO/SnO_2$/verre, et 2 : $CuInS_2$/ ZnO/SnO_2/verre ; extraction des paramètres et discussion 132
V- Conclusion : 136

C- ETUDES DE CELLULES A BASE DE $CUINS_2$ FABRIQUEES PAR SPRAY :.....137
I- Cellule $CuInS_2/In_2S_3$:Al/SnO_2/Pyrex :..... 137
II- Cellule $CuInS_2$/ZnS:In/SnO_2/Pyrex : 146
III- Conclusions relatives aux cellules élaborées sur In_2S_3:Al et sur ZnS:In. 151

D- CONCLUSION : 152

***CONCLUSION GENERALE*.....155**

***ANNEXE 1* 160**

Introduction générale

Fournis par le soleil, le vent, la chaleur de la terre, les chutes d'eau, les marées ou encore la croissance des végétaux, les énergies renouvelables n'engendrent pas ou peu de déchets ou d'émissions polluantes. Elles participent à la lutte contre l'effet de serre et les rejets de CO_2 dans l'atmosphère. Le solaire (solaire photovoltaïque, solaire thermique), l'hydroélectricité, l'éolien, la biomasse, la géothermie sont des énergies flux inépuisables par rapport aux "énergies stock" tirées des gisements de combustibles fossiles en voie de raréfaction : pétrole, charbon, lignite, gaz naturel.

Dans le cadre de la diversification des sources d'énergie et en particulier le développement des énergies renouvelables, de très nombreux efforts de recherche ont été entrepris sur un assez grand nombre de matériaux depuis quelques dizaines d'années, afin d'arriver à des cellules photovoltaïques en couches minces possédant, à la fois, un bon rendement de conversion et un faible coût. Récemment, des avancées remarquables ont été obtenues sur des matériaux ternaires de type chalcopyrites, avec comme référence le diséléniure de cuivre et d'indium ($CuInSe_2$) et le disulfure de cuivre et d'indium ($CuInS_2$). Cette filière est devenue rapidement une référence, aboutissant récemment à la commercialisation de panneaux solaires "en couches minces".

Les travaux de ces dernières années ont montré que les dispositifs basés sur la fabrication de cellules CdS / $CuInS_2$ ou CdS / $CuInGa(Se,S)_2$ ont des qualités remarquables. Cependant le matériau CdS a une toxicité importante et reconnue. L'équipe du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'Université de Tunis El Manar dans laquelle je m'intègre, a cherché à remplacer le CdS par les composés In_2S_3 ou ZnS. Des alternatives peu couteuses sont également proposées pour l'élaboration de couches absorbantes de type $CuInS_2$ ou I-III-VI_2. Cette thèse a été engagée en collaboration avec l'Institut d'Electronique du Sud à l'Université de Montpellier II, dans le cadre d'un projet Utique (CMCU 2007, n°07S1304). Elle a fait l'objet d'une convention de cotutelle entre l'Université de Tunis El Manar et l'Université de Montpellier II.

Dans le cadre de cette thèse, deux principaux objectifs ont été poursuivis. D'une part, l'élaboration de couches minces de Cu_2S par la méthode de dépôt chimique en solution (CBD) en vue de fabriquer le matériau $CuInS_2$ par cette méthode. En effet, la complexité des réactions chimiques et la cinétique qui gèrent le bain chimique du ternaire $CuInS_2$ n'a pas

permis jusqu'ici de réaliser un tel dépôt directement. D'autre part, la réalisation de différentes hétérostructures dans le but de tester leur efficacité de conversion photovoltaïque. Toutes les couches minces des hétérostructures sont élaborées par des méthodes de croissance peu couteuses telles que la CBD, le spray avec air ou le spray sans air. D'ailleurs, j'ai participé à la conception, la fabrication, la mise en place et les essais d'un nouveau dispositif de spray qui a été monté durant cette thèse au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée.

Ce manuscrit est scindé en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, je présente une revue bibliographique sur les matériaux Cu_2S, $CuInS_2$, In_2S_3, ZnS, et SnO_2, ainsi que le principe des trois différentes méthodes de croissance par voie chimique aqueuse utilisée. Les conditions expérimentales de préparation des couches minces des différents matériaux sont détaillées là. Puis je précise le principe des techniques de caractérisation que j'ai employées sur ces matériaux.

Dans le deuxième chapitre, j'ai optimisé les conditions expérimentales d'élaboration des couches minces de Cu_2S par CBD, à partir de l'étude des effets du temps de dépôt, de la nature du substrat, et du pH de la solution de dépôt. J'ai également étudié l'effet de la croissance de couches successives afin d'augmenter l'épaisseur de la couche totale. Les analyses structurale, morphologique, optique, chimique en surface et en volume, ainsi que la mesure du potentiel de surface, sont détaillées en fonction des différents paramètres d'élaboration.

J'expose dans le troisième chapitre les résultats de l'élaboration du composé ternaire $CuInS_2$ par les trois différentes méthodes chimiques aqueuses développées. Par CBD d'abord, je présente les dépôts successifs d'In_2S_3 et de Cu_2S, suivis d'un recuit. Par spray sans air ensuite, je donne quelques caractérisations physiques du $CuInS_2$ obtenu. Par spray avec air finalement, je détaille les propriétés des couches minces de $CuInS_2$ et de In_2S_3 dopées avec de l'aluminium.

Nous nous intéressons aux propriétés des hétérostructures complètes dans le dernier chapitre. Outre les propriétés structurale, morphologique, et optique, j'ai détaillé les propriétés électriques de ces dispositifs, dans le but de mettre en évidence leurs performances de diode, et de photodiode. Nous aboutissons à une comparaison de ces performances en fonction des matériaux composant l'hétérostructure, et de leur technique d'élaboration.

La conclusion permet de retrouver une synthèse des résultats marquants de ce travail, ainsi qu'une interprétation sans doute incomplète des problèmes rencontrés. Des perspectives sont envisagées pour des travaux futurs.

Chapitre I

Composés binaires et ternaires utilisés dans les cellules photovoltaïques en couches minces : généralités et description des techniques d'élaboration mises en œuvre par voie chimique aqueuse ; méthodes de caractérisation employées

Chapitre I

Composés binaires et ternaires utilisés dans les cellules photovoltaïques en couches minces : généralités et description des techniques d'élaboration mises en œuvre par voie chimique aqueuse ; méthodes de caractérisation employées

Les matériaux que nous allons décrire dans ce chapitre sont parmi ceux utilisés dans les cellules solaires en couches minces de la filière cuivre-indium-soufre (CIS) ou « II-III-VI_2 », et qui peuvent être fabriqués au laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'Université de Tunis El Manar par les techniques de dépôt chimique en solution ou par spray. Ce sont :

- Cu_2S
- $CuInS_2$
- In_2S_3
- ZnS
- ZnO
- SnO_2

A- Généralités sur les matériaux mis en jeu

I – Le Chalcocite Cu_2S :

I.1- Applications et techniques d'élaboration :

Ces dernières années, les semiconducteurs de type chalocogénures ont intéressé les chercheurs par leur vaste potentiel d'applications dans plusieurs domaines tels que les cellules solaires, et les dispositifs optoélectroniques et photoluminescents [1]. Parmi ces semiconducteurs, on cite les sulfures de cuivre [2] (Cu_xS).

La famille de matériaux de type Cu_xS ($1 \leq x \leq 2$) inclut les structures Chalcocite (Cu_2S), Djurleite ($Cu_{1,9375}S$), Digenite ($Cu_{1,8}S$), Anilite ($Cu_{1,75}S$) et Covellite (CuS) [2]. Les couches minces de Cu_2S sont utilisées dans les cellules photovoltaïques, les transistors, les dispositifs électroniques et optoélectroniques, les biocapteurs [2]…

Les couches minces de Cu_2S sont élaborées par différentes techniques de croissance tels que: le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), ou en phase liquide (spray pyrolysis), ou en solution (CBD), la décomposition thermique [4], et enfin l'électrodéposition anodique [5]. Parmi ces techniques la méthode de dépôt chimique en solution (CBD) présente une simplicité relative et un faible coût de mise en œuvre.

I.2- Propriétés structurales :

Dans la littérature, les résultats des études de diffraction des rayons X de différentes formes de Cu_2S ont révélé que ce matériau cristallise dans différentes structures cristallines [6].

Le matériau Cu_2S peut se présenter sous trois formes allotropiques : phase α, phase β et phase γ. Le concept d'allotropie se réfère uniquement aux différentes formes cristallines ou moléculaires du Cu_2S au sein de la même phase ou état de la matière. La phase α (structure orthorhombique) est stable jusqu'à 376,5 °K ; la phase β (structure hexagonale) est stable de 376,5 °K à 708 °K et la phase γ (structure cubique) est stable au dessus de 708 °K [7].

H. M. Pathan et coll. [8] ont élaboré, par dépôts chimiques, des films minces de Cu_2S. Leur analyse aux rayons X a montré que les couches obtenues cristallisent dans une structure hexagonale. Cette structure cristalline a été trouvée aussi pour les couches de Cu_2S réalisées par le processus de décomposition chimique par L.V. Sa et coll. [28] à une température de synthèse de 160°C.

X. Zhang et coll. [9] ont fait croître des couches minces de Cu_2S par le processus d'auto-génération à température ambiante et ont obtenu des films de Cu_2S de structure orthorhombique.

Cependant, M. Yang et coll. [4] et L. Jiang et coll. [10] ont fait croître des couches minces de Cu_2S par décomposition thermique à 450° qui cristallisent dans la structure cubique et dans la structure monoclinique dans les travaux de C. L Dong et coll. [6].

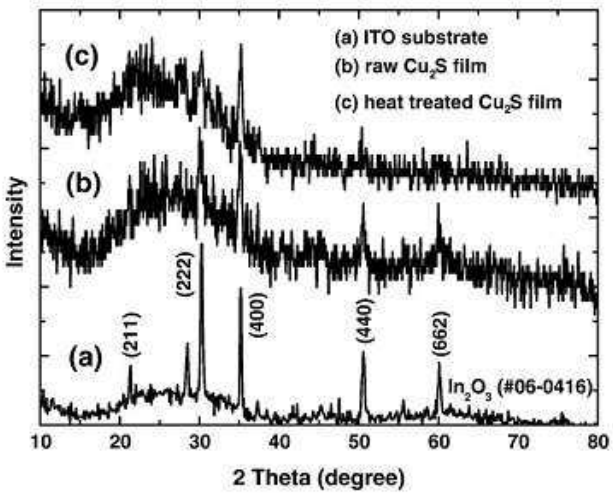


Figure I-1. Spectre de diffraction de rayons X du substrat d'ITO (a) et de couches minces de Cu_2S (b et c) mettant en évidence la dégradation de la cristallinité avec le traitement [3].

F. Zhuge et coll. [3] ont fait croître des couches minces de Cu_2S par la technique de la réaction et adsorption successives des couches ioniques (SILAR) et ils ont mis en évidence par diffraction de rayons X des couches pratiquement amorphes (figure I.1). Ils ont également montré que le traitement thermique sous atmosphère d'azote à 300°C n'améliore pas la cristallinité.

Par ailleurs, M. Peng *et coll.* [2] ont montré que la structure cristalline de Cu_2S dépend des paramètres de croissance de la technique « Polyol » tels que récapitulés dans le tableau I.1.

Tableau I-1 : Différentes conditions de préparation des échantillons de Cu_2S [2].

Echantillon	NaOH	Scellé par parafilm	Temps d'équilibre pour la solution TAA/DEG	Temps d'équilibre pour la solution CA/DEG
Echantillon 1	Sans	Oui	3 h	0
Echantillon 2	Sans	Oui	5 h	0
Echantillon 3	Sans	Non	0	0
Echantillon 4	Sans	Non	0	30 min
Echantillon 5	avec	Non	0	0

Avec TAA : Thioacelamide (C_2H_5NS) ; DEG : diéthylène glycol et CA : Acétate hydraté de cuivre (($Cu(CH_3COO)_2$. H_2O).

Pour les « Echantillon 1 » et « Echantillon 2 » ci-dessus, sept pics correspondant aux plans (111), (200), (220), (311), (400), (331) et (420) ont été observés (figure I-2). Ces pics sont représentatifs de la structure cubique de Cu_2S.

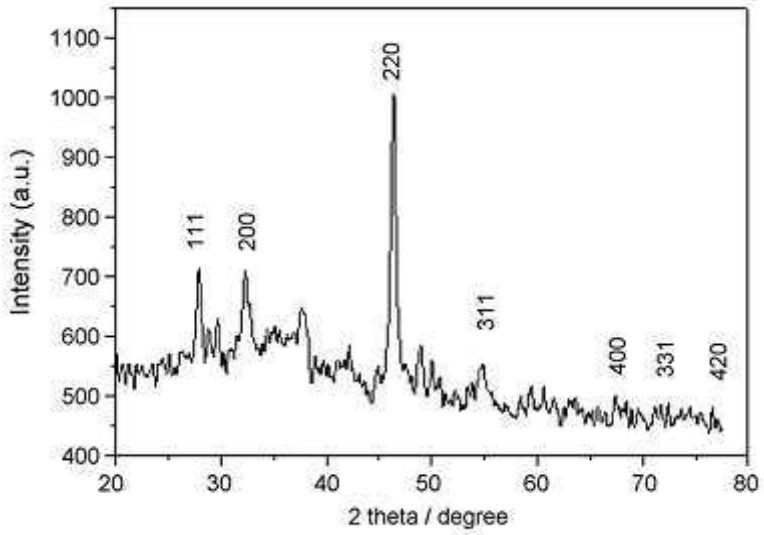


Figure I-2. Diagramme de diffraction des rayons X de Cu_2S pour « Echantillon 1 » (structure cubique) [2]

L'analyse du diagramme de diffraction des rayons X des « Echantillon 3 » et « Echantillon 4 » a révélé, en outre, la structure hexagonale de Cu_2S car les pics (100), (101), (102), (110), (103), (112) et (201) caractéristiques de cette structure sont apparus (figure I-3).

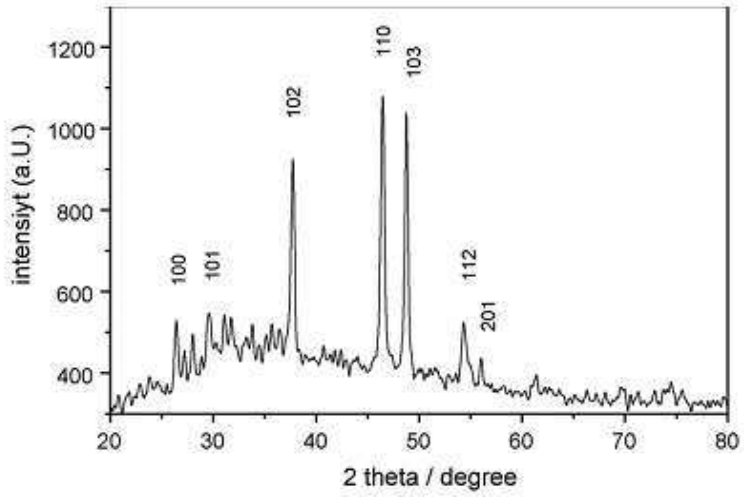


Figure I-3. Diagramme de diffraction des rayons X de Cu_2S pour « Echantillon 3 » (structure hexagonale) [2].

La figure I-4 montre les pics (113), (221), (131), ($\bar{3}$04), ($\bar{3}$14), (123), (033), (141), (133), (142), (313), (034), (435), (441), (630), (536) caractérisant la structure monoclinique.

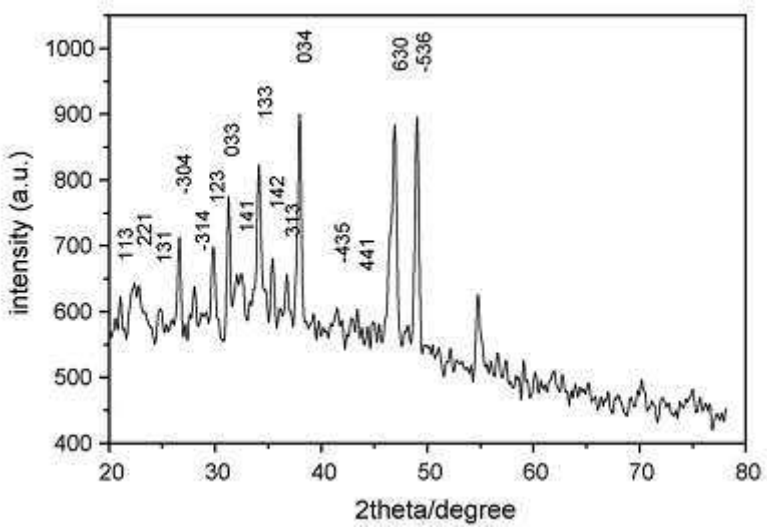


Figure I-4. DRX de Cu_2S pour la structure monoclinique [2].

Il semble donc que la structure cristalline du Cu_2S soit très fortement dépendante des conditions de croissance associées à la technique de dépôt utilisée.

I.3- Morphologie des couches :

La microscopie électronique à balayage a révélé que les nanostructures de Cu_2S peuvent s'arranger pour finalement présenter différentes morphologies. Elles peuvent prendre la forme

- de « fleur » (figure I-5 [2, 9, 10]), dont les nano-pétales ont 80 nm d'épaisseur et 200-400 nm de largeur.
- de bâtonnet (nanorod) [10] ou de filament (nanowires) (figure I-6 [2-11]) dont le diamètre moyen varie de 100 à 200 nm et la longueur de 1 µm jusqu'à 50µm.
- ou simplement d'agglomération de particules sphériques dont le diamètre (figure I-7 [12]) varie de 5 à ~120 nm.

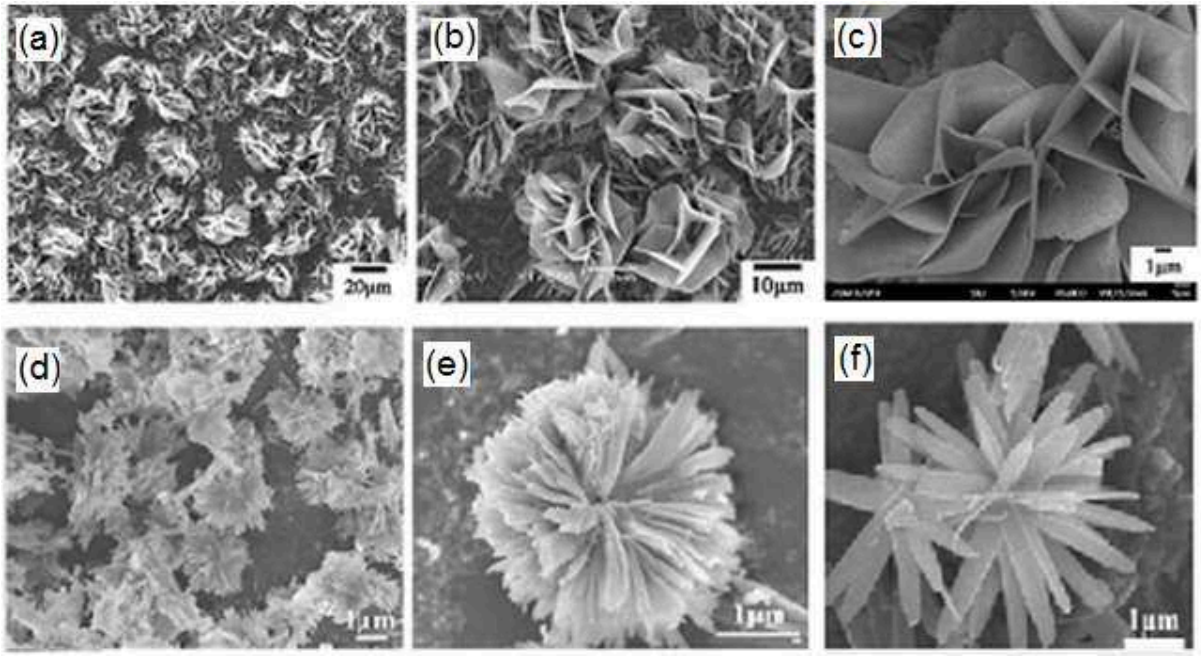


Figure I-5. Image de microscopie électronique à balayage du Cu_2S ayant une morphologie en forme de fleur ((a-b-c) [9], (d-e) [2] et (f)[10]).

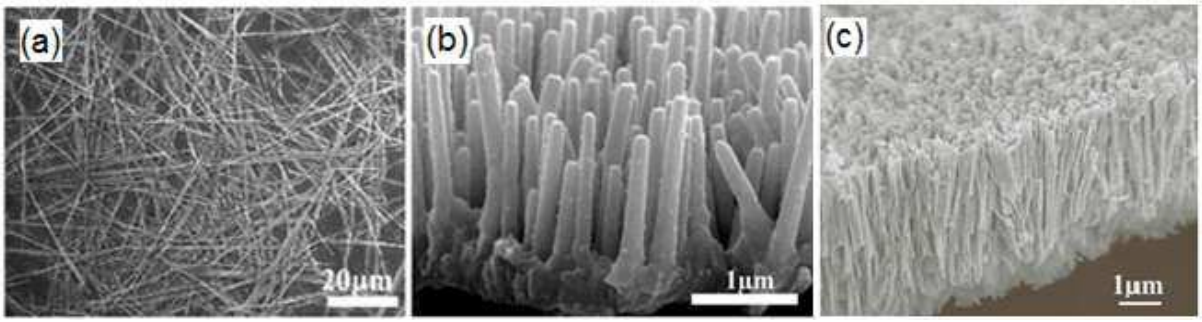


Figure I-6. Image de microscopie électronique à balayage du Cu_2S ayant une morphologie de filament ((a) [10], (b) [11], et (c) [2])

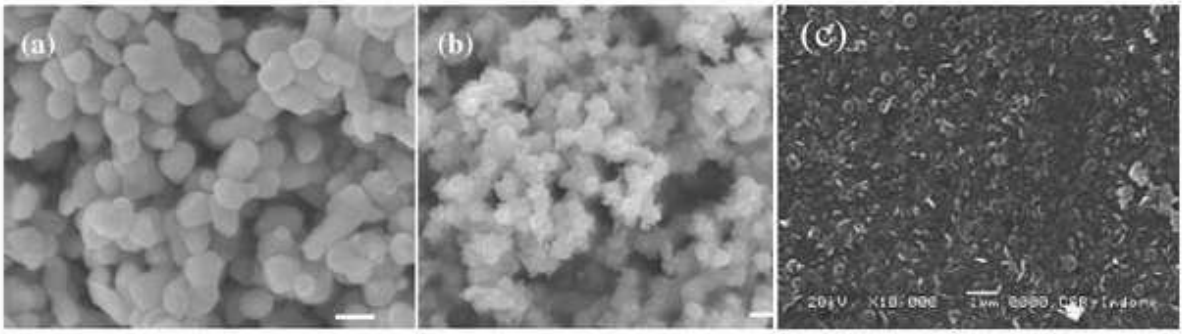


Figure I-7. Image de microscopie électronique à balayage du Cu_2S ayant une morphologie de nanoparticules (nanodiscs) lisses ((a), (b) [2] et (c) [12]).

Ces différentes formes dépendent non seulement des techniques d'élaboration mais aussi du changement de précurseurs.

II- Le chalcopyrite $CuInS_2$:

Le ternaire $CuInS_2$ présente plusieurs intérêts reposant sur trois facteurs principaux. En effet, l'énergie de bande interdite de ce semi-conducteur est optimale pour la conversion photovoltaïque avec une valeur d'environ 1,5 eV permettant d'utiliser ainsi une grande partie du spectre solaire (λ<827 nm). De plus, son coefficient d'absorption α est élevé avec une valeur autour de 10^{+5} cm^{-1} induisant que 99% de la lumière sera absorbée à l'intérieur de 1µm du semi-conducteur [13]. Enfin, sa toxicité est moindre que certains autres composés à base de cadmium et de sélénium.

La phase cristalline de $CuInS_2$ existe sous trois structures : Zinc Blende (ZB) avec une maille cubique, sphalérite et chalcopyrite qui ont toutes deux une maille tétragonale. Les paramètres relatifs à la structure chalcopyrite (figure I-8) sont a = b = 5,523 Å et c = 11,141 Å (fiche ASTM : JCPDS27-159).

La structure obtenue et le type de conductivité (n ou p) dépendent de la méthode de croissance du matériau. Les couches minces de $CuInS_2$ monocristallins ont été fabriquées moyennant plusieurs méthodes de croissance [14]. Parmi ces méthodes, on trouve : coévaporation thermique sous vide [29], le dépôt électrochimique [30,31], la pulvérisation cathodique réactive (sputtering) [32], la pulvérisation chimique réactive (spray pyrolysis) [33], la méthode de décomposition thermique d'un composé et de transport de la vapeur sur un substrat chauffé (CVD) [34], le dépôt chimique en solution[13], etc..

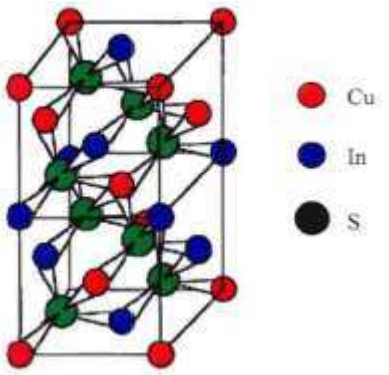


Figure I-8. Structure chalcopyrite du matériau $CuInS_2$.

III- Les sulfures d'indium (In_2S_3) et de zinc (ZnS) :

III.1- Le sulfure d'indium (In_2S_3):

Le composé binaire In_2S_3 du groupe III-VI est le composé le plus étudié du système binaire In-S. Il existe sous quatre formes allotropiques α, γ, β et ε. A l'état massif, la phase α passe à la phase β à 693 °K qui, à son tour, se transforme en phase γ à 1027 °K. Quant à la phase ε, elle est préparée à 35 kbar et 773 °K.

Le matériau semi-conducteur In_2S_3 présente une bonne stabilité à l'air et une grande transparence dans le visible et l'infrarouge : la transmission optique T est supérieure à 60 %, et pouvant atteindre 80 %.

L'étude faite sur la dispersion de l'indice de réfraction n (λ) et du coefficient d'extinction k (λ) dans le domaine des énergies de photons incidents [1,5 – 4,0] eV traitée par N. Kamoun et coll [18], a révélé que les valeurs de n et k sont comprises respectivement dans les domaines (1,6 -2,0) et (0,43 – 0,70).

Les études faites sur le β- In_2S_3 ont montré que sa conductivité est toujours de type n, sauf une réponse de type p mise en évidence par Becker lorsque les monocristaux sont préparés avec un excès de soufre ou lorsqu'un précurseur InP est utilisé comme source d'Indium.

Les méthodes employées pour élaborer des couches minces d'In_2S_3 sont : Evaporation sous vide, pulvérisation chimique réactive ou spray [18-20], technique de dépôt chimique en solution (C. B. D.) [17, 42, 43], autres techniques telles que l'épitaxie des couches atomiques, d'électrodéposition, de substitution hétérovalente, de sol-gel..
Les techniques d'élaboration ainsi que les conditions d'élaboration influent sur le gap optique des couches minces de disulfure d'indium. B. Yahmadi a montré qu'Eg varie de 2,4 eV à 2,86 eV [17].

Cette diversification reflète le niveau d'importance accordé à l'amélioration de la qualité du matériau In_2S_3. Actuellement, ces efforts permettent d'utiliser ce matériau dans le domaine d'application photovoltaïque.

III.2- Le sulfure de zinc (ZnS) :

Le sulfure de zinc est un matériau semi-conducteur de la famille II-VI ayant un vaste potentiel d'utilisation dans plusieurs domaines tels que l'optoélectronique dans les dispositifs photoluminescents, électroluminescents et photovoltaïques, grâce en particulier à sa grande énergie de bande interdite (Eg~3,65 eV). Il cristallise sous deux formes allotropiques : dans

une structure cubique de type zinc-blende (ZB) et dans une structure hexagonale de type wurtzite.

La structure ZB est constituée de deux réseaux cubiques faces centrées imbriqués, l'un de Zn l'autre de S, décalés du quart de la diagonale principale (figure I – 9). Le paramètre de la maille élémentaire est de 5,409 Å. Chaque atome a une coordination tétraédrique et établit des liaisons covalentes avec chacun de ses quatre voisins.

La structure cristalline ZnS wurtzite, présente une maille hexagonale (figure I – 9). Chaque atome a aussi une coordintion tétraédrique avec ses quatre voisins. Les paramètres du réseau sont a= 3,814 Å et c = 6,257 Å.

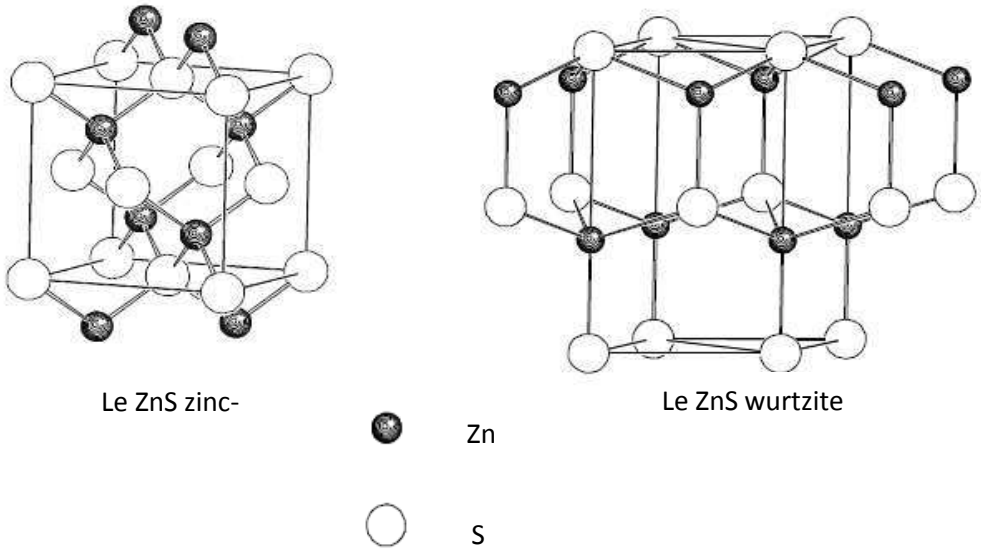


Figure I-9. Structures ZB et wurtzite du composé ZnS.

La forme cubique est stable à température ambiante alors qu'à la pression atmosphérique la forme hexagonale n'est stable qu'à une température supérieure à 1020 °C.

Le ZnS en couches minces a été élaboré par diverses techniques tels que: l'épitaxie d'organo-métalliques en phase vapeur (MOVPE) [39], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [40], la pulvérisation chimique réactive [41] et le dépôt chimique en solution (CBD) [16, 21].

IV- Les oxydes de zinc (ZnO) et d'étain (SnO_2) :

IV.1- L'oxyde de zinc :

Les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) sont utilisées dans différents domaines comme transducteurs piézoélectriques, guide d'ondes optiques, électrode transparente, couche active dans la conversion de l'énergie solaire, détecteur à gaz,…

Le ZnO est un composé binaire II-VI qui cristallise dans la structure hexagonale de type Wurtzite (WZ) avec une orientation préférentielle le long de l'axe c perpendiculaire à la surface du substrat. Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre et la maille élémentaire a pour paramètres : a = 3,24950 Å et c = 5,20690 Å (figure I-10).

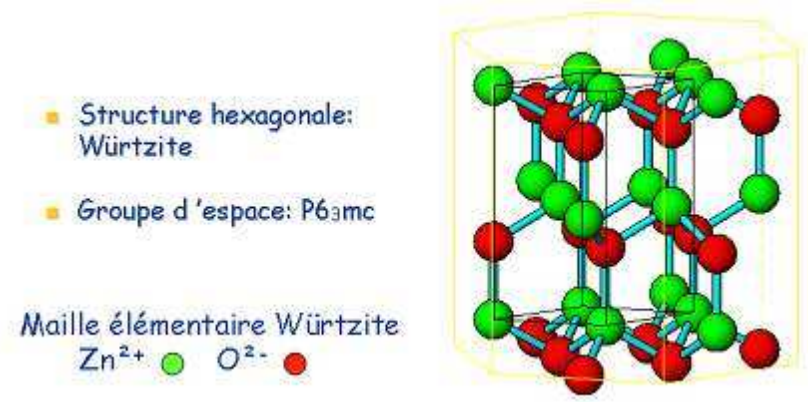


Figure I-10. Structure Wurtzite du composé ZnO.

Le ZnO stœchiométrique a une large bande interdite (Eg ~ 3,2 eV), a une structure de bandes typique d'un matériau isolant ; il est très résistif, La bande de valence formée par les orbitales 2s et 2p est occupée totalement par des ions O^{2-}. Les orbites 4s vides d'ions Zn^{2+} donnent la bande de conduction.

En présence d'un excès de Zinc, provenant soit de la réduction soit de la désorption partielle de l'oxygène à la surface, le ZnO devient semi-conducteur de type n.

Pour réduire davantage la résistivité de ZnO, on introduit des impuretés dans le ZnO. Les dopants les plus utilisés sont les métaux trivalents tels que : Al, Ga, In, Ti.

Les films minces de ZnO présentent plusieurs avantages : ils ont une bonne stabilité chimique et mécanique, et sont constitués d'éléments peu chers et non toxiques.

IV.2- L'oxyde d'étain :

La couche mince d'oxyde d'étain SnO_2, simultanément transparente et conductrice, est largement utilisée en tant que contact transparent (OTC), ainsi que couche active pour les dispositifs photovoltaïques et pour les détecteurs de gaz.

Pour que la conductivité électrique, la densité de porteurs et leurs mobilités soient améliorées dans les couches de SnO_2, on l'a dopé au fluor. L'incorporation du dopant change très peu les paramètres de maille et diminue la taille des cristallites.

B- Elaboration de couches minces par voie chimique aqueuse

L'utilisation de l'une des nombreuses techniques d'élaboration de couches minces fait généralement appel à trois composants :

- une source : c'est le matériau à déposer.

- un substrat : il s'agit de la pièce à revêtir où la matière issue de la source se fixe et se développe jusqu'à la formation de la couche.

- un milieu : ce qui est entre la source et le substrat.

Par ailleurs, elle nécessite, non seulement la maîtrise des conditions opératoires d'aspect physico-chimique incitant à la formation d'un dépôt, mais aussi l'assurance d'une meilleure adhérence chimique et physique de ce dépôt sur le substrat. Les conditions expérimentales sont d'une importance primordiale sur les performances des couches minces et en l'occurrence sur la cristallinité et la morphologie. Les caractéristiques d'une couche mince dépendent fortement des conditions expérimentales de dépôt qui peuvent changer sa composition, favoriser la formation d'une ou plusieurs phases de cristallisation ou peuvent modifier son orientation préférentielle. Le contrôle précis des conditions expérimentales conditionne la bonne reproductibilité des couches minces élaborées.

I - Dépôt chimique en solution (CBD) :

I.1- Introduction :

L'élaboration des couches minces en utilisant la technique de dépôt chimique en solution (CBD) date de 1884, lorsque J.E Reynold a publié la possibilité de dépôt de couches minces de PbS.

De nombreux travaux ont été publiés à partir des années 60 par l'école russe, dirigés par G.A. Kitaev sur la préparation par CBD des sulfures (Ag_2S, In_2S_3), des séléniures tels que PbSe et CdSe et des ternaires de type $A_{1-x}B_xR$.

Les applications possibles dans le domaine de la conversion de l'énergie solaire apportent un regain d'intérêt pour les films semi-conducteurs déposés chimiquement.

Les principaux composés déposés par CBD sont présentés dans le Tableau I-2 :

TABLEAU I-2 : COMPOSES ELABORES PAR CBD

Sulfure Métallique	*Séléniure métallique*	*Combinaison des métaux*
CdS, ZnS, HgS, Ag_2S, MnS,Bi_2S_3, Sb_2S_3, As_2S_3, SnS, In_2S_3, PbS,CrS_3, FeS_2, Cu_xS, CoS	CdSe, ZnSe, $AgSe_2$, Bi_2Se_3, Sb_2Se_3, NiSe, $MoSe_2$, CuSe, CoSe, PbSe	CdSSe, ZnSSe, $CuInS_2$, PbCdS, PbhgS, $CuBiS_2$, CdZnS, TISSe,$CdCr_2S_4$, $CuCr_2S_4$, $HgCr_2S_4$, $CuInSe_2$, CdZnSe

Le choix de la technique CBD se justifie notamment par :

- un faible coût de croissance,

- un grand choix de composés de départ,

- le film peut être déposé de manière uniforme à basse température et à pression atmosphérique sur une variété de substrats,

- l'épaisseur des couches peut être contrôlée par la durée du temps de dépôt

- le processus peut être aisément adapté à la fabrication de surfaces de grandes dimensions.

En outre, cette technique entraîne l'utilisation d'une solution diluée des composés mis en jeu dans la réaction, ce qui offre un minimum de toxicité et de risques, puisque la phase vapeur des réactifs est évitée ; de plus, la formation de composé par diffusion et recristallisation dans des films multicouches peut être considérée comme un processus non polluant puisque très peu d'effluents sont produits.

Par ailleurs, les ions qui ne réagissent pas peuvent précipiter dans le bain, comme le sulfure ou le séléniure, et les solides peuvent être séparés et emmagasinés pour une utilisation

ultérieure. Cependant, l'inconvénient de cette technique réside dans la difficulté d'obtention de dépôt uniquement sur le substrat.

I.2- Principe de la croissance par CBD :

La technique de CBD a les mêmes principes que les méthodes de précipitation. Elle met en jeu des espèces qui, une fois dissoutes, peuvent se combiner pour donner le composé désiré.

Le dépôt de ce dernier peut s'effectuer selon trois mécanismes distincts : ion par ion (ou atome par atome) (Figure I-11.a), agglomérations de cluster par cluster (Figure I-11.b), ou bien par mélange (Figure I-11.c).

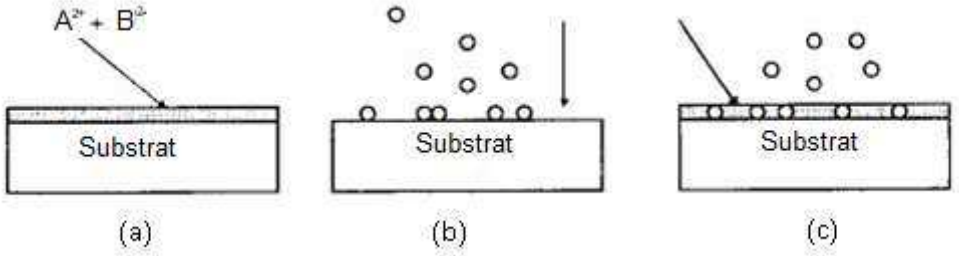


Figure I-11. Représentation des différents processus possibles de dépôt d'une couche mince par CBD : (a) ion par ion (atome par atome), (b) cluster par cluster, (c) mélange par combinaison des deux mécanismes précédents.

Dans le premier processus, les ions (ou les atomes) se condensent à la surface du substrat pour former un film. Le second processus dit cluster par cluster, concerne la formation des agglomérats de particules colloïdales préformés dans la solution par la réaction homogène induisant la formation d'un film par absorption à la surface du substrat. Les deux processus 1 et 2 peuvent se produire et/ou agir ensemble pour former des films selon le processus 3 dans lesquels un matériau colloïdal est inclus.

Dans une solution de dépôt par CBD, le cation métallique **(M)** dans la solution se trouve généralement sous la forme de complexe **(MLn)** en présence d'un excès de ligand (**L** : NH_3, triéthanolamine ($N(CH_2CH_2OH)_3$), citrate ($HOC(COO)(CH_2COO)_2)^{3-}$), Cyanide ($CN^-$) ou éthylène diamine ($H_2N(CH)_2NH_2$)).

L'autre constituant du dépôt est introduit sous la forme d'un précurseur moléculaire **(B)**. La formation d'un dépôt du composé MX par CBD peut être schématisée par la réaction globale :

$$ML_n + B \quad \leftrightarrows MX_{(solide)} + nL + A \qquad \text{I - 1}$$

Cette réaction résulte d'une part de la dissociation de l'ion complexe métallique **(ML_n) :**

$$ML_n \leftrightarrows M + nL \qquad \text{I - 2}$$

D'autre part, la décomposition du précurseur pour former l'ion complémentaire **(X)** (processus qui peut parfois mettre en jeu des réactions d'oxydoréduction) qui se combinera avec le cation métallique $\mathbf{M^+}$ pour donner le produit voulu :

$$B \leftrightarrows X + A \qquad \text{I - 3}$$

$$M + X \leftrightarrows MX_{solide} \qquad \text{I - 4}$$

Quand la décomposition du précurseur commence, le produit ionique PI = $[M]_{eq}$ x $[X]_{eq}$ augmente jusqu'à ce que le produit de solubilité (PS) soit atteint. A ce moment, la formation de $MX_{(solide)}$ commence à avoir lieu. La précipitation ne s'effectue que lorsque la sursaturation (S = PI / PS) dépasse l'unité, permettant ainsi la nucléation en solution (précipitation homogène). Pour des valeurs inférieures, la solution est en situation métastable et la précipitation s'effectue uniquement sur des sites de nucléation préexistants aux interfaces solide/liquide présents en solution (précipitation hétérogène).

Pour utiliser la technique du dépôt chimique en solution en vue de l'élaboration des couches minces sur des substrats, il faut que la solution de dépôt soit métastable. En effet, la réaction ne se fait pas si la solution est très stable, en revanche si elle est très peu stable, la réaction des composants de la solution est directe et spontanée. Pour utiliser cette méthode de dépôt, il faut donc contrôler le degré de sursaturation afin de trouver une réaction de libération de ses constituants ou permettre de se placer dans des conditions où la formation du composé désiré s'avère possible en agissant sur la nature, la concentration des réactifs mis en solution, la température de dépôt, le pH de la solution... Au cours de la formation du dépôt, la solution évolue lentement vers les conditions où la formation du composé désiré est thermodynamiquement possible.

L'état des couches minces dépend d'une part des caractéristiques de la solution de dépôt et d'autre part de l'état de surface du substrat.

- Caractéristiques de la solution de dépôt :

La nature des complexant et des précurseurs utilisés, les concentrations des réactifs mis en jeu ainsi que le choix du pH de la solution, et de la température de dépôt, permettent non

seulement de contrôler la vitesse du processus mais aussi de favoriser la formation du solide MX à la surface du substrat tout en réduisant les phénomènes non désirés.

- Caractéristiques du substrat *:*

Son état de surface a une grande influence sur l'adhérence, la pureté et l'homogénéité des couches minces. Il est donc nécessaire d'avoir une surface propre et assez rugueuse. Pour cela il est conseillé de faire des décapages chimiques ou mécaniques.

L'effet du substrat sur la croissance des couches est déterminé principalement par :

- Le couplage entre le réseau cristallin de la couche et du substrat : la concordance entre ces deux types de réseaux permet une nucléation et une croissance de la couche plus facile.

- L'état de la surface du substrat avant dépôt : la surface doit être activée afin d'augmenter le nombre de sites de nucléation et favoriser la croissance de la couche. A cet effet, plusieurs méthodes peuvent être employées, à savoir l'imposition momentanée d'un potentiel ou le prétraitement par immersion dans une solution de composition donnée (oxydante, réductrice ou complexant). L'activation se fait généralement dans des solutions qui contiennent des espèces qui peuvent être absorbées à la surface ou qui permettent de changer les caractéristiques chimiques de la surface.

- Les interactions chimiques entre le substrat et la solution de dépôt : elles vont dépendre des caractéristiques chimiques du substrat et de la solution de dépôt.

I.3- Dispositif expérimental pour l'élaboration des couches minces par CBD :

La figure I-12 montre le dispositif expérimental utilisé pour la préparation des couches minces de Cu_2S, d'In_2S_3 et de ZnS par dépôt chimique en phase liquide (CBD).

Les masses des réactifs sont pesées à l'aide d'une balance à affichage numérique et introduites dans un ballon contenant de l'eau bi-distillée et des agents complexants. L'ensemble est agité à l'aide d'un barreau magnétique et chauffé à l'aide d'une plaque chauffante (figure I-12).

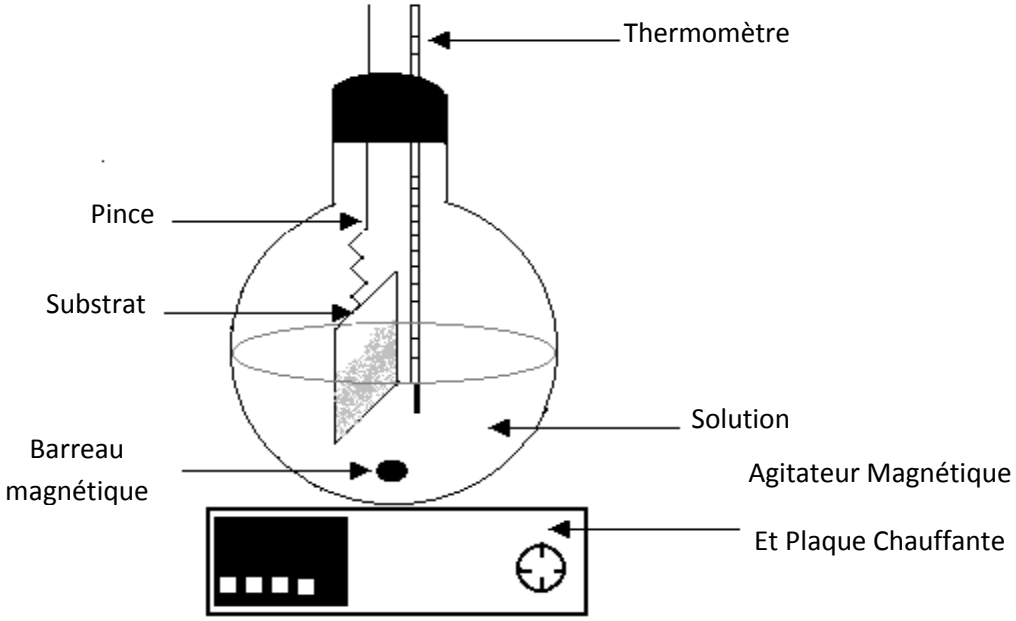


Figure I-12. Dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des couches minces par la technique de CBD

II- Pulvérisation chimique réactive en phase liquide :

Cette méthode consiste à pulvériser une solution de sorte qu'elle arrive sur le substrat sous forme de gouttelettes très fines. Les réactifs chimiques sont sélectionnés de sorte que tous les produits autres que le composé soient volatils à la température de dépôt. La formation du film dépend du contact des gouttelettes avec le substrat, de la réaction et de l'évaporation du solvant, de la taille, et de la vitesse de propagation des gouttelettes, de la morphologie du substrat. Les conditions idéales de dépôt sont obtenues quand la gouttelette est en contact avec le substrat juste après que le solvant soit complètement évaporé. Lampkin [23] a démontré que, selon la vitesse du jet et les conditions d'écoulement, une gouttelette peut s'aplatir, ricocher ou planer au-dessus de la surface.

La pulvérisation chimique réactive en phase liquide présente les avantages suivants :

- une grande souplesse d'utilisation,
- une large possibilité de variation de la composition de la solution
- l'obtention de couches homogènes,
- son application à des grandes surfaces.

On distingue les deux types de dépôt par pulvérisation chimique réactive en phase liquide avec air (spray air) et sans air (P.S.A) utilisés pour la fabrication des couches minces de $CuInS_2$, In_2S_3, ZnO et SnO_2.

II.1- Pulvérisation chimique réactive en phase liquide avec air (spray) :

Il s'agit d'une méthode créée et développée par Chamberlin et Skarman en 1966 [44]. Un système typique de pulvérisation chimique en phase liquide est représenté sur la figure I-13. Il comporte essentiellement un gicleur, une pompe aspirante et une plaque chauffante.

a. Gicleur :

La solution à pulvériser est projetée sur les substrats chauffés à travers un gicleur à projection circulaire dont l'orifice a pour diamètre 0,5 mm et qui est logé dans une buse renfermant deux conduites, une pour la solution à pulvériser et l'autre pour le gaz porteur.
Sous l'effet de la pression de ce gaz, la solution s'éclate en une multitude de gouttelettes très fines qui seront projetées sur les substrats. Ces derniers sont maintenus à la température désirée grâce à une régulation de température, dont le contrôle se fait à l'aide d'un thermocouple logé dans le bloc chauffant.

Les gouttelettes, arrivant à la surface des substrats, ne doivent pas être de taille trop élevée pour éviter le refroidissement brusque de la surface lors du contact avec le substrat, ce qui entraînerait non seulement une modification de la réaction mais aussi une fissuration du substrat s'il est sensible aux chocs thermiques. Elles ne doivent pas non plus être trop petites pour éviter l'évaporation du solvant avant d'atteindre la surface.

On utilise un atomiseur pneumatique (gicleur) monté sur un système à balayage X-Y lui permettant de couvrir toute la surface active de la plaque chauffante.

- Système de nébulisation :

Le gicleur donne un jet de produit uniforme dans un cône d'angle égal à 30°. Le déplacement est tel que tous les substrats reçoivent une quantité égale de matière à des intervalles de temps égaux.

- Distance substrat gicleur :

La distance substrat gicleur est un paramètre important agissant sur la taille des gouttelettes lors de l'impact sur le substrat et permettant la détermination de la quantité de matière arrivant à chaque instant à la surface de l'échantillon. Ce paramètre doit être optimisé afin d'obtenir une uniformité de pulvérisation sur toute la surface du substrat.

- Débit de pulvérisation :

Les débits du liquide et du gaz porteur influent sur la vitesse de croissance du dépôt, la température à la surface du substrat, la taille des gouttelettes, la densité et l'ouverture angulaire du jet.

Ces paramètres ont une importance prépondérante sur la structure et donc la morphologie de la surface.

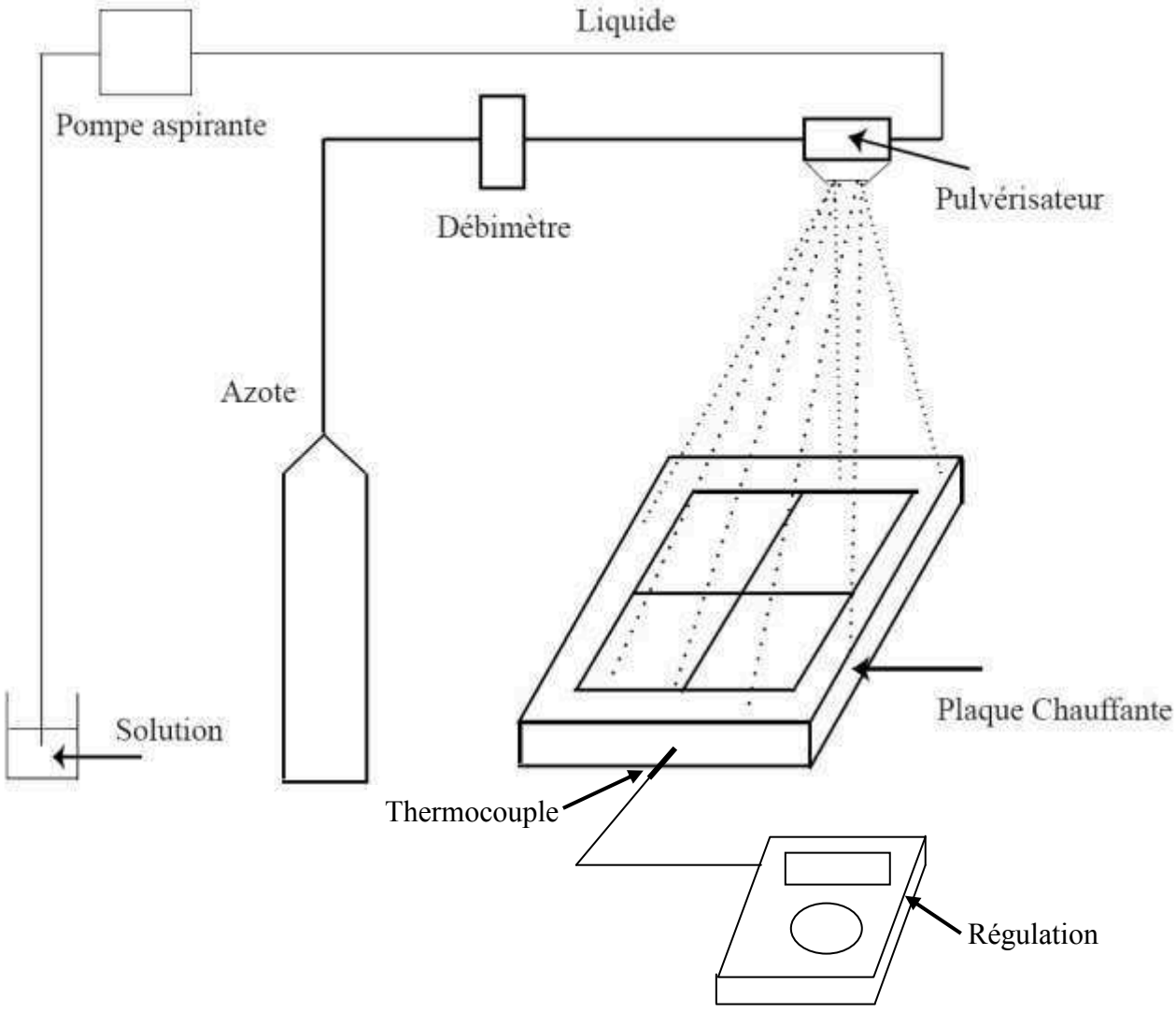


Figure I-13. Montage de pulvérisation chimique réactive « Spray air».

b. Pompe aspirante :

C'est une pompe péristaltique permettant de réguler le débit du liquide de la solution à pulvériser ; cette régulation vise la vitesse de croissance des couches la plus rapide possible et une bonne cristallinité.

c. Plaque chauffante :

C'est une plaque chauffante en fonte permettant d'obtenir une température homogène, à quelques degrés près, sur toute sa surface. L'écart maximum de température n'excède pas 5°C. Les éléments chauffants, sont montés en parallèle et régulièrement espacés afin d'avoir une température assez homogène sur toute la surface de la plaque.

d. Alimentation stabilisée et régulation de température :

L'alimentation électrique des résistances de la plaque chauffante est contrôlée par une régulation thermique. Un thermocouple de commande logé dans le bloc chauffant permet la mesure de la température de régulation.

e. Hotte aspirante :

L'ensemble du système de pulvérisation et la plaque chauffante sont placés dans une hotte aspirante à flux laminaire vertical, traversée de haut en bas par le flux gazeux laminaire qui est repris par le ventilateur d'extraction et ce pour assurer une bonne homogénéisation du jet et pour éviter toute contamination des couches minces et l'inhalation des solvants et des produits pulvérisés.

f. Gaz porteur :

Le gaz porteur est l'air ou l'azote. Il a été choisi vu son coût réduit et du fait qu'il est inerte pour les réactions de formation des composés désirés. Ce gaz disperse la solution en gouttelettes très fines pour former l'aérosol.

II.2- Pulvérisation chimique réactive en phase liquide sans air (P.S.A) :

Cette technique consiste à pulvériser des solutions à l'aide d'un pistolet à peinture sans air (figure I-14). A la différence du spray avec air, la pulvérisation se fait sans gaz vecteur. Le liquide à pulvériser est fortement comprimé dans un cylindre se terminant par un orifice calibré d'un diamètre de 0,5 mm. La plaque chauffante a été inclinée de 45° afin d'utiliser le pistolet dans sa position normale de fonctionnement.

La plaque chauffante, l'alimentation stabilisée et la hotte aspirante sont communes pour les deux méthodes de pulvérisation chimique avec et sans air.

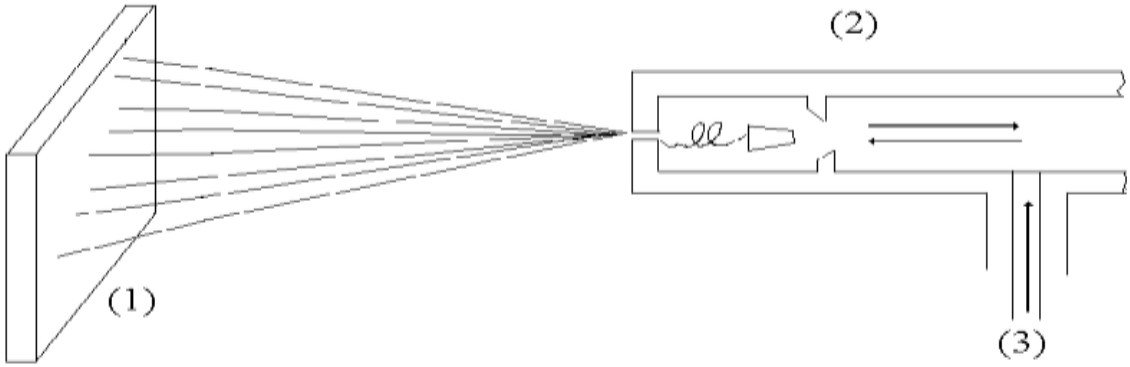


Figure I-14. Montage de pulvérisation chimique réactive sans air : (1) support chauffé, (2) pistolet à peinture, (3) solution à pulvériser.

C- Conditions expérimentales mises en œuvre pour l'élaboration des couches minces de Cu_2S, $CuInS_2$, In_2S_3, ZnO, ZnS et SnO_2 par voie chimique aqueuse

I- Préparation des substrats de verre et de pyrex:

Pour le dépôt des couches minces, on a utilisé des lames de microscope en verre ordinaire de dimension 2.5 cm × 3 cm × 1 mm et des lames en Pyrex. Les surfaces sont « activées » de la manière suivante : les lames sont d'abord nettoyées pendant 5 à 10 min avec une solution d'eau régale (mélange de HCl et de HNO_3 dans la proportion 1v / 2v respectivement), puis elles sont lavées dans de l'eau distillée. Ces substrats sont ensuite plongés dans une solution de méthanol (MeOH) pendant 3 à 5 min. Ils sont encore rincés à l'eau distillée et introduits dans l'étuve durant 7 à 10 min, à température T= 80 °C. Les substrats sont ensuite introduits dans une solution d'HF (7%) pendant 7 min, puis nettoyés avec de l'eau distillée et séchés à l'étuve dans les mêmes conditions durant 15 min.

II - Elaboration des couches minces d'oxyde d'étain (SnO_2) et d'oxyde de zinc (ZnO) :

L'oxyde d'étain dopé au fluor ainsi que l'oxyde de zinc ont été déposés par la technique de pulvérisation chimique réactive. La croissance de ces couches minces de SnO_2(F) [19] et de ZnO [24] est effectuée en utilisant les conditions indiquées dans le tableau I-3 suivant :

Tableau I-3 : Conditions opératoires pour l'élaboration des couches minces de SnO_2(F) et ZnO par spray.

Composé	T_s (°C)	Temps du Spray (min)	Distance substrat gicleur (cm)	Débit (ml/min)	Concentration des précurseurs ($mol.l^{-1}$)
SnO_2(F)	440	15	27	20	$SnCl_4$: 23 cm^3 NH_4F : 5 g H_2O : 7 cm^3 CH_3OH (Methanol) : 970 cm^3
ZnO	400-420	50	27	20	Acétate de Zinc : 10^{-1} M Propanol-2 : 750 cm^3 H_2O : 250 cm^3 Acid acétique : pH=5

Le dopage au fluor permet d'obtenir des couches minces de SnO_2 de faible résistance (R~10 Ω). Le dépôt des couches minces de SnO_2 résulte de la réaction endothermique suivante :

$$SnCl_4 + 2\,H_2O \rightarrow SnO_2 + 4\,HCl \qquad I - 5$$

Ces couches minces de SnO_2 sont utilisées comme électrode transparente et celle de ZnO comme couche frontale ou couche d'arrêt pour la cellule photovoltaïque.

III- Préparation des couches minces de Cu_2S par la technique de CBD:

Nous avons cherché à optimiser les paramètres de dépôt du Cu_2S dans le but de réaliser ensuite des couches minces de $CuInS_2$ en introduisant de l'indium dans le Cu_2S. Nous avons choisi d'apporter l'indium par l'intermédiaire des films minces du matériau In_2S_3 élaborés par CBD (voir ci-après). Ainsi, des cycles de couches alternées de Cu_2S et In_2S_3 sont déposés et

optimisés dans le but d'avoir des couches minces de $CuInS_2$. Rappelons que le matériau $CuInS_2$ est un matériau ternaire dont les réactions chimiques sont complexes pour une élaboration directe par CBD. Des études antérieures ont été menées pour une élaboration de ce matériau par CBD mais les couches trouvées étaient amorphes [25].

Ainsi nous avons utilisé des substrats de verre, de SnO_2/verre, et de In_2S_3/SnO_2/verre.

Les différents précurseurs et la composition de la solution de dépôt sont :

- 5 ml de chlorure de cuivre ($CuCl_2$) 1M,
- 6 ml de thiourée ($SC(NH_2)_2$) 1M,
- 8 ml d'ammoniaque (NH_4OH (30%))
- et 4 ml de triéthanolamine (TEA).

Les couches minces de Cu_2S sont obtenues par décomposition à 40 °C de la thiourée dans une solution alcaline contenant du sel de cuivre et un agent complexant pour obtenir l'espèce soluble de Cu^{2+} dans le milieu. Les réactions impliquées dans le processus sont:

$$CuCl_2 \rightarrow Cu^{2+} + 2Cl^- \qquad \text{I - 6}$$

La décomposition de la thiourée est donnée par :

$$SC(NH_2)_2 + 2H_2O \rightarrow 2\,NH_3 + CO_2 + H_2S \qquad \text{I - 7}$$

$$H_2S + 2\,OH^- \rightarrow S^{2-} + 2\,H_2O \qquad \text{I – 8}$$

En raison de sa faible solubilité, le Cu_2S produit par la réaction directe précipite sur les surfaces exposées (processus homogène). Les films produits de cette façon sont rugueux et donnent lieu à des couches de faible transmission optique. Pour minimiser ce processus, un agent complexant est utilisé pour former un ion complexe avec l'ion métallique. L'agent le plus utilisé est l'ammoniaque qui existe sous la forme d'hydroxyde d'ammonium qui fournit l'ion hydroxyde pour la décomposition de la thiourée.

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O \qquad \text{I - 9}$$

$$Cu^{2+} + 8\,NH_3 \rightarrow 2\,Cu(NH_3)_4^+ \qquad \text{I - 10}$$

L'ion complexe et l'ion sulfure réagissent pour former la couche mince de Cu_2S (précipitation hétérogène) :

$$2\ Cu(NH_3)_4^{+} + \quad S^{2-} \rightarrow \quad Cu_2S + 8\ NH_3 \qquad I-11$$

IV- Préparation des couches minces de $CuInS_2$:

Les substrats suivant ont été utilisés:

- In_2S_3 /SnO_2/(verre ou Pyrex)
- In_2S_3/ZnO/SnO_2/(verre ou Pyrex)
- ZnO/SnO_2/(verre ou Pyrex)
- ZnS/ SnO_2/(verre ou Pyrex)
- SnO_2/(verre ou Pyrex)
- verre ou Pyrex.

IV.1-Par la technique de spray

Pour l'élaboration des couches minces de $CuInS_2$, nous avons utilisé une solution contenant essentiellement les précurseurs suivant : le dichlorure de cuivre $CuCl_2$ comme source de cuivre, le trichlorure d'indium $InCl_3$ comme source d'indium et la thiourée $SC(NH_2)_2$ pour le soufre. Ce mélange est réalisé selon le mode opératoire suivant :

Dans un bêcher contenant de l'eau bi-distillée, on dissout le trichlorure d'indium $InCl_3$, puis on y ajoute le dichlrorure de cuivre $CuCl_2$; une teinte bleuâtre apparait indiquant la réduction du cuivre Cu (II) en cuivre (I). L'ajout d'une solution aqueuse de thiourée, au mélange fait apparaitre un précipité blanc dû à la formation du complexe $CuCl(SC(NH_2)_2)$. Ce précipité disparait et devient limpide lorsque la quantité de thiourée introduite est suffisante pour transformer ce complexe à un ordre supérieur $CuCl(SC(NH_2)_2)_2$ [26].

La réaction de formation des dépôts de $CuInS_2$ est endothermique et d'équation globale :

$$CuCl\ (SC(NH_2)_2)_2 \ + InCl_3 \ + \ 4H_2O \ \rightarrow \ CuInS_2 \ + \ 2CO_2 \ + \ 4\ NH_4Cl \qquad I-12$$

Afin d'obtenir des couches minces de $CuInS_2$ homogènes, bien cristallisées et reproductibles, nous avons été amené à ajuster les paramètres de fabrication à leur valeurs optimales regroupées dans le tableau I-4**.**

La température de la préparation de la solution de $CuInS_2$ est de 50 °C et le pH de la solution est ajusté à 1,5 avec l'acide chloridrique. Et ce afin d'activer la solubilité des différents constituants, en particulier les ions Cu^{+}. Pour la pulvérisation, la solution doit être fraichement préparée pour éviter la recristallisation des produits de départ qui risquent de boucher le gicleur [27].

Tableau I-4: Valeurs optimales des paramètres de fabrication du $CuInS_2$ par spray.

Température du substrat (°C)	Temps de Spray (min)	Distance substrat gicleur (cm)	Débit de pulvérisation		Concentration des précurseurs (mol.l^{-1})		
			Liquide (ml/min)	Gaz (l/min)	$[Cu^+]$	$[In^{3+}]$	$[S^{2-}]$
320	5	27	5	5	$3{,}3.10^{-2}$	3.10^{-2}	$\sim 12.10^{-2}$
					Composition de la solution mère : Cu: In: S ≡ 1,1: 1: ~4		

Nous avons remarqué que, sous l'effet de la température, le dépôt du ternaire $CuInS_2$ peut réagir avec les ions In (III) contenus dans les gouttelettes de la solution pulvérisée pour donner le composé In_2S_3. Ce dernier peut réagir lui-même avec les ions Cu (I) pour donner les composés In_6S_7 et $CuInS_2$ selon les équations suivantes [15] :

$$3\ CuInS_2 + In\ (III) \rightarrow 3Cu\ (I) + 2In_2S_3 \qquad I-13$$

$$Cu(I) + 3\ In_2S_3 + In\ (III) + 4e^- \rightarrow CuInS_2 + In_6S_7 \qquad I-14$$

IV.2-Par la technique de pulvérisation chimique sans air (PSA)

Des couches de disulfure mixte de cuivre et d'indium ont été déposées sur verre par pulvérisation chimique sans air. Nous avons reproduit sensiblement les conditions expérimentales de la technique de spray, du point de vue de la composition de la solution de pulvérisation ($3x10^{-2}$ M d' $InCl_3$, $3{,}3x10^{-2}$ M de CuCl et $12x10^{-2}$ M de $SC(NH_2)_2$), la température du substrat est portée à T_s=340 °C, et le temps de dépôt à 20 min.

V- Elaboration des couches minces d'In_2S_3 :

V.1- Par la technique de spray :

Pour l'élaboration des couches minces du binaire In_2S_3 par la technique de spray, nous avons utilisé des substrats de verre et de Pyrex, ainsi que des substrats de SnO_2/(verre ou Pyrex) et ZnO/SnO_2/(verre ou Pyrex). Les conditions expérimentales sont décrites dans le tableau I-5 :

Tableau I-5 : Composition de la solution et paramètres expérimentaux utilisés pour la croissance des couches minces d'In_2S_3 par spray :

Température du substrat (°C)	**Temps de Spray (min)**	**Distance substrat gicleur (cm)**	**Débit de pulvérisation**		**Concentration des précurseurs ($mol.l^{-1}$)**	
			Liquide (ml/min)	**Gaz** (l/min)	**$[In^{3+}]$**	**$[S^{2-}]$**
320	20	27	5	5	10^{-2}	2.10^{-2}
					Composition de la solution mère : In: S ≡ 1: 2	

V.2- Par la technique de CBD :

Pour le dépôt des couches minces d'In_2S_3 par CBD [17, 42, 43], nous avons utilisé le trichlorure d'indium $InCl_3$ comme source d'indium et le thioacétamide comme source de soufre. La température de dépôt (T_D), le pH de la solution de dépôt ajusté avec de l'acide acétique, ainsi que les concentrations de l'$InCl_3$ et de la thioacétamide (TA) sont fixés respectivement aux valeurs : T_D=70 °C, pH=2, [$InCl_3$]=0,025 M et [TA]=0,1 M [17,42, 43].

VI- Réalisation des couches minces de sulfure de zinc (ZnS) par CBD :

Nous avons élaboré des couches minces de ZnS par CBD en utilisant deux solutions de dépôt [22] dont les différents précurseurs sont le sulfate de zinc ($ZnSO_4$) pour la solution A, le

chlorure de zinc ($ZnCl_2$) pour la solution B et la thiourée ($SC(NH_2)_2$), l'ammoniaque (NH_3) et l'hydrazine (N_2H_4) comme réactifs communs aux deux solutions [22].

Les réactions impliquées dans le processus pour obtenir les couches minces de ZnS sont, dans le cas de la solution A:

$$ZnSO_4 \rightarrow Zn^{2+} + SO_4^{2-} \qquad \text{I - 23}$$

Et dans le cas de la solution B :

$$ZnCl_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2Cl^- \qquad \text{I - 24}$$

La décomposition de la thiourée est donnée par :

$$SC(NH_2)_2 + OH^- \rightarrow SH^- + CH_2N_2 + H_2O \qquad \text{I - 25}$$

$$SH^- + OH^- \rightarrow S^{2-} + H_2O \qquad \text{I - 26}$$

Les ions réagissent ensuite pour former le ZnS :

$$Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow ZnS \qquad \text{I - 27}$$

Nous avons utilisé comme agents complexants, d'une part, l'ammoniaque qui existe sous la forme de l'hydroxyde d'ammonium qui fournit l'ion hydroxyde pour la décomposition de la thiourée .

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O \qquad \text{I - 28}$$

$$Zn^{2+} + 4\,NH_3 \rightarrow Zn(NH_3)_4^{2+} \qquad \text{I - 29}$$

Et d'autre part, l'hydrazine monohydrate, qui en sa présence, le complexe $Zn(NH_2\text{-}NH_2)_3^{2+}$ apparaît dans la solution selon la réaction :

$$Zn^{2+} + 3\,NH_2\text{-}NH_2 \rightarrow Zn(NH_2\text{-}NH_2)_3^{2+} \qquad \text{I - 30}$$

D- Les techniques de caractérisation utilisées :

Dans cette étude et afin d'évaluer les caractéristiques cristallographies des couches réalisées, leur composition chimique de volume et de surface, la morphologie de leur surface et leur potentiel électrique, nous avons utilisé plusieurs techniques de mesures disponibles dans plusieurs laboratoires, en Tunisie ou en France. L'accès à ces instruments a pu se faire grâce à différentes collaborations formelles et informelles. Ainsi, les mesures par diffraction

des rayons X ont été effectuées à l'Institut National de Recherche et d'Analyse Physico-Chimique (INRAP) et au Centre de Recherches et de Technologies de l'Energie, Service Commun d'Analyses de l'Université de Montpellier II (UM2), les images par microscopie électronique à balayage et les analyses par spectroscopie en dispersion d'énergie (EDS) ont été effectuées au service commun de Microscopie Electronique de l'Université de Montpellier II (UM2), les images par microscopie à force atomique ont été réalisées au Laboratoire de Microscopie en Champ Proche (LMCP), les analyses de surface par spectroscopie Auger ainsi que les mesures de potentiel de surface ont été faites dans l'équipe Nanosolo de l'Institut d'Electronique du Sud (IES) de l'UM2. Les mesures de propriétés optiques (en réflexion et en transmission) ont été réalisées au Laboratoire des Verres, des Colloïdes et des Nanomatériaux à l'UM2.

I- Analyse des propriétés structurales par diffraction des rayons X :

L'analyse des couches minces réalisées, la détermination de la texture cristallographique, l'identification des phases ainsi que la détermination de l'orientation préférentielle ont été faites par diffraction des rayons X en utilisant un diffractomètre à l'aide d'un diffractomètre monochromatique X'Pert PRO (40 kV et 40 mA) à source de cuivre dont la raie d'émission Kα1 a une longueur d'onde $\lambda = 1{,}54060$ Å.

L'analyse des couches par les rayons X donne des spectres de variation de I en fonction de 2θ avec I étant le nombre de coups enregistrés à chaque angle θ de diffraction, défini par la formule de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda \qquad \text{I - 31}$$

Où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire des plans diffractants, θ est l'angle de Bragg correspondant à ces plans {hkl}, n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde du faisceau incident. Cette dernière est du même ordre de grandeur que les dimensions d'une maille atomique.

L'identification des raies se fait en comparant les angles et les distances inter-réticulaires correspondantes des différents pics des spectres de rayons X à ceux des cartes ASTM (American Society for Testing Materials) des composés susceptibles de se former dans les couches minces.

L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé. Pour la structure cristalline dominante dans la couche

polycristalline analysée, cette technique permet en plus de déterminer l'orientation préférentielle, aussi appelée texture.

Cette technique permet aussi d'évaluer les paramètres de maille du réseau cristallin qui s'expriment, à partir des distances d_{hkl} par exemple par :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (\frac{4}{3a^2})(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad , \quad \text{pour un réseau hexagonal} \qquad \text{I - 32}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad , \quad \text{pour un réseau cubique} \qquad \text{I – 33}$$

La taille moyenne des grains est déterminée à partir de la formule de Scherrer :

$$D = \frac{k\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta_0} \qquad \text{I - 34}$$

Où λ est la longueur d'onde de la raie d'émission, *k* est une constante égale à 0,9, θ_0 est l'angle de Bragg, $\Delta(2\theta)$ est la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense mesuré.

II- Analyse de la morphologie de surface

II.1-Microscopie électronique à balayage :

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) utilisé pour la caractérisation de la topographie des surfaces des couches élaborées est un microscope électronique au service commun de Microscopie Electronique de l'UM2. Les composantes essentielles du MEB comprennent :

- Un système de pompage,
- Un système de refroidissement,
- Un canon à électrons composé d'une source d'électrons, d'un système d'extraction et d'accélération d'électrons,
- Une colonne électronique permettant de focaliser les électrons et de balayer la surface de l'échantillon. Elle contient :
  - Des lentilles magnétiques pour dévier les électrons,
  - Des diaphragmes pour modifier le diamètre du faisceau,

■ Des plaques de déflexion destinées à assurer le balayage des images et leur centrage.

✔ Une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions.

✔ Des détecteurs permettant de détecter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon (électrons secondaires ou rétro-diffusés).

✔ Éventuellement des détecteurs complémentaires d'électrons Auger, de RX.

L'énergie des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes dépend de la nature chimique de ces derniers (ce sont les raies caractéristiques). En analysant le spectre des rayons X, en un point de la surface, on peut effectuer une analyse élémentaire, permettant de connaître la nature des atomes présents au point d'impact. En calant le spectromètre sur une longueur d'onde spécifique d'une espèce donnée, on peut aussi dresser une cartographie chimique de cet élément à proximité de la surface du matériau. Toutefois la résolution de cette image est très inférieure à celle de l'image en électrons secondaires (de l'ordre de quelques micromètres). Cette analyse se fait par dispersion d'énergie (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy).

II.2- Microscopie à force atomique (AFM) :

Inventé en 1986 par Binning [35], Quate et Albrecht, le microscope à force atomique appartient à la famille des microscopes à champ proche. Ce type de microscope permet une observation à l'échelle atomique de la surface. La microscopie à force atomique qu'on désignera par AFM, permet de mesurer les forces d'interaction d'origine atomique entre la pointe et l'échantillon. Cette pointe de forme pyramidale est généralement en nitrure de silicium. Ces forces atomiques sont soient des forces de répulsions (Pauli, frictions), soient des forces d'attractions (Van der Waals) qui sont bien reproduites par le potentiel de Lennard-Jones.

Il existe deux modes de travail en *AFM* : un mode contact dans lequel seules les forces répulsives sont mesurées et un mode non contact où seules les forces attractives sont prises en compte. On décrit le mode contact utilisé dans cette étude. Dans ce mode, la pointe est toujours soumise à la même force répulsive (la distance échantillon-pointe est constante).

A partir de l'analyse de la topographie par microscopie à force atomique (AFM) des couches minces élaborées, on détermine la rugosité moyenne en surface (R_{ms}) qui est la moyenne quadratique des hauteurs mesurées et l'amplitude maximale de la rugosité (R_{max}) qui est la variation de hauteur entre le point le plus haut et le point le plus bas.

Nous avons utilisé le microscope à force atomique de marque VEECO Metrology Group type Dimension 3100 avec pilotage par électronique nano Scope IIIa en mode tapping du service commun "Laboratoire de Microscopie en Champ Proche" de l'UM2.

III- Analyse chimique de surface par Spectroscopie d'Electron Auger :

III.1- Principe :

La Spectroscopie des Electrons Auger (AES) est une méthode non destructive de désexcitation non radiative d'un état ionisé d'un atome accompagné par l'émission d'un électron d'énergie caractéristique, appelé électron Auger mise en évidence en 1925 par le physicien Pierre Auger, lors de son étude des phénomènes de photo-excitation atomique.

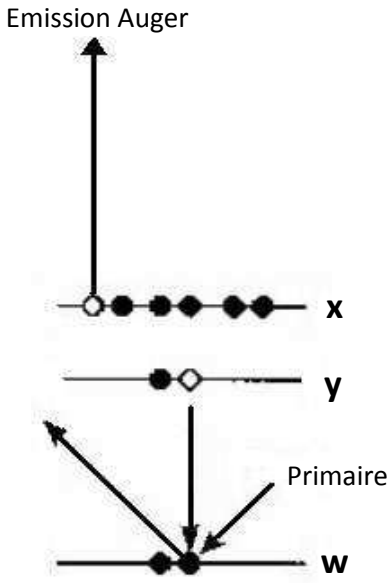


Figure I- 15. Excitation et désexcitation d'un atome : processus d'émission des électrons Auger

Ce processus s'effectue en trois étapes :

1) **Excitation de l'atome** : Elle est provoquée par un bombardement électronique. Sous l'effet du flux d'électrons, un électron d'un niveau de cœur de l'atome est éjecté, créant ainsi un trou. L'atome est alors dans un état ionisé.

2) **Recombinaison** : Un électron issu d'une couche supérieure (d'énergie E_y) se recombine avec le trou de la couche profonde E_w, en libérant une énergie : $h\nu = E_w - E_y$.

3) **Emission Auger** : l'énergie produite par la relaxation peut être évacuée par deux procédés concurrents, soit sous forme d'un photon X (une transition radiative), soit par

une émission d'un autre électron d'un niveau quelconque par exemple le niveau X (d'énergie E_x) avec une énergie cinétique E_A caractéristique de l'atome et indépendante de l'énergie d'excitation primaire. C'est l'émission Auger qui répond à la condition:

$$E_A = E_w - E_Y - E_X \qquad \text{I - 35}$$

III.2- Dispositif expérimental :

Un système de spectroscopie Auger comprend une source d'électrons primaires et un analyseur d'énergie.

La source d'électrons primaires est constituée par une cathode en tungstène portée à 2700°C par une résistance chauffante. Une partie des électrons est extraite du métal par effet Joule et forme un nuage entourant le filament. Une électrode de Wehnelt, portée à un potentiel négatif de quelques centaines de volts par rapport au filament, permet de concentrer les électrons en un point finement focalisé : le cross-over. Enfin, un générateur haute tension accélère les électrons en direction de l'anode (Figure I-16)

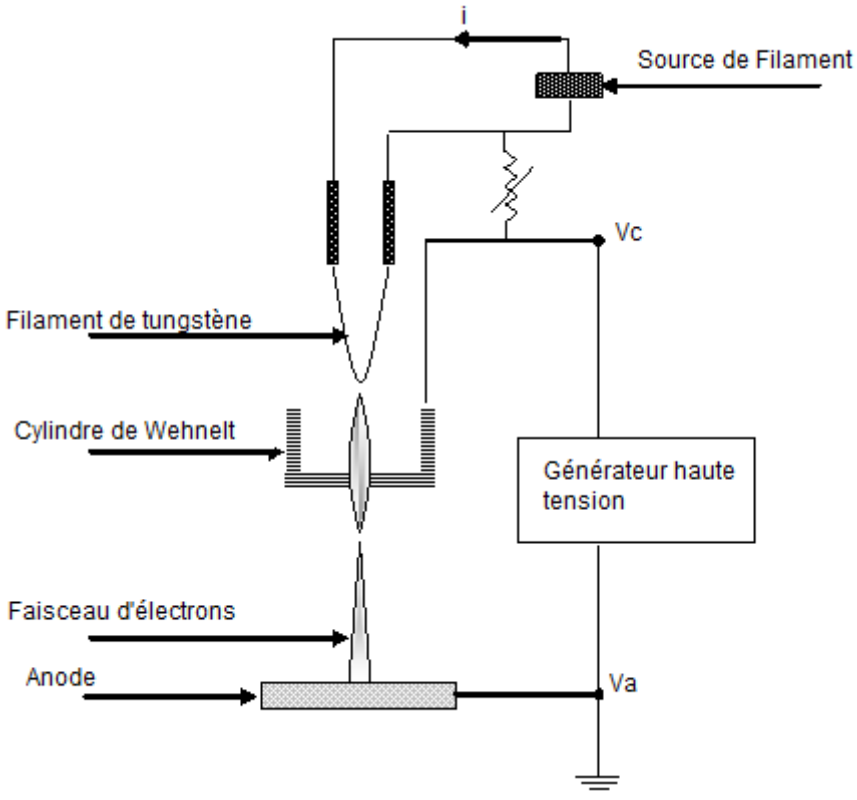


Figure I-16. Principe du canon à électrons

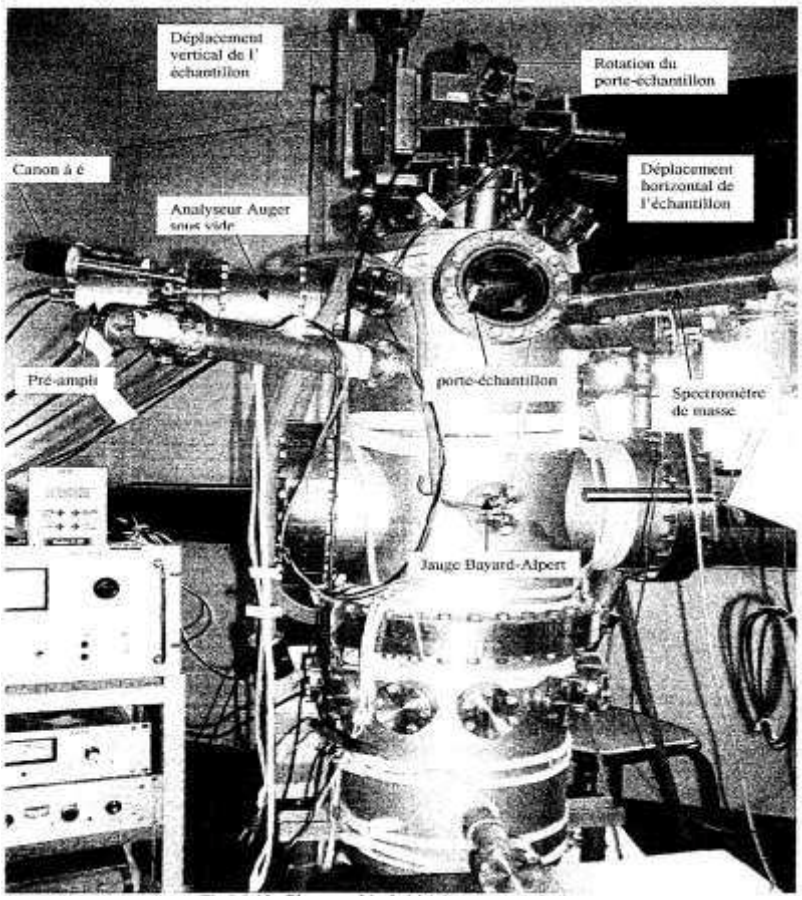


Figure I-17. Photographie du bâti de spectroscopie Auger.

Les mesures par spectroscopie d'électrons Auger sont effectuées à l'UM2 dans un système implanté dans une enceinte à ultravide (Figure I-17) vidée successivement par une pompe à membrane, une pompe turbo-moléculaire et une pompe ionique. Les échantillons sont fixés sur un porte-échantillons mobile selon trois directions et pilotable en température dans le domaine 80K-900K. Cette enceinte est équipée d'un analyseur Auger à miroir cylindrique (CMA RIBER). La pression est mesurée à l'aide d'une jauge de type Bayard Alpert (MECA 2000) et la composition du vide est mesurée à l'aide d'un spectromètre de masse à analyseur quadripolaire (SPECTRA). Il est piloté par un ordinateur qui gère également l'acquisition, le stockage et le traitement des données.

IV- Mesures du potentiel de surface par Sonde de Kelvin :

Le condensateur vibrant de Kelvin est une méthode non destructive permettant la détermination de la différence de potentiel de contact entre les armatures du condensateur. La méthode a été mise en place par Sir William Thompson, Lord Kelvin en 1861 [36].

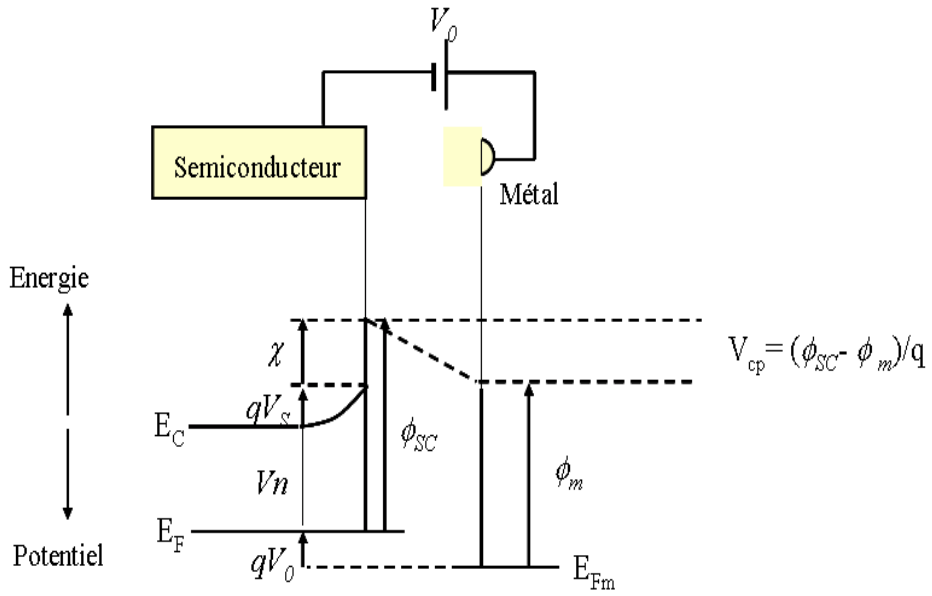


Figure I-18. Condensateur de Kelvin – Diagramme des bandes

La différence de travail de sortie entre un matériau semi-conducteur et un métal placés face à face est appelée potentiel de contact. Elle est notée V_{cp} et son expression est donnée par :

$$V_{cp}=\phi_s - \phi_m \qquad \text{I – 36}$$

Où $e\phi_s$ et $e\phi_m$ sont les travaux de sortie respectifs du semi-conducteur et du métal. C'est la grandeur qu'on veut mesurer.

L'ensemble métal/vide/semi-conducteur forme un condensateur dont la capacité C_0 est donnée par:

$$C_0=\frac{\varepsilon_0 S}{d} \qquad \text{I – 37}$$

qui prend la charge

$$q = C_o V_{cp} \qquad \text{I - 38}$$

Le courant débité dans le circuit est donc:

$$i = \frac{dq}{dt} = C_0 \frac{dV_{cp}}{dt} + V_{cp} \frac{dC_0}{dt} \qquad \text{I - 39}$$

soit, si le potentiel de contact V_{cp} est constant au cours du temps

$$i = V_{cp} \frac{dC_0}{dt} \qquad I - 40$$

Si on superpose à Vcp une tension continue V_0 positive, le condensateur se charge sous la tension $V_0 + V_{cp}$ et le courant devient :

$$i = (V_0 + V_{cp}) \frac{dC_0}{dt} \qquad I - 41$$

Il ne reste plus qu'à ajuster la valeur de V_0 pour annuler i. On peut alors déduire la valeur de $V_{cp.}$de la mesure de V_0.

Les mesures du potentiel de surface sont effectuées par la sonde Kelvin utilisée. Elle est formée d'une électrode en or portée par une céramique piézo-électrique. Cette céramique est soumise à une tension alternative de façon à faire osciller l'électrode à sa fréquence de résonance.

V- Analyse des propriétés optiques par spectrophotométrie en réflexion et en transmission :

Les mesures de transmission et de réflexion ont été faites au moyen des spectrophotomètres NKD 7000 et Varian 5000. Ce dernier permet de mesurer dans un intervalle spectral s'étalant de l'UV visible, 300 nm, jusqu'au 1100 nm avec éclairement des échantillons en incidence normale.

Ce spectrophotomètre est informatisé. Il affiche les valeurs de départ et d'arrivée des longueurs d'onde, ainsi que le pas de mesure. Les données sont acquises à l'aide d'une carte d'acquisition. Après traitement des données, on obtient des spectres de transmission et de réflexion.

Le coefficient d'absorption des différents dépôts peut être déterminé à partir des spectres de transmission et de réflexions confinées à la zone d'absorption moyenne, en se basant sur l'expression :

$$T(\lambda) = [1-R(\lambda)]^2 \ e^{-\alpha e} \qquad I - 42 \quad \text{avec } \alpha e << 1$$

Où e : l'épaisseur de la couche.

α : coefficient d'absorption exprimé en cm^{-1}

Dans la zone d'absorption élevée (associée aux transitions inter bandes), Tauc [37] et Davis [38] ont élaboré une expression reliant le coefficient d'absorption α à l'énergie des photons hν :

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n \qquad I - 43$$

Avec :

A : une constante qui est déterminée essentiellement par les probabilités des transitions appropriées et les densités des états de bandes d'énergie participants à la transition.
E_g : l'énergie de transition optique
hν : énergie des photons lumineux exprimée en eV (ν : fréquence des photons et h étant la constante de Planck).

n : est un réel qui dépend de la transition optique et qui est égal à :

- n=1/2 pour une transition directe permise
- n=3/2 pour une transition directe interdite
- n=2 pour une transition indirecte permise
- n=2/3 pour une transition indirecte interdite

Dans le cas d'un matériau semi-conducteur massif, l'énergie de bande interdite (ou de « gap ») notée Eg correspond à l'énergie minimale nécessaire pour le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction.

Les représentations de $(\alpha h\nu)^{1/2}$, $(\alpha h\nu)^{2/3}$, $(\alpha h\nu)^2$et $(\alpha h\nu)^{3/2}$ en fonction de l'énergie de rayonnement incident permettent de caractériser le type de transition mis en jeu dans l'absorption, et de mesurer la valeur de l'énergie du gap du matériau.Par extrapolation de la partie linéaire, on accède à la valeur de Eg par son abscisse à l'origine. Plusieurs auteurs ont constaté l'influence de certains paramètres de l'élaboration de la couche sur l'énergie de gap, suivant notamment la composition de la solution ainsi que la température du substrat. Notons qu'avec cette méthode, nous appelons souvent Eg « énergie de gap optique ».

Pour les transitions directes, l'intersection des courbes $(\alpha h\nu)^2$ et $(\alpha h\nu)^{2/3}$ avec l'axe des abscisses donnent des valeurs des gaps directs permis E_{gdp} et interdits E_{gdi}.

Les transitions indirectes sont accompagnées de l'absorption ou l'émission d'un phonon du réseau. De même l'intersection des courbes $(\alpha h\nu)^{1/2}$ et $(\alpha h\nu)^{3/2}$ avec l'axe des abscisses donne respectivement les valeurs des gaps indirects permis E_{gip} et interdits E_{gii} .

E- Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons exposé les différentes techniques d'élaboration des couches minces à réaliser. Ces techniques comprennent le dépôt chimique en solution (CBD) et la pulvérisation chimique réactive avec et sans air tels que détaillé sur le tableau I-6 suivant :

Tableau I-6 : Récapitulatif des échantillons réalisés, avec leurs techniques d'élaboration

Echantillons réalisés	Techniques d'élaboration
Cu_2S, In_2S_3 et ZnS	Dépôt chimique en solution (CBD)
$CuInS_2$, ZnO, In_2S_3et SnO_2	Pulvérisation chimique réactive avec et sans air

De plus, nous avons présenté les conditions expérimentales d'élaboration des matériaux Cu_2S, $CuInS_2$, In_2S_3, ZnO, ZnS et SnO_2 et finalement nous avons détaillé les techniques de caractérisation cristallographique, morphologique, chimique, électrique et optique.

Références bibliographiques

[1]. X. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, C. M. Lieber, Nature, 421(2003) 241-245.

[2]. M. Peng, L.L. Ma, Y. G. Zhang, M. Tan, J. B. Wang, Y.Yu, Mat. Research Bull., (2009).

[3]. F. Zhuge, X. Li, X. Gao, X. Gan, F. Zhou, Mater. lett., 63(2009) 652-654.

[4]. M. Yang, X. Yang, L. Huai, W. Liu, S. Lindroos, Appl. Surf. Sci., 255 (2008)1750-1753.

[5]. M. Schimmel, R. Norma DE TACCONI, R.krishnan, J. of Electroanalytical Chemistry, 453 (1998) 187-195.

[6]. C. L. Dong, M. Mattesini, A. Augustsson, X. G. Wen, W. X. Zhang, S. H. Yang, C. Persson, R. Ahuja, J. Luning, C. L. Chang, J. –H. Guo, J. of Electron Spec. and Related Phenomena, 151 (2006) 64-70.

[7]. I. D. Olekseyuk, I. V. Dudchak, L. V. Piskach, J. of Alloys and comp., 368 (2004) 135-143.

[8]. H. M. Pathan, J. D. Desai, C. D. Lokhande, Appl. Surf. Sci., 202 (2002) 47-56.

[9]. X. Zhang, Y. Guo, W. Liu, Mat. Lett., 63 (2009) 982-984.

[10]. L. Jiang, Y.-J. Zhu, Mat. Lett., 63 (2009) 1935-1938.

[11]. Y. Lim, Y.-W. Ok, S.-J. Tark, Y. kang, D. Kim, Current Appl. Ph., 9 (2009) 890-893.

[12]. A. A. Sagade, R. Sharma, Sensors Actuators B, 133 (2008) 135-143.

[13]. H. M. Pathan et C. D. Lokhande, Appl. Surf Sci., 239, Il (2004).

[14]. O. Kijatkina, M.Krunks, A. Mere, B. Mahrov, L. Dloczik., Thin Solid Films, 431-432 (2003) 105-109.

[15]. N. Kamoun, Doctorat d'état, (2000).

[16]. T. Ben Nasr, N. Kamoun, C. Guasch, Mat. Chem. Phy., 96 (2008) 84-89.

[17]. B. Yahmadi, Thèse de Doctorat, (2007).

[18]. N. Kamoun, R. Bennaceur et J. M. Frigerio, J. Phys. III, F-4 (1994) 983.

[19]. N. Kamoun, R. Bennaceur, M. Amlouk, S. Belgacem, N. Mliki, J. M. Frigerio, and M. L. Theye, Phys. Stat. Sol. (a) 169 (1998) 97.

[20]. N. Kamoun, S. Belgacem, M. Amlouk, R. Bennaceur, J. Bonnet, F. Touhari, M. Nouaoura and Lassabatere, Journal of Applied Physics V89, number 4 2001.

[21]. T. Ben Nasr, N. Kamoun, M. Kanzari, Thin Solid Films, 500 (2006) 4-8.

[22]. T. Ben Nasr, Thèse de Doctorat, (2006).

[23]. C. M. Lampkin, Prog. Cryst. Growth Charact. 1 (1979) 406.

[24]. M. Amlouk, S. Belgacem, H. Bouchriha, R. Bennaceur, Proc. 12th Europ. Photov. Sol. Energy conf. (Amesterdam 11-15avril) vol 2(1994) 1519.

[25]. L. Behiri, D.E.A, (2003).

[26]. N. Kamoun, S. Belgacem, M. Amlouk, R. Bennaceur, K. Abdelmoula et A. Belhadj Amara, J. Phys. III France 4 (1994) 473-491.

[27]. N. Kamoun, thèse de doctorat de spécialité, (1992).

[28]. Sa Lv, H. Suo, X. Zhao, C. Wang, T. Zhou, S. Jing, Y. Xu, C. Zhao, J. of Alloys and compounds (2009).

[29]. M. Abaab, M. Kanzari, B. Rezig, M. Brunel, Sol. Ener. Mater. Sol. Cells 59 (1999) 299.

[30]. T. Yukawa, K. Kuwabara, K. Koumoto, Thin Solid Films 286 (1996) 151.

[31]. B. Asenjo, A. M. Chaparro, M. T. Gutiérrez, J. Herrero Thin Solid Films, 511-512 (2006) 117-120.

[32]. X. Ping Liu, L. Shao Surface and Coatings Technology 201, (2007),5340-5343

[33]. N. Kamoun, N. Jebbari, S. Belgacem, R. Bennaceur, J. Bonnet, F. Touhari and L. Lassabatere, Journal of Applied Physics 91, (2002).

[34]. H. J. Lewerenz, Sol. Energy Mater. Sol. Cell, 83, 395 (2004).

[35]. G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, Atomic force microscope, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 930-933.

[36]. Lord Kelvin, Phil. Mag. 5, 46 (1898) 82.

[37]. J. Tauc, F. Abeles (Ed), Optical Properties of Solids, North Holland, Amesterdam 1970, P. 903.

[38]. E. A. Davis, N. F. Mott, Phil. Mag.22 (1970).

[39]. O. Briot, N. Briot, A. Abounadi, B. Gil, T. Cloitre, R. Aulombard, Semicond. Sci. Technol. 9 (1994) 207.

[40]. F. Zhenyi, C. Yichao, H. Yongliang, Y. Yaoyuan, D. Yanping, Y. Zew, T. Hongchang, X. Hongtao, W. Heming, J. Cryst. Growth 237-239 (2002).

[41]. H. H. Afifi, S. A. Mahmoud, A. Ashour, Thin Solid Films 263 (1995) 248-251.

[42]. B. Yahmadi, N. Kamoun, R. Bennaceur, M. Mnari, M. Dachraoui, K. Abdelkrim, Thin Solid films, 473 (2005) 201-207.

[43]. B. Yahmadi, N. Kamoun, C. Guasch, R. Bennaceur, Mat. Chem. Phy., 127 (2011) 239-247.

[44]. R. R. Chamberlin, J. S. Skarman, J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 86.

Chapitre II

Cu_2S élaboré en couches minces par CBD : caractéristiques physiques en fonction des paramètres du procédé.

Chapitre II

Cu_2S élaboré en couches minces par CBD : caractéristiques physiques en fonction des paramètres du procédé

Le matériau Cu_2S présente un intérêt en soi, comme nous l'avons décrit au Chapitre I. Nous avons cherché à optimiser en priorité la cristallinité des couches minces de Cu_2S élaborées par CBD, puisque généralement les autres propriétés physiques dépendent de cette qualité cristalline. Cependant il ne faut pas perdre de vue notre objectif ultime, qui est la fabrication de couches minces de $CuInS_2$ par CBD. Il est donc nécessaire de connaître, entre autres, la morphologie et la composition chimique de surface des couches de Cu_2S, et de caractériser l'influence du substrat, afin de tenter de prévoir les modes d'introduction de l'indium.

Dans ce chapitre, les effets du temps de dépôt, du substrat de dépôt, du pH de la solution, et du nombre de dépôts successifs sont étudiés. Le principe des techniques de caractérisation mises en œuvre a été décrit à la fin du chapitre I.

A- Effets du temps de dépôt:

L'influence du temps de dépôt (t_D) est étudiée à partir de couches minces de Cu_2S élaborées sur des substrats de verre et de SnO_2/verre par CBD. Le dépôt est effectué à une température et un pH constants (T_D=40 °C, pH=9,8) pour des différentes valeurs de temps de dépôt variant de 27,5 à 40 min.

Chaque temps de dépôt a donné lieu à une croissance de couche sur un nouveau substrat, après rinçage du réacteur et en utilisant une nouvelle solution de réaction. Dans ce qui suit, on étudiera l'effet de t_D sur les propriétés structurales, la composition chimique de surface et en volume, la morphologie de surface, et les propriétés optiques des couches minces de Cu_2S.

I- Analyse cristallographique :

I.1- Cas du substrat verre :

La figure II-1 montre les spectres typiques de diffraction des rayons X des couches minces de Cu_2S élaborées par CBD sur verre pour différents temps de dépôt variant de 27,5 à 40 min. On remarque que le temps de dépôt influence fortement la cristallinité des couches.

Les larges bosses qui apparaissent pour les angles de diffraction $15° < \theta < 35°$ peuvent être attribuées à l'état amorphe du substrat verre.

De plus, on constate que le Cu_2S cristallise dans une structure monoclinique d'orientations principales (222), (132) et (124). Les pics (124) et (132) respectivement qui ont les plus grandes intensités indiquent une orientation préférentielle des cristallites pour t_D=35 min et pour t_D=32,5 min respectivement. Par ailleurs, on a identifié la présence d'une phase secondaire CuS orientée préférentiellement selon la direction (006) à 2θ=32,61° dont l'intensité du pic est relativement faible pour le temps de dépôt 32,5 min et qui disparait quand le temps de dépôt augmente. L'analyse de la figure II-1 révèle une évolution de l'intensité des spectres relevés avec des conditions de réglage identiques de l'appareillage spectrométrique, ce qui fait que la meilleure cristallinité est observée sur les spectres correspondant à t_D=32,5 min et t_D=35 min.

Sur le tableau II-1, nous avons porté la taille des cristallites, à partir de la formule de Scherrer, correspondant au pic (132).

A partir de l'analyse du tableau II-1, on déduit que la meilleure cristallinité des couches minces de Cu_2S est obtenue pour un temps de dépôt égal à 32,5 min, la taille moyenne des cristallites est de l'ordre de 80 nm. En second lieu, on trouve que les couches obtenues pour un temps de dépôt égal à 35 min, disposent aussi d'une bonne cristallinité.

Tableau II-1 : Evolution de la taille moyenne des cristallites avec le temps de dépôt, dans le cas d'une croissance sur substrat de verre avec pH = 9,8 et T_D=40 °C.

t_D (min)	27,5	30	32,5	35	37,5	40
D(nm)	51	61	80	66	57	55

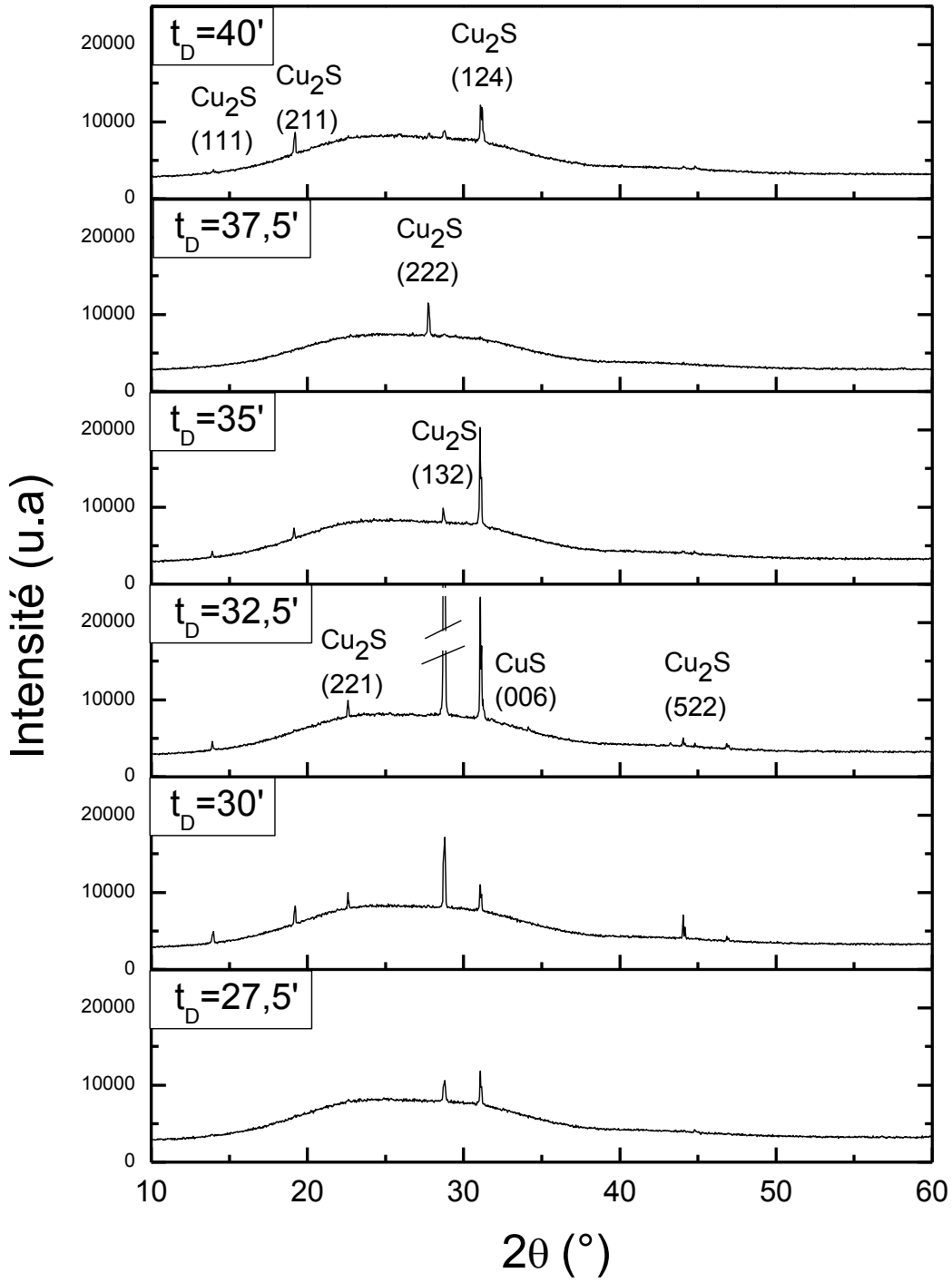


Figure II-1. Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de Cu_2S élaborées par CBD sur verre, T_D=40 °C et pH=9,8 pour différents temps de dépôt t_D.

I.2- Cas du substrat SnO_2/verre :

Des couches minces de Cu_2S ont été élaborées sur le substrat SnO_2/verre dans les mêmes conditions de croissance que celles sur verre.

La figure II-2 montre les spectres de diffraction de ces couches. Le Cu_2S déposé sur SnO_2/Verre est caractérisé par les pics correspondants aux orientations (204), (421), (416) et (124) et d'orientation préférentielle (204). On note la présence des pics de diffraction relatifs au substrat SnO_2 ainsi que la phase indésirable CuS_2.

On remarque que le substrat de SnO_2/verre favorise la croissance des couches minces de Cu_2S cristallisées.

I.3- Conclusion :

Il semble donc que dans le cas du substrat SnO_2/verre, l'influence du temps de dépôt sur la cristallinité de la couche mince de Cu_2S ne soit pas aussi importante que dans le cas du substrat verre.

II- Analyse de la composition chimique en volume par (EDS) :

Cette analyse a été menée sur une couche mince de Cu_2S élaborée sur un substrat de verre effectué à une température et un pH constants (T_D=40 °C, pH=9,8) pendant 35 min. Elle est représentative de la série d'échantillons élaborés avec des temps de dépôt variant de 27,5 à 40 min. Le résultat est reporté sur la Figure II-3. La présence des éléments cuivre et soufre est mise en évidence. Le rapport de pourcentage atomique (Cu/S) est égal à 2,1 ce qui est légèrement supérieur à sa valeur théorique dans le composé stœchiométrique (Cu/S=2).

D'autre part, on note des pics relatifs au silicium, calcium, carbone et oxygène qui sont des éléments du substrat de verre. L'appariation de ces derniers peut être expliquée par la faible épaisseur de la couche de Cu_2S déposée. On constate aussi un résidu de chlore dans la couche déposée ce qui montre une réaction incomplète entre les précurseurs.

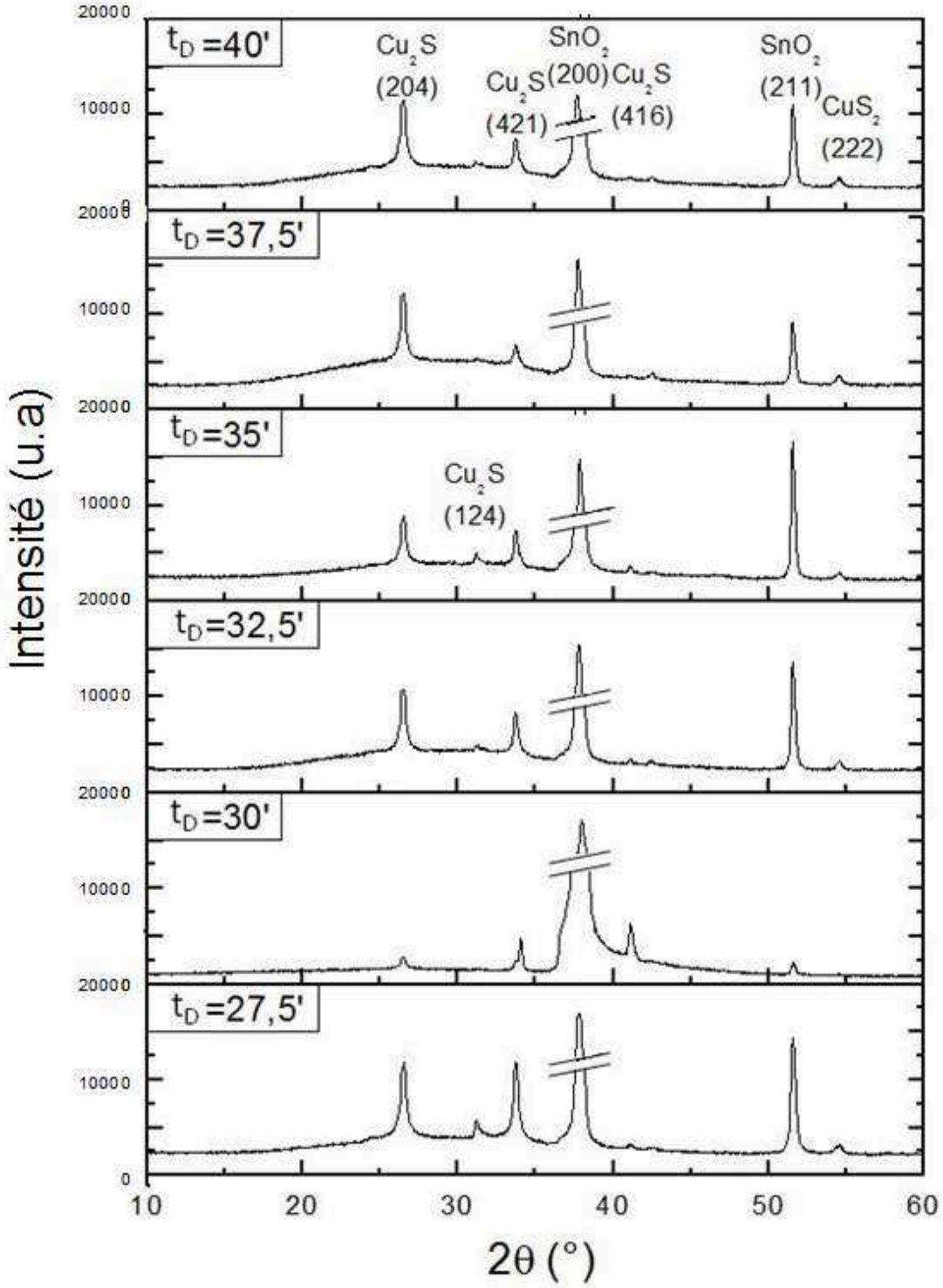


Figure II-2. Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de Cu_2S élaborées par CBD sur SnO_2/verre, T_D=40 °C et pH=9,8 pour différents temps de dépôt t_D.

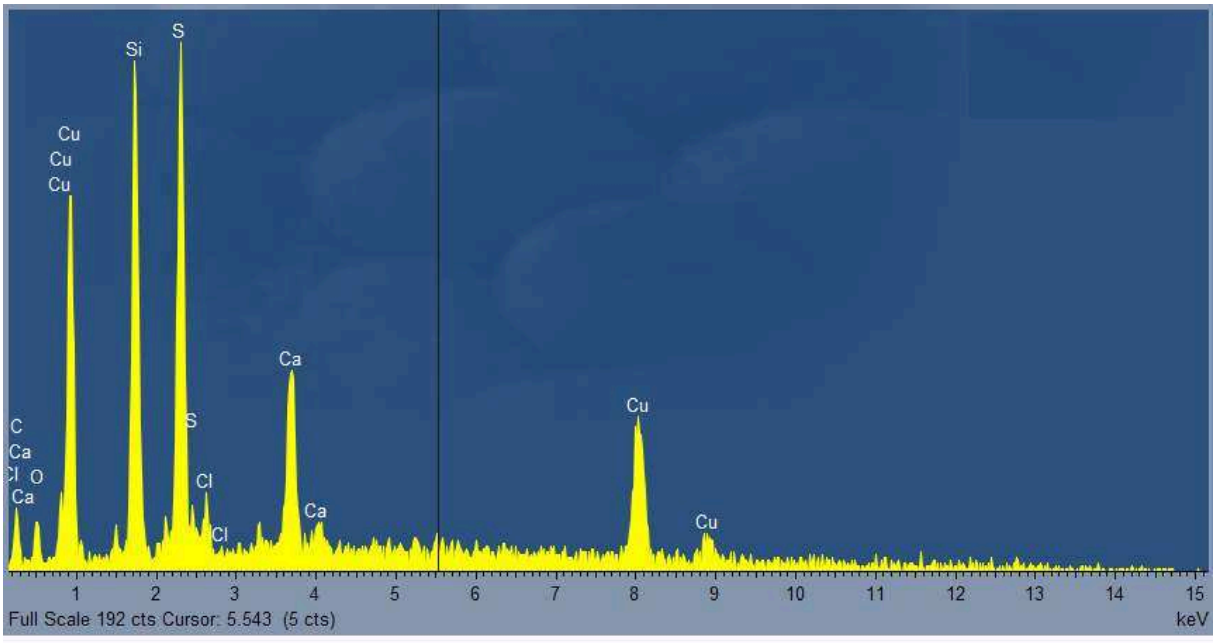


Figure II – 3. Microanalyse par rayons X (EDS) d'une couche mince de Cu_2S déposée sur verre pendant 35 min, pH=9,8.

III - Analyse de la composition chimique de surface par spectroscopie d'électrons Auger :

Le tableau II-2 expose, en fonction du temps de dépôt, l'amplitude de chacun des pics identifiés par spectroscopie Auger corrigée par le coefficient de sensibilité de l'élément. On en déduit ainsi la concentration de surface de chacun de ces éléments par rapport au soufre.

On constate la présence des éléments constitutifs de la couche de Cu_2S, mais aussi la présence des éléments carbone, oxygène et chlore. La présence du carbone et de l'oxygène s'explique par l'interaction de la surface de la couche avec le milieu ambiant. La présence du chlore est attribuée à l'inclusion d'ions chlore en provenance du composé $CuCl_2$ présent dans le bain de fabrication, il s'agit dans ce cas d'un résidu inerte de la solution.

Le rapport des concentrations [Cu]/[S] augmente lorsque le temps de dépôt augmente. La composition en surface la plus proche de la composition stœchiométrique du Cu_2S est obtenue pour la couche mince réalisée après un temps de croissance de 32,5 min. Dans ce cas, le rapport des concentrations du cuivre et du soufre à la surface de la couche [Cu]/[S] est égal à 2,1, identique à la valeur obtenue par EDS.

Pour le temps de dépôt de 32,5 min, les éléments Cu et S sont présents en quantité égale en volume et en surface, avec un rapport de concentration atomique proche de celui de Cu_2S.

Tableau II-2. Résultats de l'analyse par AES de la composition chimique de surface du Cu_2S sur le substrat SnO_2/verre pour différents temps de dépôt. (h_{pic} : hauteur du pic, H : amplitude corrigée par la sensibilité (hpic/sensibilité), [X]/[Y] : rapport de concentration des éléments X et Y).

Temps de dépôt →		27,5 min		30 min		32,5 min		35 min		37,5 min	
Eléments	sensibilités	hpic	H	hpic	H	hpic	H	hpic	H	hpic	H
S	0,8	9,75	12,19	17,57	21,96	5,18	6,47	3,77	4,71	8,4	10,5
Cl	1,05	2,42	2,3	1	0,95	10,12	9,64	3,07	2,92	2,5	2,38
C	0,2	3,42	17,08	6,85	34,28	9,51	47,55	4,07	20,39	4,4	22
O	0,45	1,33	2,96	1,71	3,8	3,90	8,67	1,27	2,83	1,3	2,89
Cu	0,25	1,92	7,66	4,29	17,14	3,39	13,58	2,67	10,69	6,5	26

Rapport de concentration atomique	27,5 min	30 min	32,5 min	35 min	37,5 min
[Cu]/[S]	0,63	0,78	2,1	2,27	2,48
[Cl]/[S]	0,19	0,04	1,49	0,62	0,23
[C]/[S]	1,40	1,56	7,35	4,33	2,10
[O]/[S]	0,24	0,17	1,34	0,60	0,28

IV- Analyse morphologique :

IV.1- Analyse de la topographie de surface par AFM :

La figure II-4 montre la topographie de surface des couches minces de Cu2S préparées sur des substrats de verre pour différents temps de dépôt ((a) 32,5 min, (b) 35 min et (c) 37,5min). On constate que la surface des films déposés est assez rugueuse et qu'elle présente une morphologie bien corrélée au temps de dépôt. L'existence d'amas de tailles et de formes variables pourrait s'expliquer par un mélange de cristallites de Cu_2S et de phase secondaire de CuS dont la taille varie avec le temps de dépôt.

Le tableau II-3 montre que la rugosité RMS augmente avec le temps de dépôt : elle est de l'ordre de 10,9 nm pour la couche déposée pendant 32,5 min, de 14,1 nm pour les films déposés pendant 35 min et de 17,0 nm pour 37,5 min.

On constate de façon corrélée que la hauteur moyenne des structures est respectivement de l'ordre de 8,4 nm, 10,5 nm et 12,6 nm pour des couches de Cu_2S préparées respectivement pendant 32,5 min, 35 min et 37,5 min (Tableau II-3).

La morphologie de la surface de la couche mince évolue donc en fonction du temps de dépôt, ce qui peut être lié à l'augmentation de son épaisseur ou à la modification de la concentration de la solution avec le temps.

Tableau II-3 : Variation de la rugosité RMS et de la hauteur moyenne des cristallites (HM) des films minces de Cu_2S élaborés sur le substrat verre pour différents temps de dépôt.

t_D(min)	**32,5**	**35**	**37,5**
RMS (nm)	10,9	14,1	17,0
HM (nm)	8,4	10,5	12,6

On constate de cette analyse par AFM que la topographie de surface la moins rugueuse est obtenue pour t_D=32,5 min. Notons que ce temps de dépôt correspond aussi à la meilleure cristallisation de la couche, comme établi lors de l'étude cristallographique par diffraction des rayons X.

Cependant on remarque aussi que la taille des plus gros îlots mesurée par AFM s'élève à plusieurs centaines de nm, ce qui est très supérieur à la taille moyenne des cristallites, déterminée par diffraction X. Les cristallites doivent donc s'agglomérer pour former la couche mince.

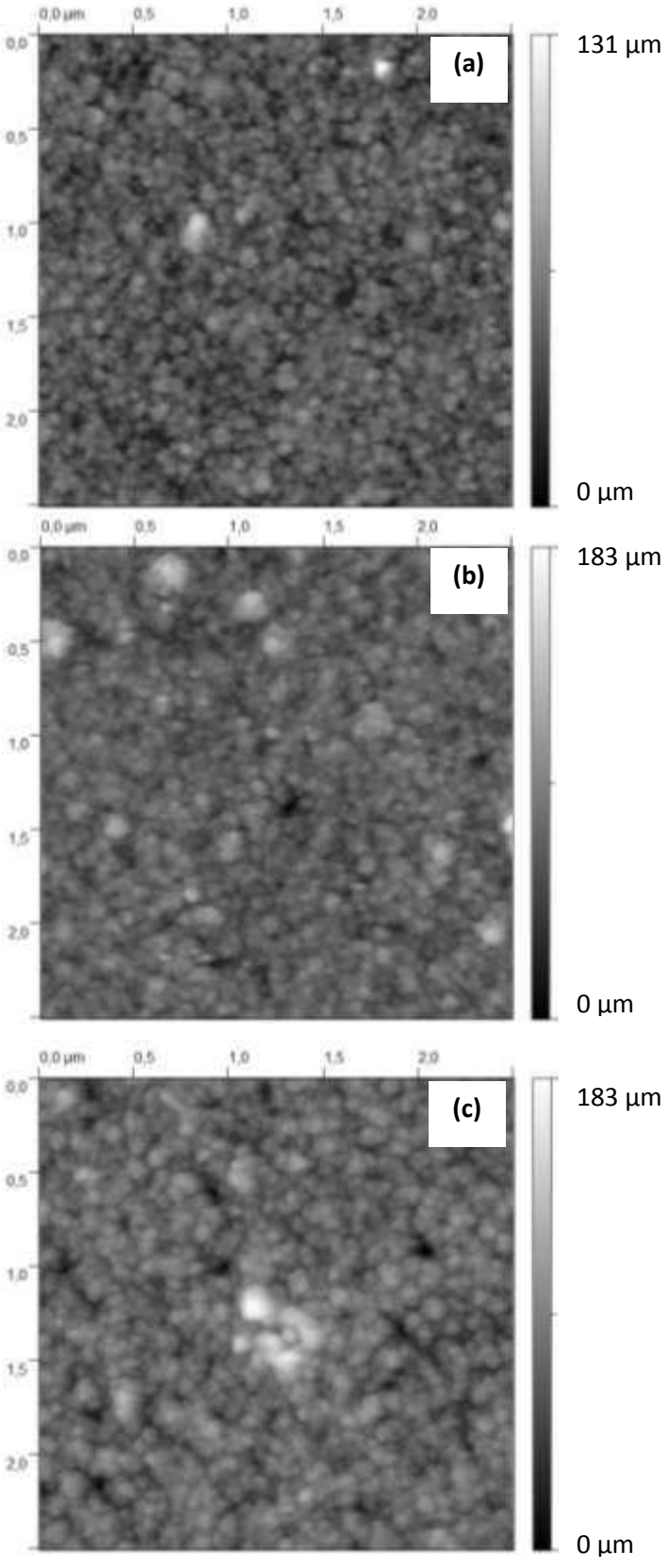


Figure II – 4. Topographie de surface par AFM en vue plane (2,5µm x 2,5 µm) des couches minces de Cu_2S déposées sur verre par CBD pour différents temps de dépôt : (a) 32,5 min, (b) 35 min et (c) 37,5 min.

IV.2- Analyse de la topographie de surface par MEB :

L'analyse par MEB, sur la tranche de l'échantillon, permet de déterminer l'épaisseur des couches déposées. Les micrographies sur la tranche d'une couche mince de Cu_2S élaborée sur verre et sur SnO_2/verre pendant le même temps de dépôt (32,5 min) sont représentées sur la figure II-5. Les deux images montrent que le film de Cu_2S est assez uniforme pour le cas de dépôt sur substrat de verre et est assez perturbé pour le dépôt sur substrat de SnO_2/verre.
L'épaisseur *e* de la couche, évaluée à partir de ces images, est de *e* = 600 nm pour la couche mince déposée sur verre et *e* = 314 nm pour celle déposée sur SnO_2/verre.

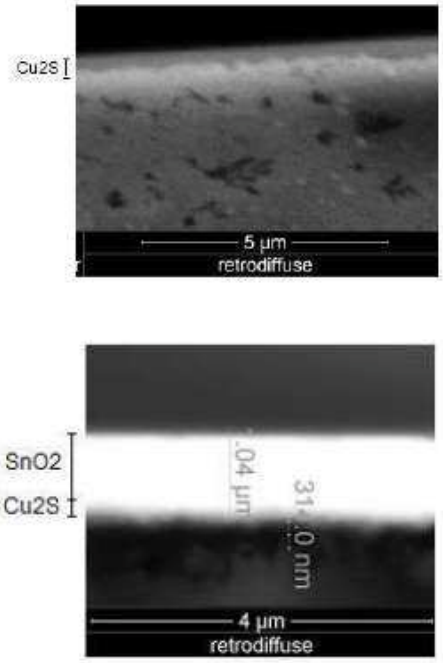


Figure II – 5. Micrographie MEB prise sur la tranche d'une couche mince de Cu_2S sur substrat verre et sur substrat SnO_2/verre pour un temps de dépôt : t_D=32,5 min.

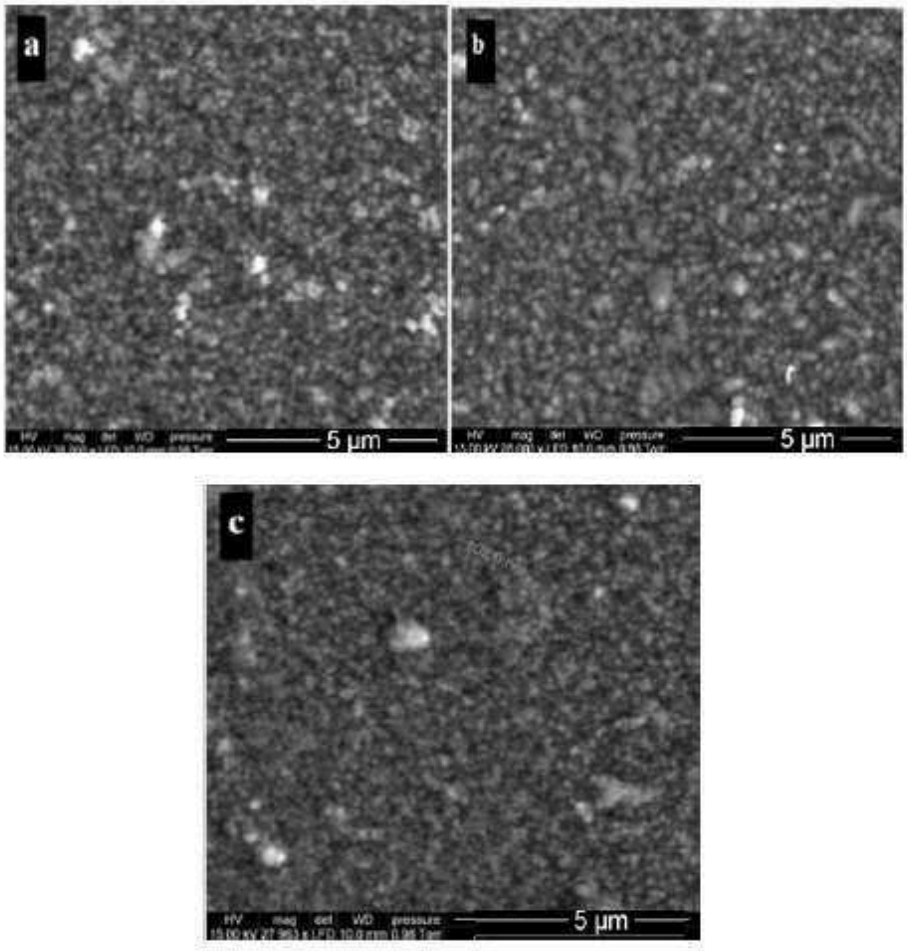


Figure II – 6. Micrographie de surface des couches minces de Cu_2S croissant par CBD sur le substrat de verre pour différents temps de dépôt : (a) 32,5 min, (b) 35 min et (c) 37,5 min.

Les images de la morphologie de surface observée par MEB sont reportées sur la figure II-6 pour les échantillons déposés sur substrat verre pendant t_D=32,5 min, 35 min et 37,5 min. On remarque que les couches minces de Cu_2S sont relativement homogènes et uniformes. Elles adhèrent correctement au substrat.

V- Mesure du potentiel de surface par la méthode de Kelvin :

Le potentiel de surface $\Delta\Phi$ a été mesuré à l'obscurité sur des couches minces de Cu_2S élaborées pour différentes valeurs du temps de dépôt ($27,5 \leq t_D \leq 40$ min). Les résultats relatifs à cette étude sont reportés dans le tableau II-4. On constate que le potentiel mesuré dans l'obscurité varie en fonction du temps de dépôt, il augmente d'une valeur de l'ordre de -15 mV pour un temps de dépôt égal à 27,5 min, pour atteindre un maximum égal à 150mV pour

t_D=32,5 min et pour décroître ensuite jusqu'à une valeur de l'ordre de 50 mV pour t_D =40 min. On ne constate pas de variation de cette valeur sous éclairement en lumière blanche.
Le potentiel de surface varie sous l'effet de différents paramètres. Celui qui semble pertinent dans le cadre de cette étude est vraisemblablement la variation de composition chimique de la surface, comme cela est aussi détecté par AES (cf § A-III).

Tableau II-4 : Valeurs du potentiel de la surface ΔΦ des couches minces de Cu_2S élaborées sur SnO_2/verre pour les différents temps de dépôt t_D: pH = 9,8 et T_D = 40 °C, en fonction du temps de dépôt.

t_D (min)	27,5	30	32,2	35	37,5	40
ΔΦ (mV)	-15	19	150	71	54	50
Φ_{Cu_2S}(mV)	4815	4781	4650	4729	4746	4750

VI- Propriétés optiques des couches minces de Cu_2S :

Nous avons mesuré les coefficients de transmission T(λ) et de réflexion R(λ) des couches minces de Cu_2S déposées sur le substrat verre pour différents temps de dépôt t_D ($t_D \in$ [30-40] min) pour des longueurs d'onde comprises entre 350 nm et 1,1 µm. Dans cette expérience, le substrat introduit sur le trajet du faisceau de référence est une lame de verre. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure II-7.
Lorsque t_D varie, T(λ) et R(λ) des films minces de Cu_2S sont comprises respectivement dans les domaines [43-68] % et [3-10] % (Figure II – 7). La valeur maximale de la transmission optique (T), de l'ordre de 68 %, est enregistrée pour t_D=40 min. Pour un temps de dépôt inférieur, on note une diminution de la transmission optique. On note l'existence simultanée des minima de transmission et de réflexion pour t_D = 32,5 min.

Par ailleurs, on remarque que ces spectres ne présentent pas d'oscillations interférentielles comme il pourrait en apparaître dans le cas d'une couche homogène à faces parallèles. En fait, l'absence de ces oscillations est due à la destruction des réflexions interférentielles du

rayonnement, à cause principalement de l'inhomogénéité de l'épaisseur de la couche, à l'échelle de la zone observée.

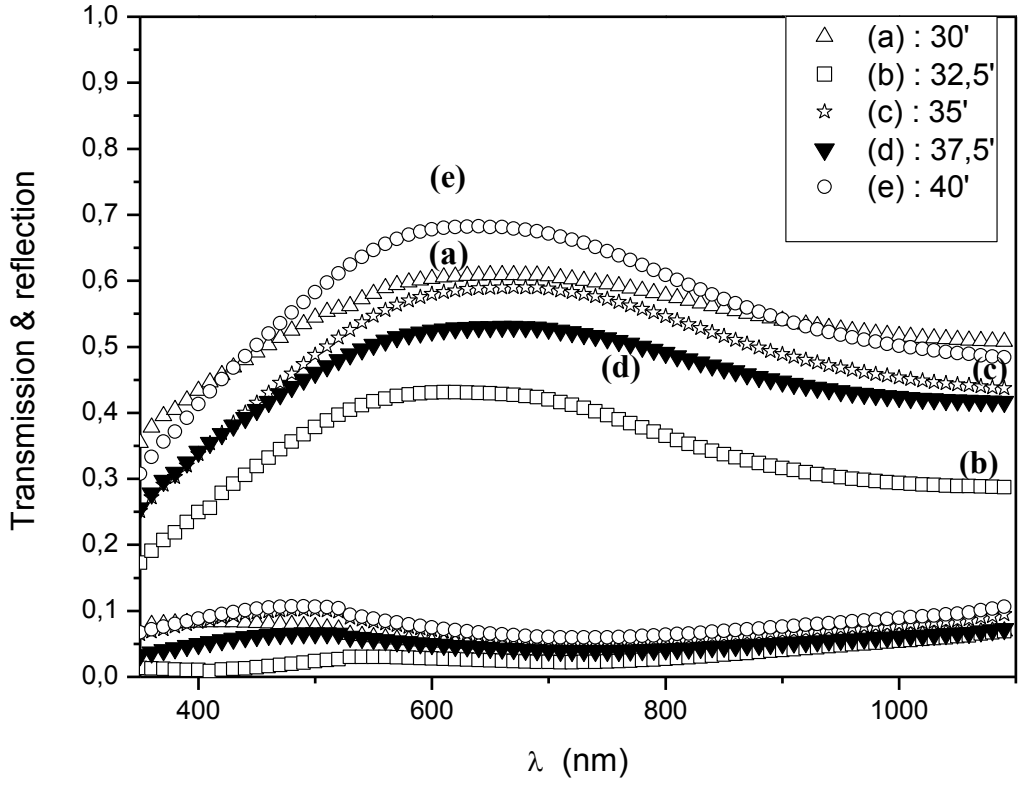


Figure II – 7. Spectres de transmission- réflexion des couches minces de Cu_2S déposées sur verre par CBD (T_D = 40 °C et pH = 9,8) pour différents temps de dépôt

Nous avons utilisé les résultats des mesures de transmission et réflexion optique effectués sur ces échantillons afin de déterminer la nature de la transition optique impliquée dans l'absorption, et l'énergie de gap optique Eg correspondant au seuil d'absorption des couches minces de Cu_2S. La relation suivante peut être appliquée [1] :

$$(\alpha h\nu)^2 = A\ (h\nu - Eg) \qquad \text{II - 1}$$

Où A est une constante. La transition optique mise en jeu est donc de type directe permise.

Sur la figure II-8 est représentée la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$) dans le cas des couches minces de Cu_2S déposées sur des substrats verre pour un temps de dépôt t_D=32,5 min. La valeur de l'énergie du gap optique obtenue est égale à 2,34 eV, ce qui est en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature [2,3].

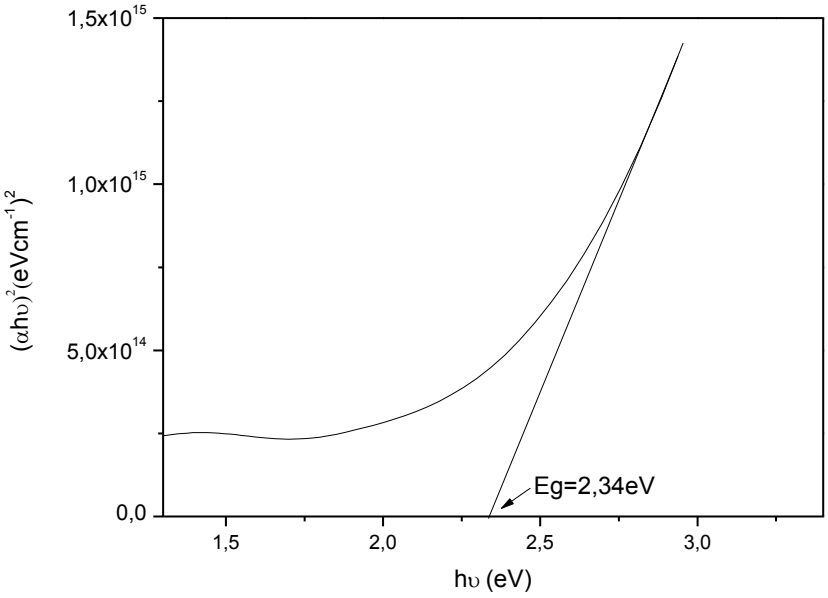


Figure II-8. Représentation graphique de la fonction $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour l'échantillon de Cu_2S déposé par CBD sur verre pour t_D=32,5 min (T_D = 40 °C et pH = 9,8).

VII- Bilan de l'étude faite sur couches minces préparées pendant différents temps de dépôt t_D :

Les techniques de caractérisation utilisées sur les couches minces de Cu_2S déposées sur verre ou sur SnO_2/verre montrent que :

- La cristallinité des couches est très sensible au temps de dépôt lorsque le substrat utilisé est le verre. Deux optima de cristallisation ont été atteints pour t_D =32,5 et 35 min.
- Les dépôts sur verre présentent une structure cristalline fonction du temps de dépôt t_D.
- Le substrat influe beaucoup sur le degré de cristallisation des couches.
- L'analyse de la composition chimique de la surface des couches par spectroscopie d'électrons Auger montre que le rapport des concentrations du cuivre et du soufre [Cu]/[S] est proche de la stœchiométrie pour t_D =32,5 et 35 min.
- La surface des couches présente des grains de taille assez homogène pour un t_D donné. Cette taille moyenne varie avec le temps de dépôt.
- Le potentiel des surfaces des couches dépend du temps de dépôt mais conserve une valeur stable au cours du temps.

Compte tenu de ces résultats, nous choisissons de fixer le temps de dépôt entre 32,5 min et 35min, et d'optimiser d'autres paramètres de dépôt par CBD des couches minces de Cu_2S, tels que le pH de la solution.

B- Effet du pH de la solution de dépôt :

Rappelons tout d'abord que le pH du bain chimique est ajusté par l'addition de NH_3. Nous avons choisi de le faire varier entre 9 et 11 avec un pas de 0,4.

I- Analyse cristallographique :

I.1- Cas du substrat verre :

La figure II-9 représente les spectres de diffraction des rayons X des couches minces de Cu_2S déposées pendant 32,5 min sur un substrat de verre pour différentes valeurs du pH de la solution de dépôt variant entre 9,4 et 11.

Par ailleurs, on constate clairement que l'état cristallin des films minces déposés sur le substrat verre dépend fortement du pH de la solution de dépôt. En effet, pour pH=9,4 et pH=11, les couches minces de Cu_2S obtenues sont pratiquement amorphes. Pour une bonne cristallinité de la couche, l'intervalle de variation du pH est donc étroitement compris entre 9,8 et 10,6.

L'identification des spectres de diffraction avec les données fournies par les fiches ASTM, révèle que les couches minces de Cu_2S cristallisent selon la structure monoclinique. L'analyse des spectres de la figure II-9 montre que la meilleure cristallinité est obtenue pour les couches minces de Cu_2S déposée à pH= 10,2 dont la structure cristalline présente des pics correspondant au plan réticulaire (111), (221), (124), (552), (128) et d'orientation privilégiée (132). La taille moyenne des grains monocristallins, déterminée à partir de la formule de Scherrer pour le pic (132), est de l'ordre de 60 nm pour des couches minces de Cu_2S déposées pendant t_D=32,5 min à pH=10,2.

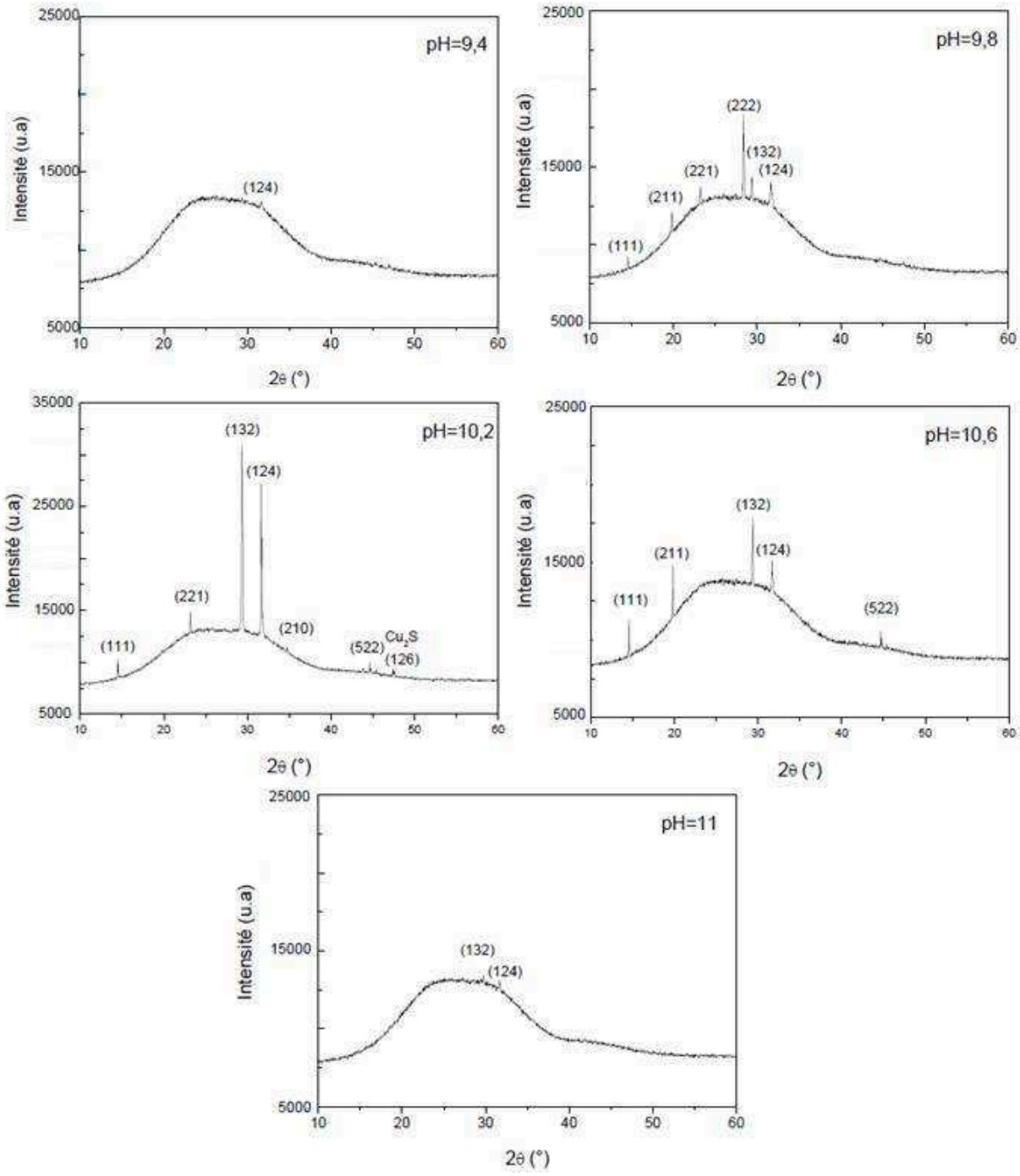


Figure II-9 Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de Cu_2S élaborées par CBD sur verre, T_D=40 °C et t_D=32,5 min pour différentes valeurs du pH de la solution de dépôt.

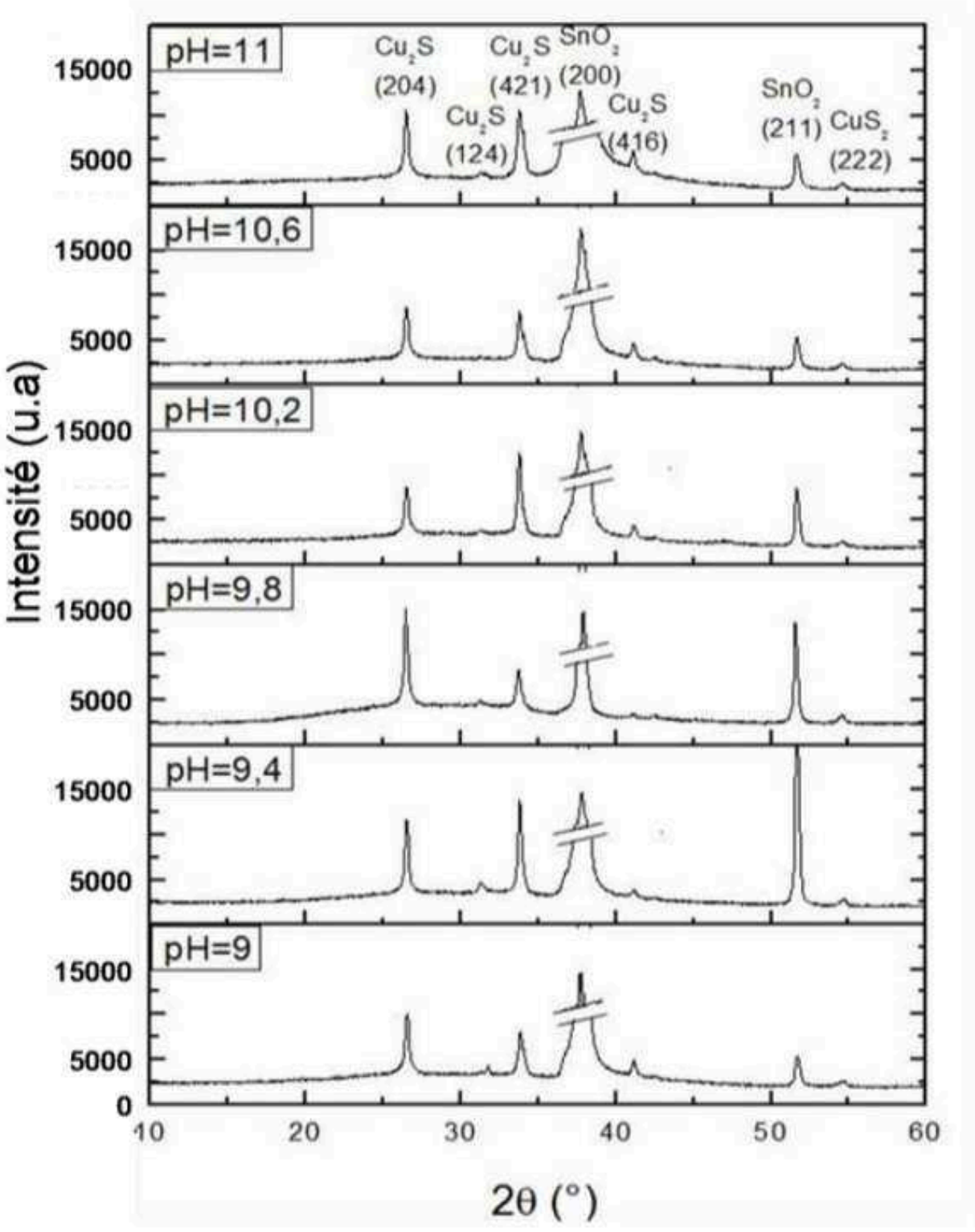


Figure II-10. Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de Cu_2S élaborées par CBD sur SnO_2/verre, T_D=40 °C et t_D=32,5 min pour différentes valeurs du pH de la solution de dépôt.

I.2- Cas du substrat SnO_2/verre :

Une étude de la structure cristalline a été faite pour des couches minces de Cu_2S déposées dans les mêmes conditions (t_D = 32,5 min, T_D = 40 °C, pH compris entre 9 et 11) sur le substrat SnO_2/verre. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure II-10.

Ces spectres montrent que toutes les couches minces de Cu_2S déposées sur SnO_2/verre sont mieux cristallisées que celles déposées sur verre. En effet, le SnO_2 présente lui-même une structure cristalline qui est donc favorable à l'initiation d'une croissance organisée et cristalline à sa surface.

On note que les couches minces de Cu_2S déposées par CBD sur le substrat SnO_2 avec un pH variant de 9 à 11 sont orientées préférentiellement suivant les directions (421) ou (204) cela dépend du pH de la solution de dépôt, avec une intensité maximale du pic (421) pour les couches minces élaborées pour t_D=32,5 min et pH =10,2 alors que pour les couches déposées à pH=9,8 l'orientation préférentielle est (204).

II- Analyse de la composition chimique en volume par (EDS) :

La figure II-11 représente les spectres EDS des couches minces de Cu_2S réalisés sur verre et sur SnO_2/verre à partir de solutions de dépôt dont le pH est égal à 10,2. Ces résultats sont significatifs de la série réalisée à pH variant entre 9 et 11.

On remarque de la figure II-11-a la présence des éléments Si, Ca, Cl, Al, Na, Mg, C et O, ces derniers étant probablement dus au substrat de verre. Les concentrations atomiques en Cu et en S des deux différentes couches que l'on peut en déduire sont reportées dans le tableau II-5.

Les rapports des pourcentages atomiques du Cu/S dépendent peu du type de substrat utilisé.

Ce rapport est voisin de la valeur 2, valeur correspondant au composé Cu_2S.

On constate aussi que la présence des éléments étrangers O et Al est plus petite lorsque les films sont déposés sur SnO_2/verre. Cette variation observée pourrait être due à la modification de pénétration de la poire d'analyse dans le substrat due à la modification de l'épaisseur totale du film.

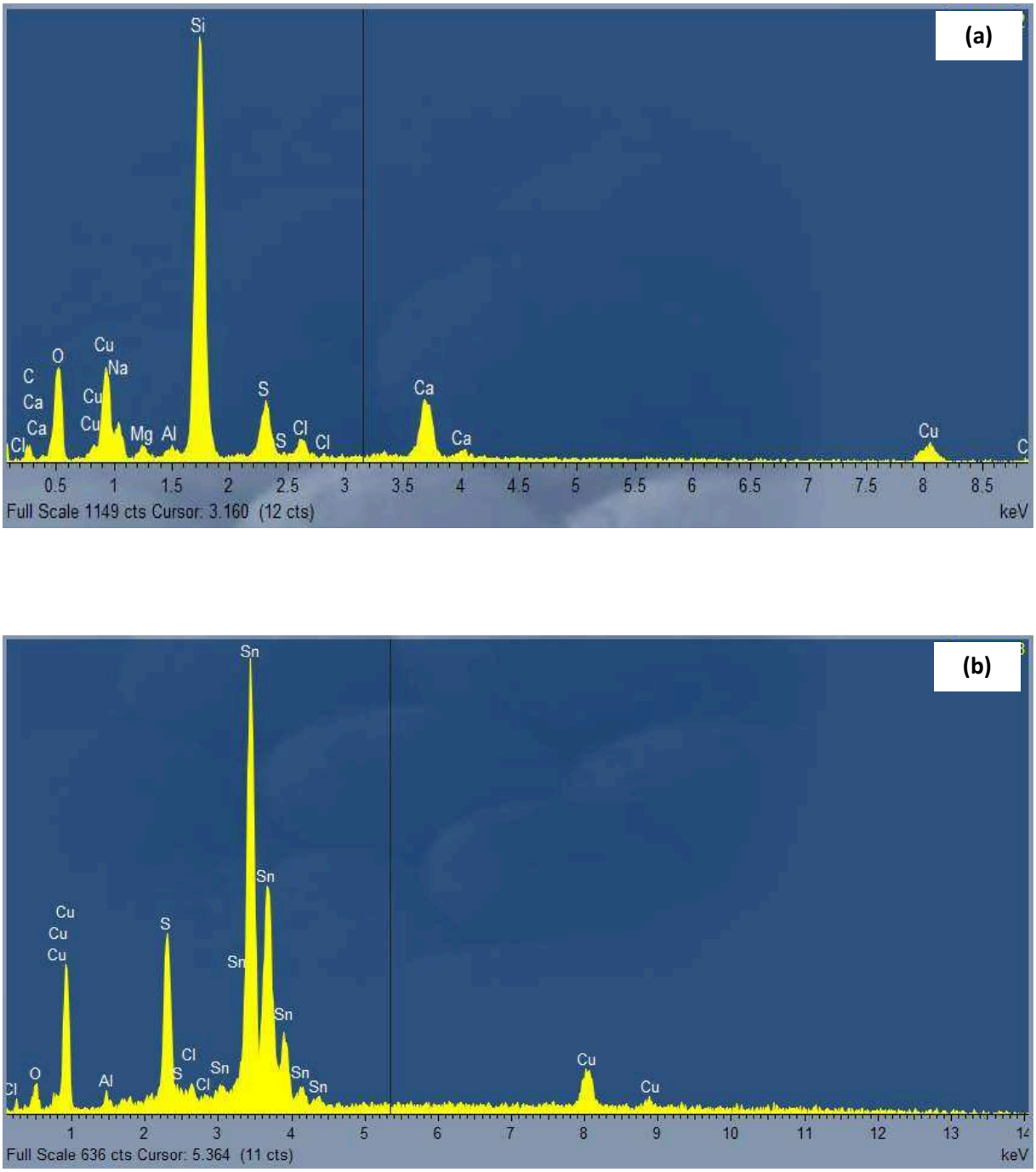


Figure II – 11. Microanalyse par rayons X (EDS) des couches minces de Cu_2S déposées pour pH=10,2 sur : (a) verre et (b) SnO_2/verre.

Tableau II - 5. Etude par EDS de la composition chimique de surface des films minces de Cu_2S élaborés sur verre et sur SnO_2/verre.

	Cu_2S/verre	**Cu_2S/SnO_2/verre**
S	67,20	67,82
Cu	32,80	32,18
Cu/S	2,05	2,11

III- Analyse de la composition chimique de surface des couches par spectroscopie d'électrons Auger :

Les spectres Auger des couches minces réalisées avec un pH de la solution variant de 9,4 à 11 par pas de 0,4 sont présentés sur la figure II–12.

Tableau II - 6. Résultats de l'analyse quantitative des spectres AES des couches minces de Cu_2S/SnO_2/verre pour différents pH. ([X]/[Y] rapport de concentration des éléments X et Y)

pH / **Ratio**	**9,4**	**9,8**	**10,2**	**10,6**	**11**
[Cu]/[S]	1,84	2,10	2,02	1,76	1,60
[Cl]/[S]	0,67	1,49	0,26	0,09	0,14
[C]/[S]	11,19	7,35	3,63	3,78	1,49
[O]/[S]	1,02	1,34	0,60	0,31	0,27

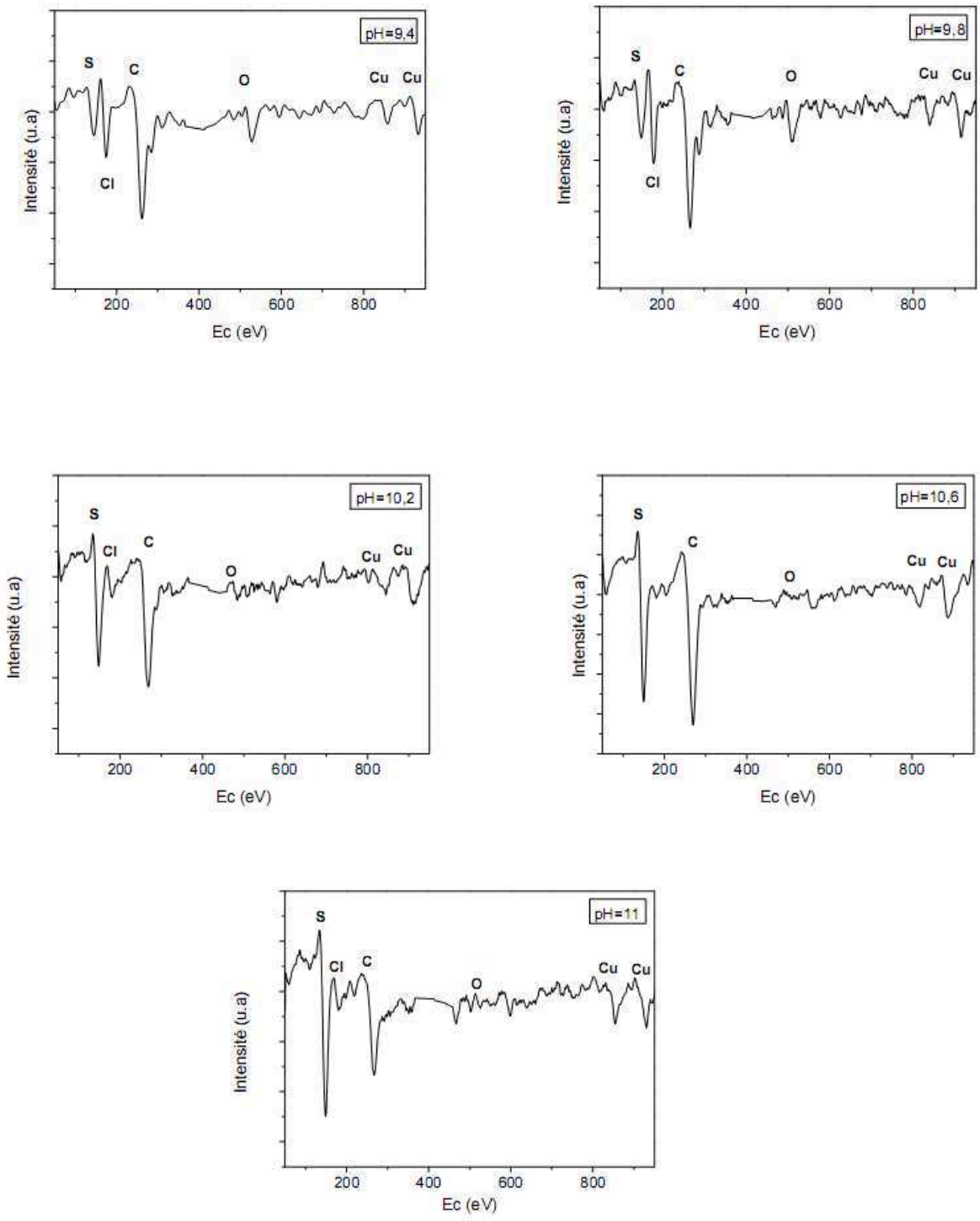


Figure II–12. Spectres Auger des couches minces de Cu_2S/SnO_2/verre pour différentes valeurs du pH.

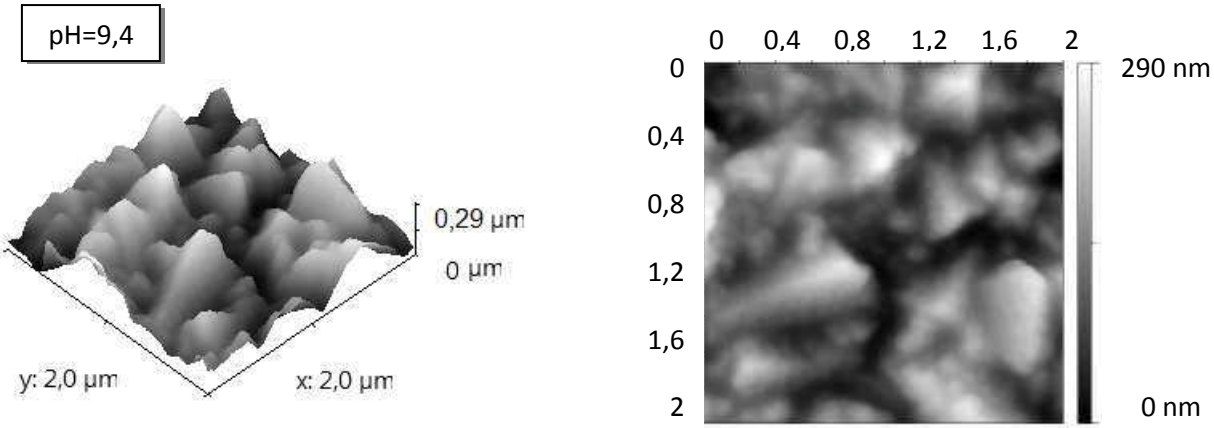
On constate la présence des éléments soufre et cuivre, de résidu inerte de chlore ainsi que des éléments indésirables carbone et oxygène, probablement adsorbés durant le passage à l'air.
Les résultats de l'analyse quantitative des spectres sont reportés sur le tableau II-6.

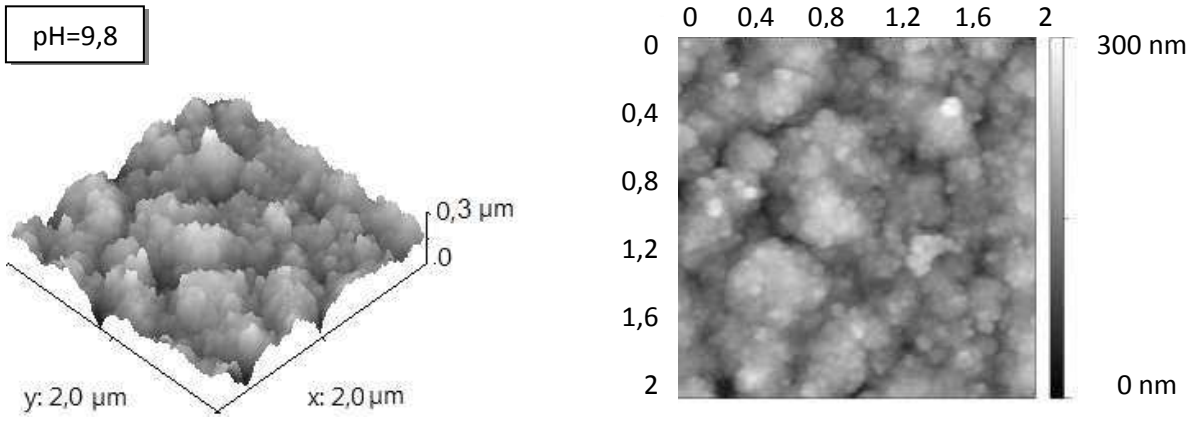
On remarque que la stœchiométrie en surface des éléments Cu et S ([Cu]/[S]) varie avec le pH de la solution dans la gamme explorée. Pour pH égal à 10,2, [Cu]/[S], est proche de la valeur théorique 2.

On note que le carbone est présent en relativement grande quantité. Sa concentration en surface dépend du pH de la solution de dépôt. Elle est minimale pour pH = 11. Elle passe par un maximum relatif pour pH = 9,4.

IV- Analyse morphologique :

IV.1- Analyse de la topographie de surface par AFM :





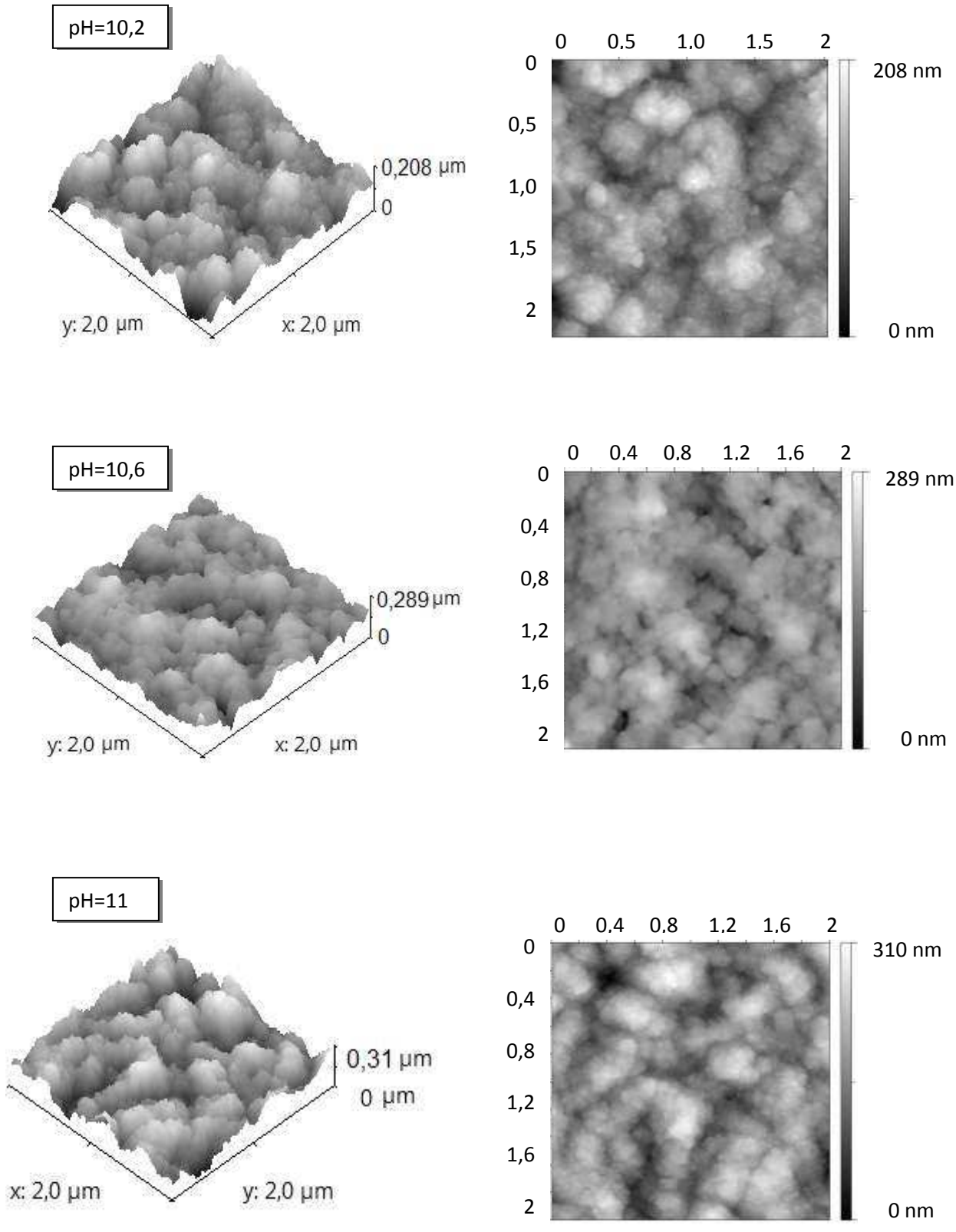


Figure II – 13. Topographies de surface en relief et en vue plane obtenues par AFM sur les couches minces de Cu_2S déposées sur verre par CBD pour différents pH de la solution de dépôt.

Les images de la topographie de surface en vue plane et en relief obtenues par AFM sur des couches minces de Cu_2S élaborées sur verre pour différents pH de la solution de dépôt sont présentées sur la figure II-13.

Pour toutes les couches, on remarque que la différence de hauteur entre les zones les plus sombres et les zones les plus claires est généralement comprise entre 200 et 300 nm ce qui indique que les surfaces sont assez rugueuses. Les surfaces de ces couches sont formées par des cristallites séparés par des dépressions, ceci pouvant être interprétées comme étant des zones cristallisées de Cu_2S séparées par des frontières ou« joints de grains », ce qui indique qu'à cette échelle les couches sont inhomogènes en épaisseur et en volume.

La surface des couches présente des structures de forme pyramidale, c'est clairement visible sur l'image obtenue sur l'échantillon déposé à pH = 9,4. Lorsque le pH de la solution de dépôt augmente de 9,4 à 10,2, les structures de surface sont de moindres tailles, les creux deviennent moins profonds. Puis pour pH=10,6 et pH=11, on note que la rugosité augmente.

Cette évolution est confirmée par les mesures de la rugosité RMS reportée sur la Figure II-14. Elle atteint son minimum pour pH=10,2 qui a déjà été remarquée comme une valeur optimale pour l'élaboration des couches minces de Cu_2S par CBD.

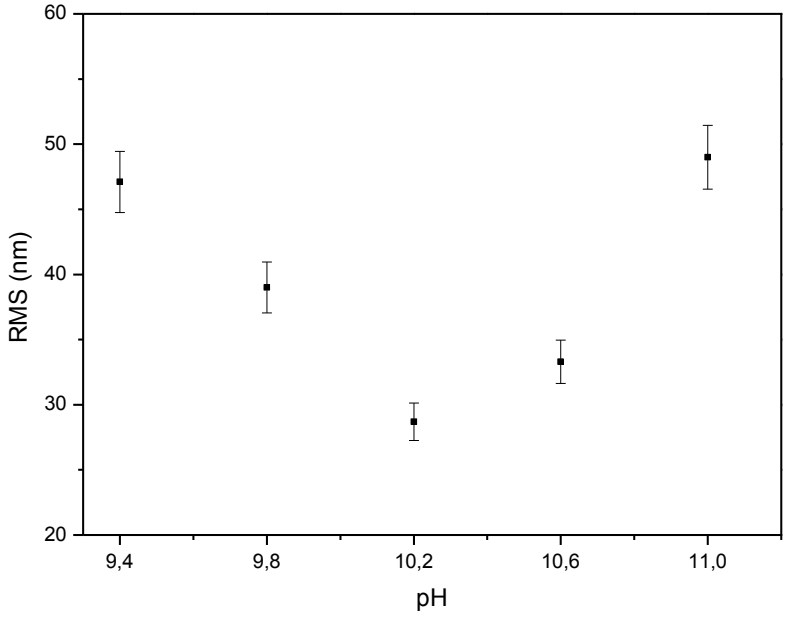


Figure II – 14. Variation de la rugosité RMS des films minces de Cu_2S déposés sur verre en fonction du pH de la solution de dépôt.

IV.2- Analyse de la topographie de surface par MEB :

L'étude par microscopie électronique à balayage est reportée sur les Figures II-15 & II-16 respectivement pour les surfaces de couches minces de Cu_2S déposées sur substrat verre à pH=10,2 et sur substrat de SnO_2/verre à pH=10,2 & 10,6 pendant 32,5 min.

Dans les deux cas, on note que la surface est formée d'amas polycristallins jointifs. Ces grains sont de tailles plus importantes dans le cas du dépôt sur SnO_2/verre, formant surtout une structure plus compacte. Sur la Figure II-15, on voit que la couche est criblée de trous, ceci étant peut-être dû à la préparation du substrat par attaque chimique à l'acide fluorhydrique. Les grains sont de petite dimension.

La figure II-16 montre que les grains sont plus gros que ceux sur substrat verre (de l'ordre de 160 nm pour pH=10,2 et 180 nm pour pH=10,6).

Ces observations sont en bon accord avec les spectres de diffraction de rayons X qui indiquaient l'existence d'une couche cristalline de meilleure qualité sur substrat SnO_2/verre que sur verre.

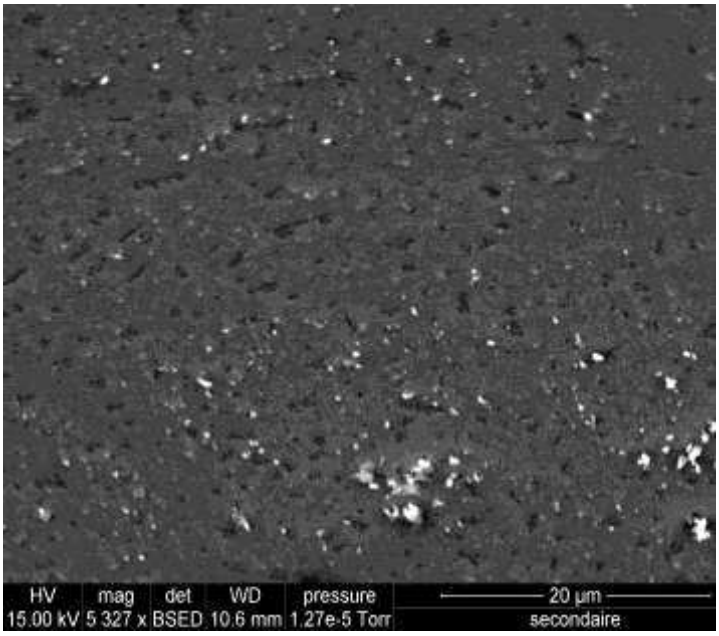


Figure II – 15. Micrographie de surface des couches minces de Cu_2S croissant par CBD sur le substrat de verre pour pH=10,2, t_D=32,5 min.

Une analyse par MEB, sur la tranche de l'échantillon, a été faite afin d'estimer l'épaisseur des couches déposées. Les micrographies sur la tranche des couches minces de Cu_2S élaborée sur verre et sur SnO_2/verre pour un pH égal à 10,2 et pendant le même temps de dépôt (32,5 min) sont représentées sur la Figure II-17. Dans les deux cas, les images montrent l'existence d'une couche relativement homogène et uniforme, non décollée du substrat. L'épaisseur de la

couche, est estimée à ***e*** =390 nm pour la couche mince déposée sur verre et ***e*** = 367 nm pour celle déposée sur SnO_2/verre.

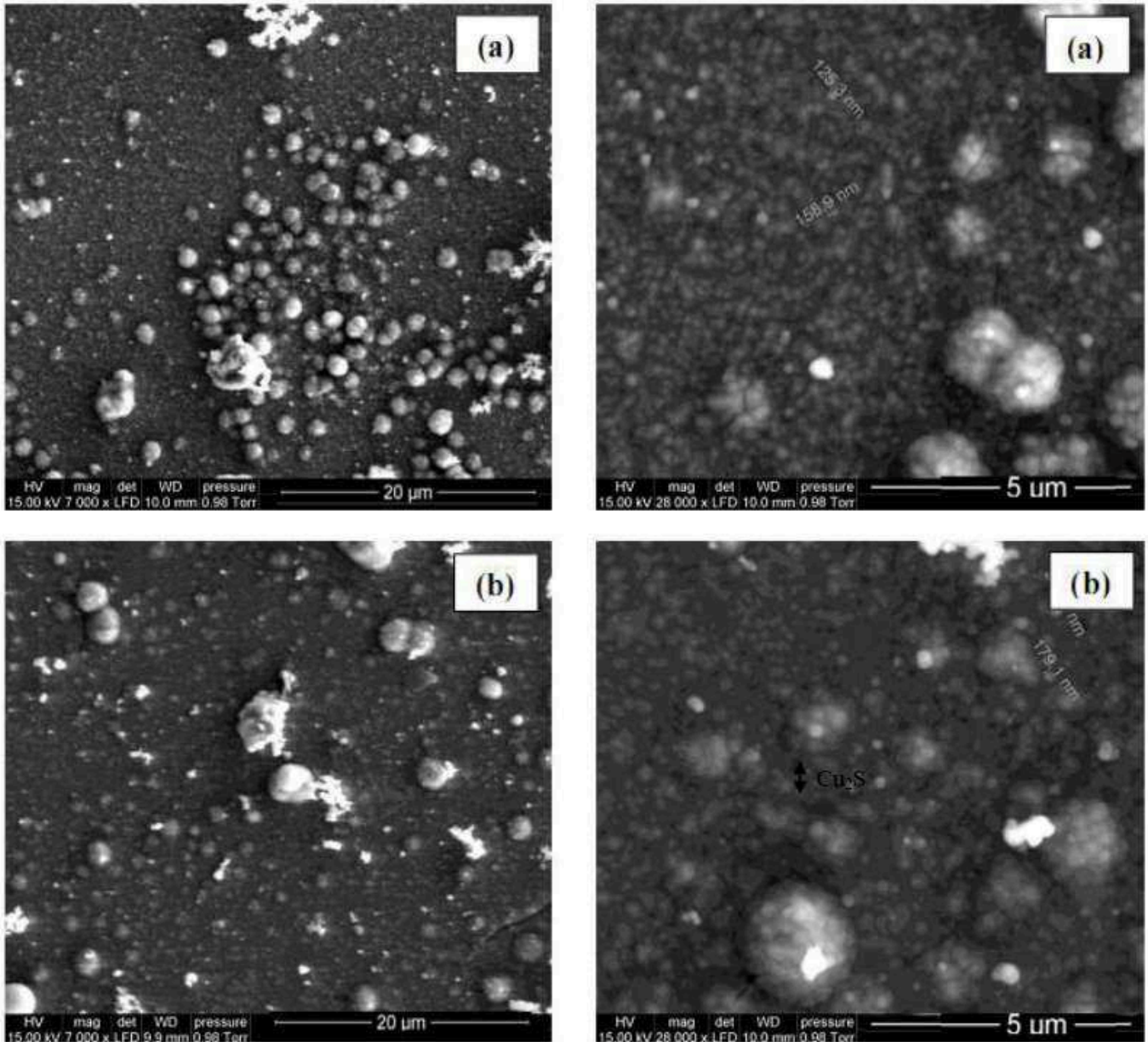


Figure II – 16. Micrographie de surface des couches minces de Cu_2S croissant par CBD sur le substrat de SnO_2/verre. (a): pH=10,2 ; (b) : pH=10,6.

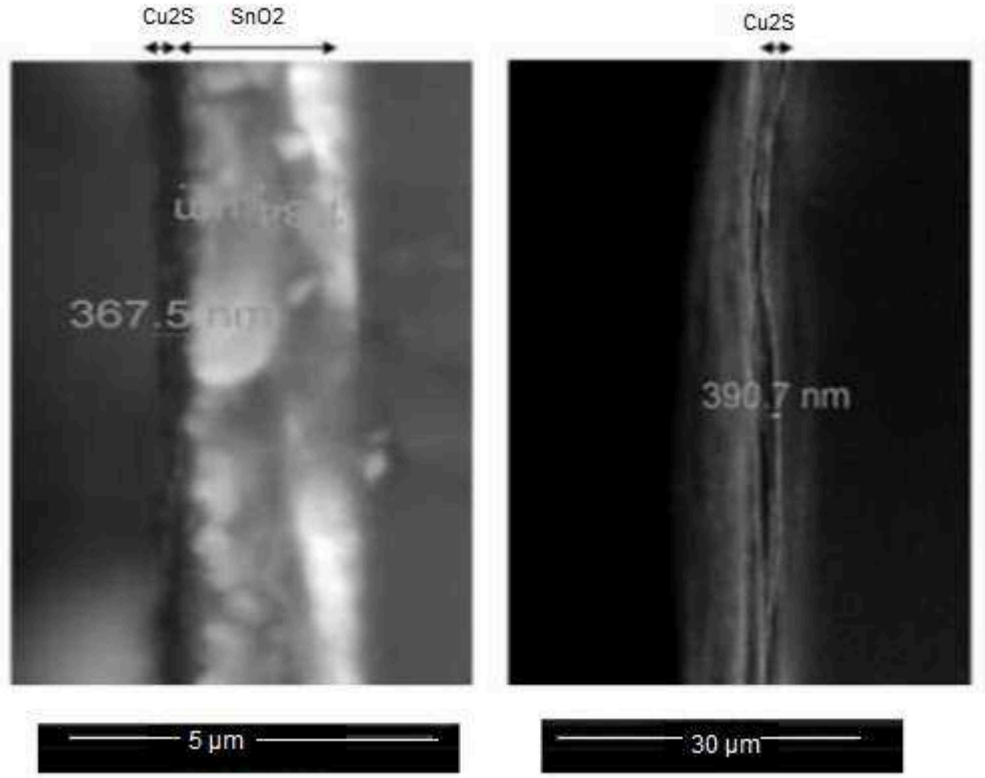


Figure II – 17. Micrographie MEB prise sur la tranche d'une couche mince de Cu_2S déposée sur substrat verre (à droite) et sur substrat SnO_2/verre (à gauche) ; pH = 10,2, et t_D = 32,5 min.

V- Détermination du potentiel de surface par la méthode de Kelvin :

Les mesures de potentiel ont été menées sur des couches minces de Cu_2S déposées sur SnO_2/verre, en modifiant le pH dans la gamme [9,4 -11].

Les résultats de l'étude sont reportés dans le tableau II-7. On remarque que le potentiel diminue régulièrement avec le pH de la solution, passant de +164 mV pour un pH de 9,4 à -20 mV pour un pH de 11. On ne constate pas d'effet de l'éclairement en lumière blanche sur le potentiel de surface.

Tableau II-7 : Variation du potentiel de la surface des films de Cu_2S élaborées sur SnO_2/verre dans les conditions suivantes : t_D = 32,5 min et T_D = 40 °C, en fonction du pH de la solution de dépôt.

pH de la solution	9,4	9,8	10,2	10,6	11
ΔΦ (mV)	+164	+150	+145	+45	-20

La cartographie des variations du potentiel de surface ΔΦ, pour une couche mince élaborée pendant 32,5 min à 40 °C sur le substrat SnO_2/verre, fait apparaître des contrastes de faibles amplitudes. On distingue une région claire et une région foncée, mais l'écart de potentiel entre ces régions extrêmes n'excède pas 60 mV à 80 mV. Ceci est constaté quelles que soient les conditions de pH explorées. La visualisation de ces faibles contrastes est une indication de l'homogénéité des couches minces déposées, à l'échelle d'observation qui est ici de l'ordre du millimètre. Des mesures effectuées en un point ont montré que la valeur de ΔΦ reste stable au cours du temps. Des mesures effectuées en un point ont montré que la valeur de ΔΦ reste stable au cours du temps.

VI- Propriétés optiques des couches minces de Cu_2S :

Comme précédemment, les couches sont éclairées en incidence normale et à la température ambiante, l'intervalle spectral s'étend de 350 nm à 1100 nm avec un substrat de verre pris comme référence.

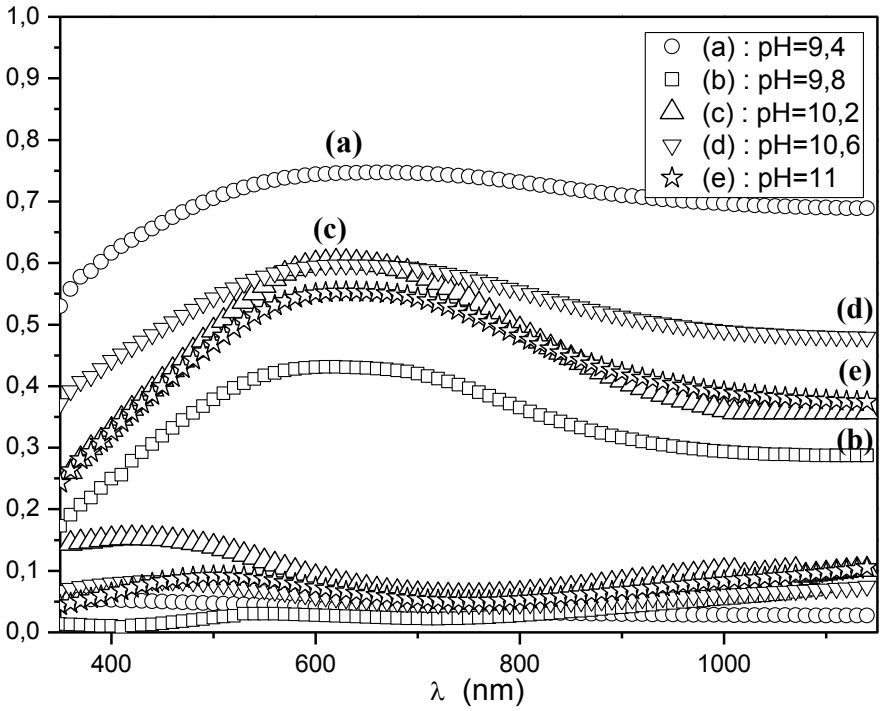


Figure II – 18. Spectres de transmission- réflexion des couches minces de Cu_2S déposées sur verre par CBD pour différents pH de la solution de dépôt. T_D = 40°C et t_D= 32,5 min.

Sur la figure II – 18, nous avons représenté les spectres de transmission et de réflexion des couches de Cu_2S élaborées pour différentes valeurs du pH de la solution de dépôt.

Les spectres T(λ) et R(λ) des films minces de Cu_2S varient respectivement dans les domaines [30-70] % et [3-15] %. On remarque que la transmission et la réflexion dépendent fortement de la valeur du pH de la solution. De plus, on constate l'absence des oscillations interférentielles dans le domaine de longueurs d'onde exploré, qui peut être liée à une variation significative de l'épaisseur des couches.

Les résultats des mesures de transmission et réflexion optique ont été utilisés afin de déterminer le gap optique Eg correspondant au seuil d'absorption des couches minces de Cu_2S. Sur la figure II-19 est tracée la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons incidents (hν) au voisinage du seuil d'absorption pour une couche de Cu_2S élaborée pendant 32,5 min et pour un pH de la solution de dépôt égal à 10,2.

L'obtention d'une partie linéaire confirme le fait que le gap optique est de nature directe.

Les valeurs des constantes optiques, indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k des couches minces de Cu_2S en fonction de (hυ), sont représentées sur la figure II-20. (k) et (n) sont données par :

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \qquad \text{II} - 2$$

avec α est le coefficient d'absorption calculé à partir des mesures de T (λ) et R (λ) des films minces en utilisant la relation :

$$\alpha = -\frac{1}{e} \ln\left(\frac{T}{(1-R)^2}\right) \qquad \text{II} - 3$$

Où e est l'épaisseur de la couche mince

Et

$$n = \frac{(1+R) + \sqrt{4R - (1-R)^2 k^2}}{(1-R)} \qquad \text{II} - 4$$

Nous remarquons que (n) et (k) varient respectivement dans les domaines [1,7-2,1] et [0,02-0,09]. La conductivité optique σ dépend de l'indice de réfraction (n) avec [2] :

$$\sigma = \frac{\alpha n c}{4\pi} \qquad \text{II} - 5$$

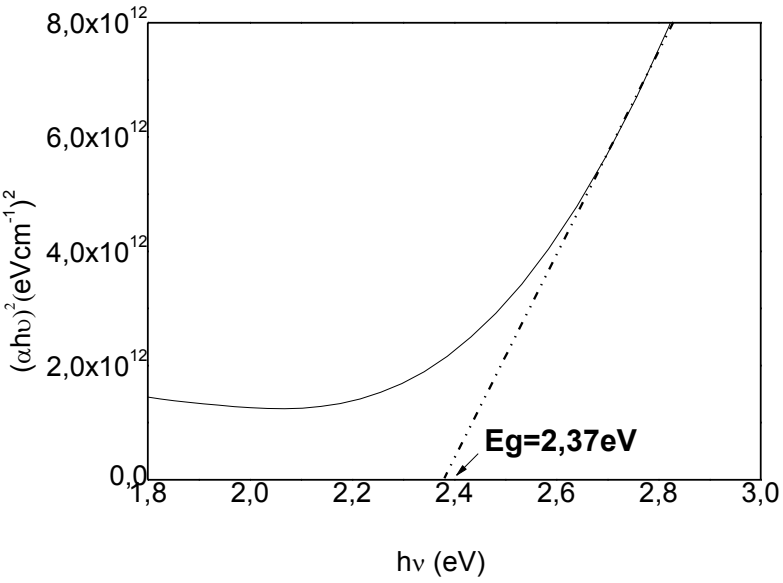


Figure II-19. Représentation graphique de la fonction $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour une couche mince de Cu_2S déposées par CBD pour t_D=32,5 min et pH=10,2.

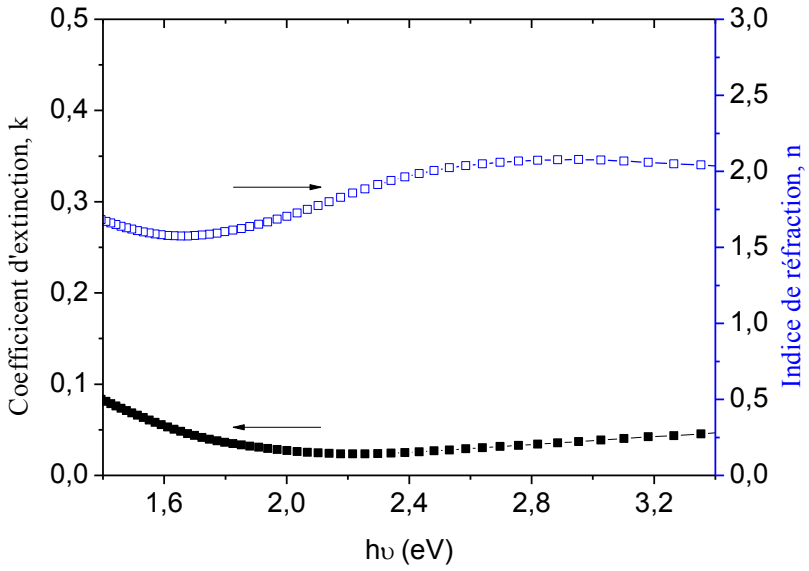


Figure II-20. Variation de l'indice de réfraction n (λ) et du coefficient d'extinction k (λ) des couches minces de Cu_2S déposées sur verre pour t_D=32,5 min et pH=10,2.

L'augmentation de σ observée sur la figure II-21 est due à la haute absorption des films minces de Cu_2S ce qui en accord avec ce qui est obsrvé précédemment [2].

.

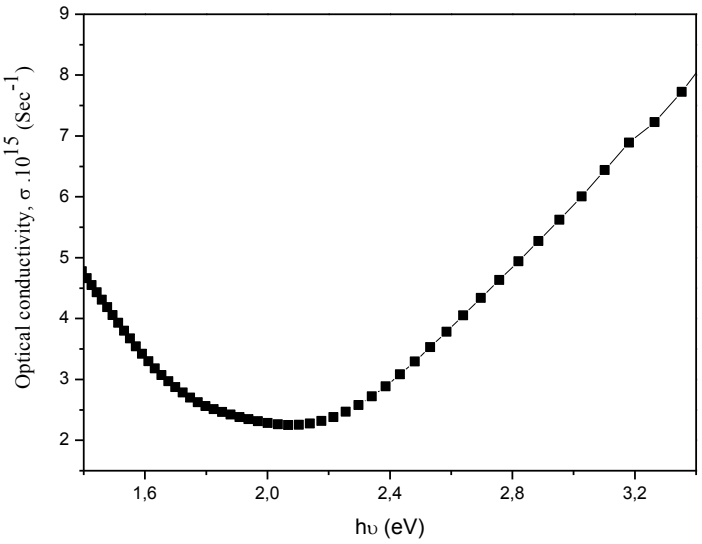


Figure II-21. Représentation graphique de la fonction σ = f(hν) des couches minces de Cu_2S déposées par CBD pour t_D=32,5 min et pH=10,2.

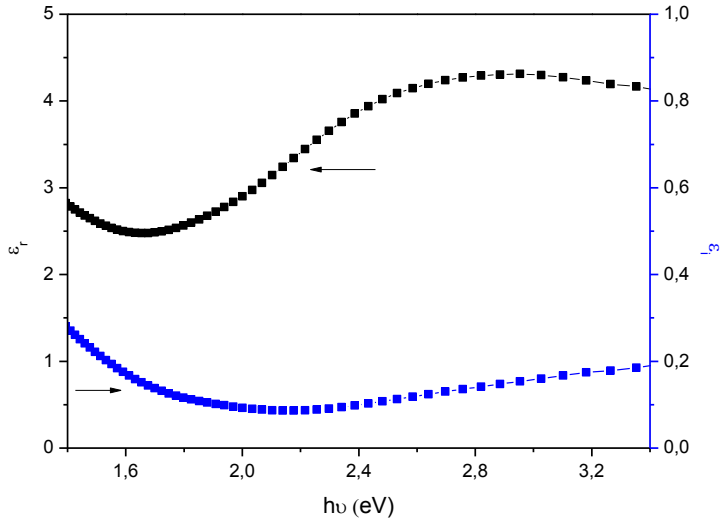


Figure II-22. Variation des parties réelle (ε_r) et imaginaire (ε_i) de la constante diéléctrique (ε) en fonction de (hυ) de Cu_2S déposé par CBD pour t_D=32,5 min et pH=10,2.

Les parties, réelle (ε_r) et imaginaire (ε_i), de la constante diéléctrique sont déterminées à partir de la relation [4] :

$$\varepsilon=\varepsilon_r+i\varepsilon_i=(n+ik)^2 \qquad \text{II - 6}$$

avec : $\varepsilon_r=n^2-k^2$

et $\varepsilon_i=2nk$

La figure II-22 montre la variation de (ε_r) et (ε_i) en fonction de ($h\upsilon$). Comme (ε_i) représente l'absorbance liée aux radiations crée par les porteurs libres de charges, on constate que les porteurs libres de charges ont une faible contribution à l'absorption.

C- Effet du dépôt successif de plusieurs couches :

Dans cette partie, nous allons étudier des couches minces de Cu_2S déposées par CBD successivement, en renouvelant le bain chimique et en séchant l'échantillon régulièrement après chaque dépôt.

Nous appliquons les conditions de croissance étudiées ci-dessus qui ont permis d'obtenir la meilleure cristallisation, soient pH=10,2 pour t_D=32,5 min ou pH=10,6 pour t_D=35 min.

Nous évaluerons l'effet de la croissance de ces systèmes multicouches de Cu_2S déposées sur différents substrats : verre et SnO_2/verre.

I- Analyse cristallographique :

I.1- Cas du substrat verre :

Sur la figure II.24 sont comparés les spectres de diffraction des rayons X des couches minces de Cu_2S simple (un seul dépôt, a) et composée de 2 dépôts successifs (b), obtenue sur verre pour t_D=35 min et pH=10,6.

Nous notons simplement que ces couches sont bien cristallisées orientées préférentiellement suivant le plan (124).

A partir du troisième dépôt, le film mince de Cu_2S se détache de la surface et on assiste au phénomène de décomposition de la couche mince en ses ingrédients primitifs. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que la force de gravitation due à la masse m déposée, l'emporte sur les forces de cohésion et d'adhérence entre la couche et le substrat de verre. Ce même phénomène est observé pour les couches de Cu_2S déposées pour t_D=32,5 min et pH=10,2.

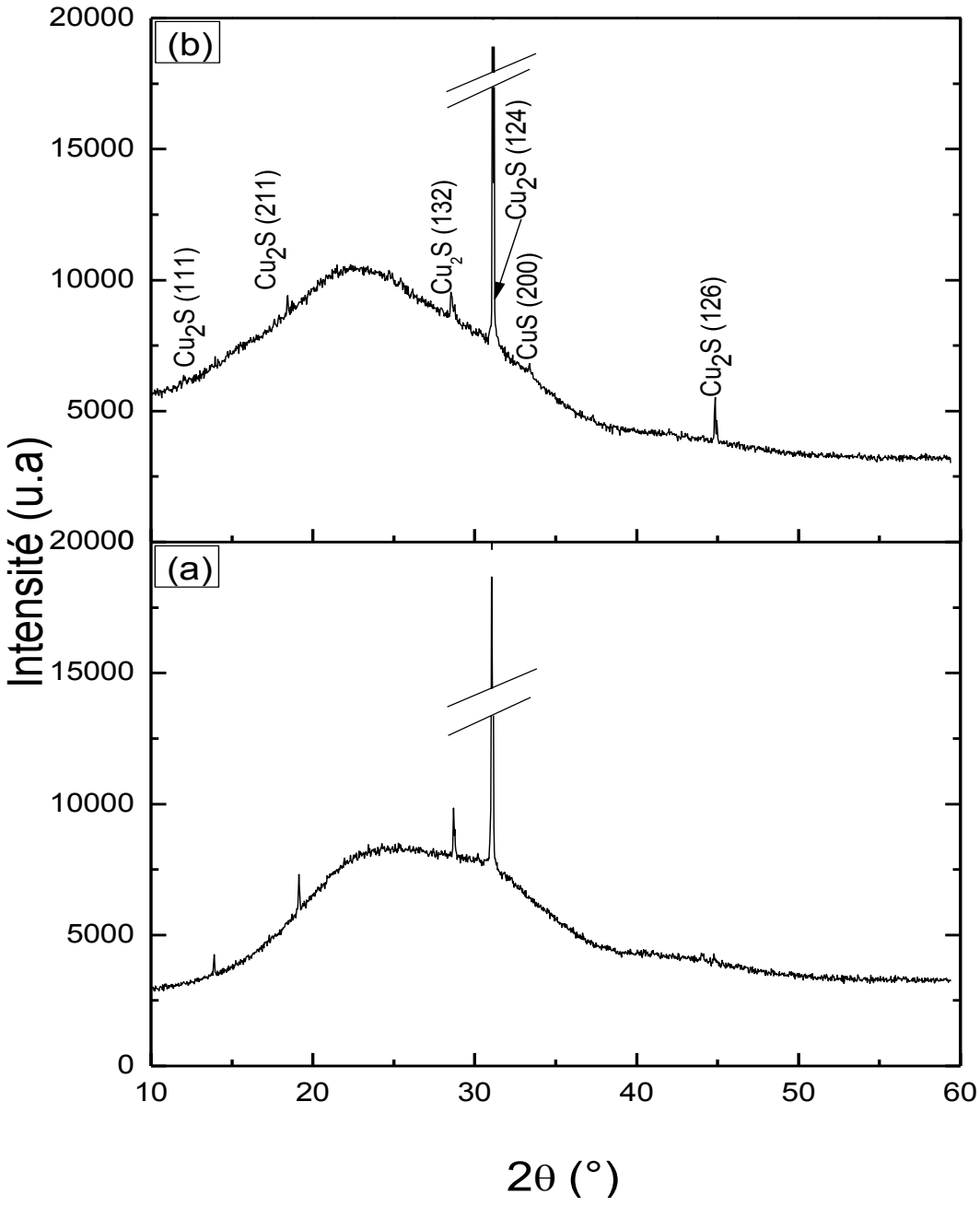


Figure II-24. Spectres de diffraction des rayons X de couches minces de Cu_2S élaborées par CBD sur verre, t_D=35 min et pH=10,6 formée (a) : d'un seul dépôt, (b) : de deux dépôts successifs.

I.2- Cas du substrat SnO_2/verre :

La figure II-25 montre les spectres de diffraction des rayons X de Cu_2S relatifs à la croissance d'une couche mince de Cu_2S élaborée par CBD sur SnO_2/verre pour t_D=35 min et pH=10,6, après un à cinq dépôts successifs. On constate clairement la présence des pics associés aux matériaux cristallins Cu_2S, SnO_2 et à la phase secondaire CuS_2. On note une diminution nette de la cristallinité au-delà de 3 dépôts successifs.

Lorsqu'on réalise des dépôts semblables à t_D=32,5 min et pH=10,2 (figure II-26), on constate clairement que la cristallinité disparaît au-delà de 4 dépôts consécutifs.

Le substrat de SnO_2/verre favorise donc la croissance en systèmes multicouches par rapport au substrat de verre. La couche mince de Cu_2S se détache à partir du sixième dépôt seulement.

On remarque que le substrat de SnO_2/verre favorise la croissance en systèmes multicouches par rapport au dépôt sur substrat de verre vu que la couche mince de Cu_2S se détache à partir du sixième dépôt.

On constate la présence des pics associés aux matériaux cristallins Cu_2S, SnO_2 et à la phase secondaire CuS_2.

II- Analyse de la composition chimique en volume par (EDS) :

L'étude de la composition chimique en volume est réalisée sur une couche mince de Cu_2S formée par cinq dépôts identiques (t_D=35 min, pH=10,6) sur SnO_2/verre.

Le rapport de concentration atomique (Cu/S) est égal à 2,06, valeur très proche de la stœchiométrie. On remarque la présence de l'étain et de l'oxygène qui sont associés au composé SnO_2. On constate aussi la présence des éléments Si, Ca, Na, Mg qui sont des éléments du substrat de verre et la présence du Cl provenant des précurseurs de la solution de dépôt.

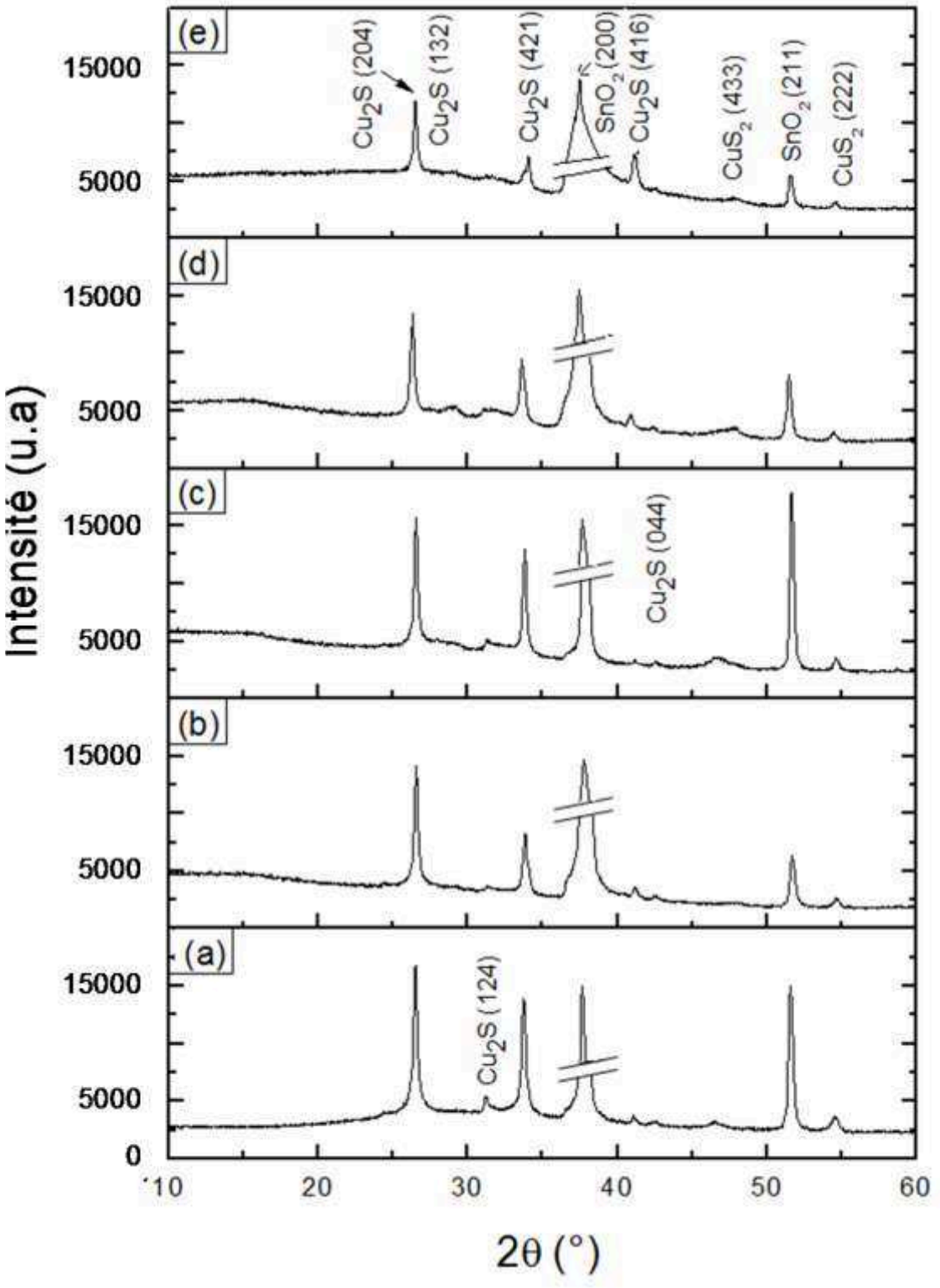


Figure II-25. Spectres de diffraction des rayons X d'une couche mince de Cu_2S élaborée par CBD sur SnO_2/verre, t_D=35 min et pH=10,6 formée (a) : d'une couche, (b) : de deux couches, (c) : de trois couches, (d) : de quatre couches, (e) : de cinq couches.

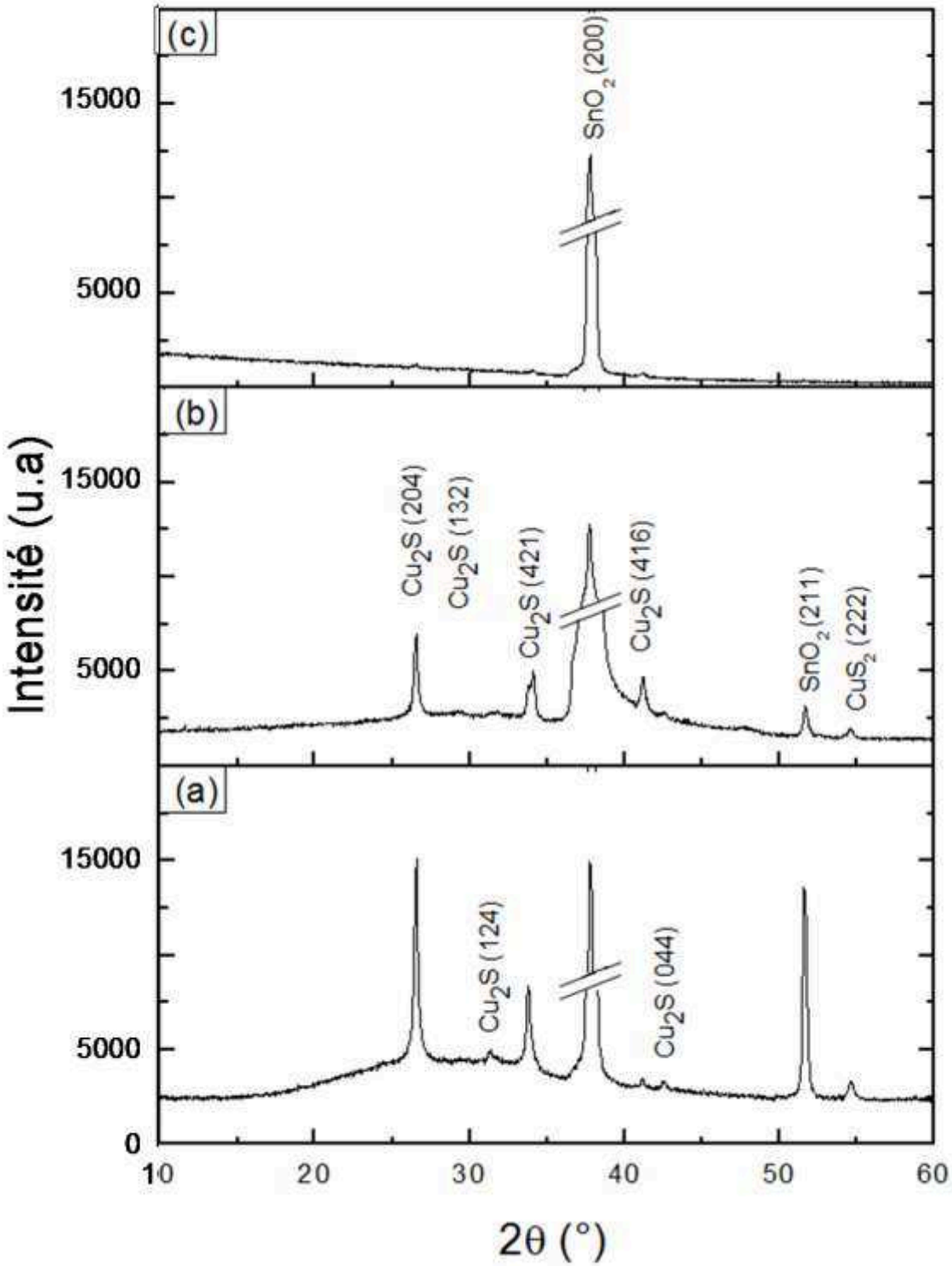


Figure II-26. Spectres de diffraction des rayons X d'une couche mince de Cu_2S élaborée par CBD sur SnO_2/verre, t_D=32,5 min et pH=10,2 formée (a) : d'une couche, (b) : de quatre couches, (c) : de cinq couches.

III- Analyse morphologique :

III.1- Analyse de la topographie de surface par AFM :

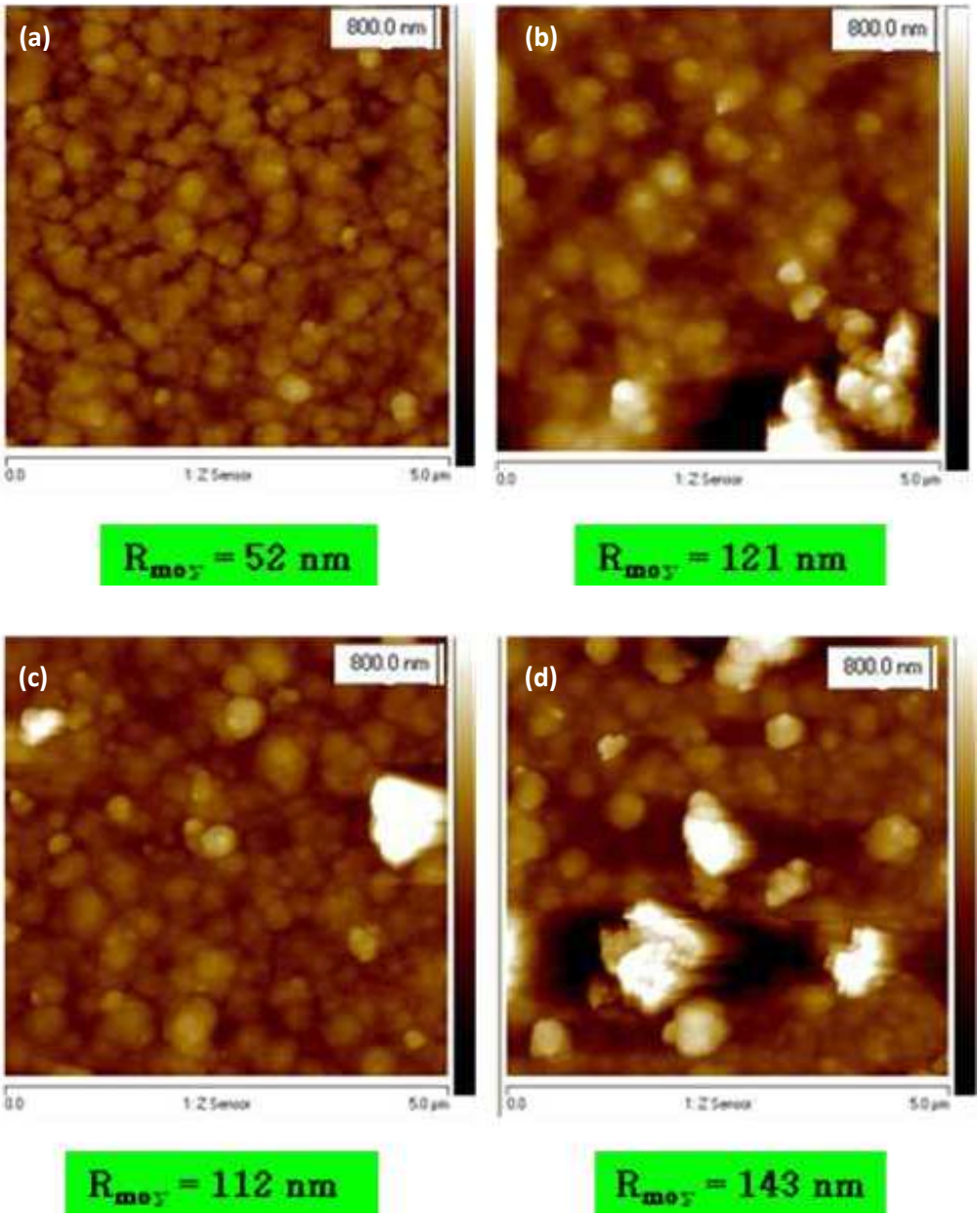


Figure II – 27. Topographies de surface en vue plane obtenues par AFM sur des couches minces de Cu_2S déposées sur SnO_2/verre avec t_D=35 min et pH=10,6 : (a) : 2 couches, (b) : 3 couches, (c) : 4 couches, (d) : 5 couches.

La figure II – 27 présente la topographie de surface obtenue sur une couche mince de Cu_2S après 2 à 5 dépôts sur SnO_2/verre, à t_D=35 min et pH=10,6. Ces images révèlent que lorsque le nombre de dépôts augmente, les structures de surface sont moins uniformes et ont une forme moins régulière. Cette évolution est quantifiée par les mesures de rugosité RMS : elle passe de 52 nm pour deux dépôts à 143 nm pour cinq dépôts.

III.2- Analyse de la topographie de surface par MEB :

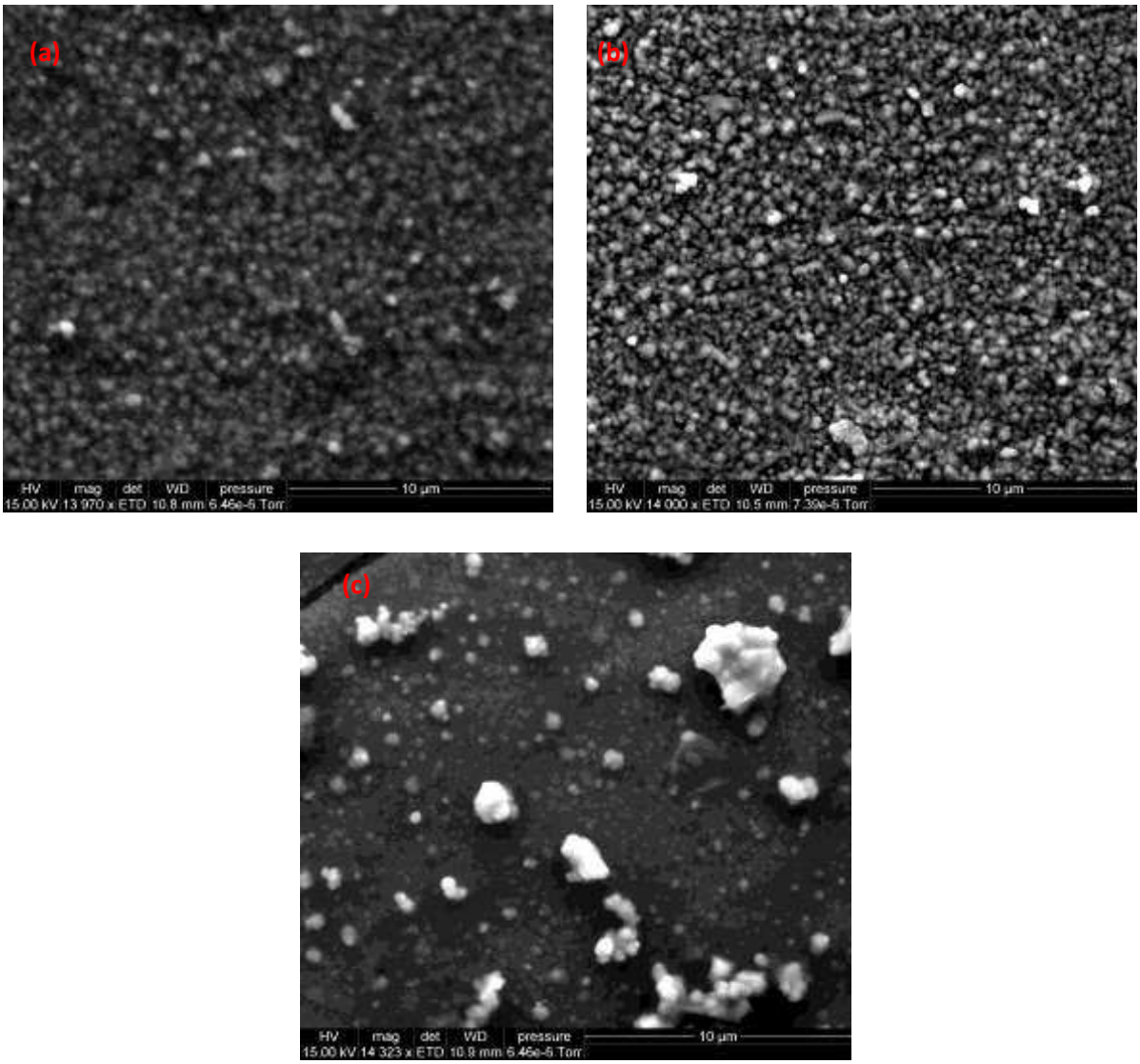


Figure II – 28. Images MEB de surface des couches minces de Cu_2S déposées par CBD sur le substrat de SnO_2/verre pour pH=10,2, t_D=32,5 min : (a) : 2 dépôts, (b) : 3 dépôts, (c) : 5 dépôts.

L'étude par microscopie électronique à balayage, montre sur la figure II-28 la surface des couches minces de Cu_2S sur substrat de SnO_2/verre pour pH=10,2 et t_D=32,5 min déposées en multicouches. Les couches obtenues montrent des textures différentes. Il est clair que ces couches présentent des particules riches en cuivre (résultats confirmés par microanalyse chimique) qui se répartissent à la surface au fur et à mesure que le nombre de couches de Cu_2S déposées augmentent.

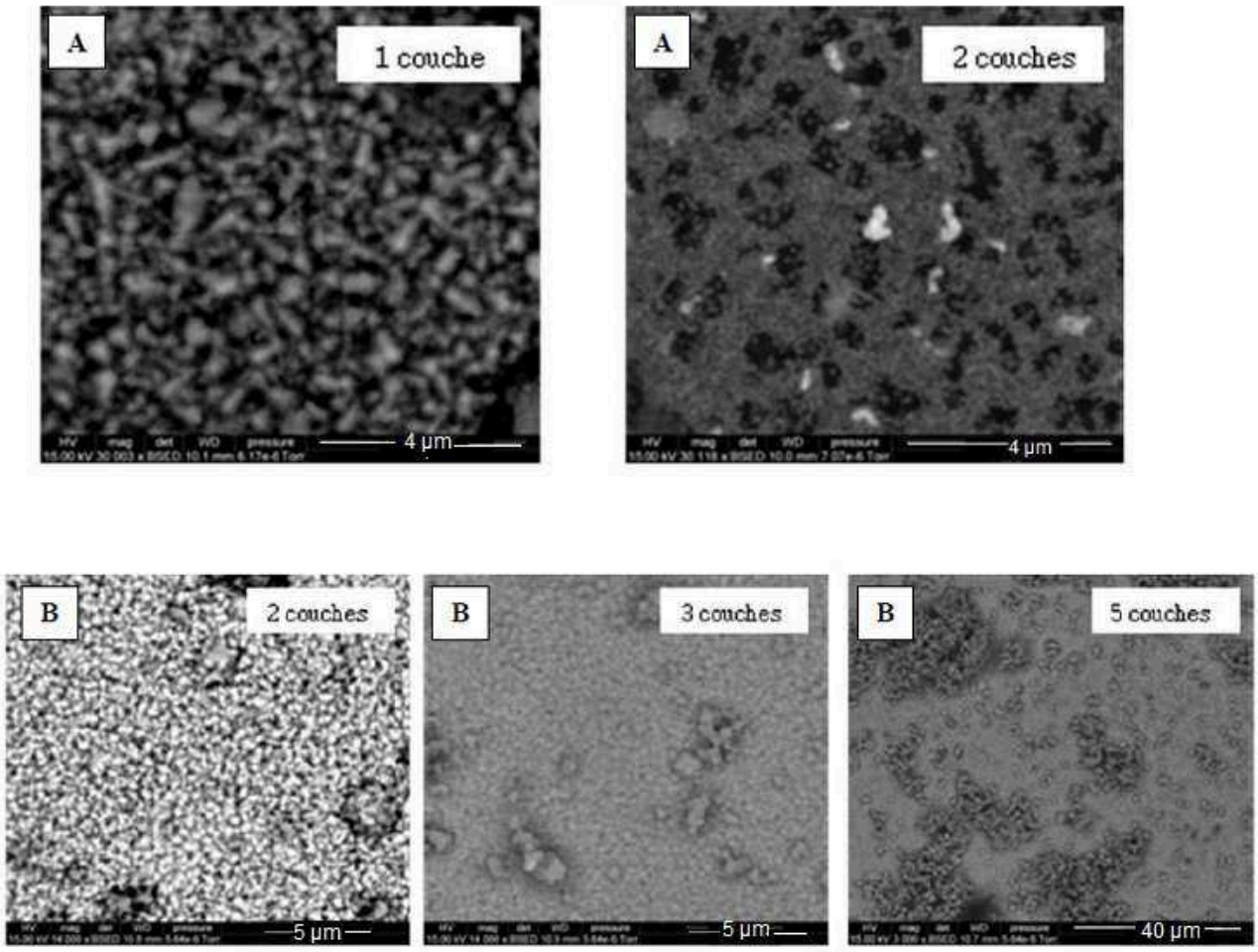


Figure II – 29. Micrographie de surface des couches minces de Cu_2S croissant par CBD pour pH=10,6 ; t_D=35 min sur le substrat de : (A) : verre, (B) : SnO_2/verre.

La figure II-29 montre la surface des couches minces de Cu_2S obtenues sur substrats de verre (figure II-29-A) et SnO_2/verre (figure II-29-B) pour pH=10,6 et t_D=35 min après plusieurs dépôts. Ces résultats révèlent que la rugosité à la surface du matériau Cu_2S/SnO_2/verre croît avec le nombre de dépôts. Ces observations sont en accord avec celles faites lors de l'analyse morphologique par AFM (figure II-27). Ce résultat révèle que la rugosité à la surface du matériau Cu_2S/SnO_2/verre croît avec le nombre de dépôts. Pour les couches de Cu_2S déposées sur verre, on assiste à un phénomène de décomposition de la couche à partir du 3ème dépôt, ce même phénomène est observé pour les couches déposées pendant 32,5 min avec pH=10,2.

Des micrographies sur la tranche des multicouches de Cu_2S élaborées sur SnO_2/verre pour t_D=35 min et pH=10,6 sont représentées sur la figure II-30. Les épaisseurs des multicouches sont évaluées à partir de ces figures et sont reportées sur le graphe figurant sur la figure II-30.

On constate que, jusqu'à cinq dépôts, les couches croient de manière uniforme et homogène et restent bien adhérentes à leur substrat. L'épaisseur (e) augmente avec le nombre dépôt sans

limite apparente. Elle passe de 100 nm pour un seul dépôt à 418 pour 3 dépôts et atteint 608nm pour 5 dépôts. Pourtant, au-delà du cinquième dépôt, on assiste au phénomène de décollement de la couche.

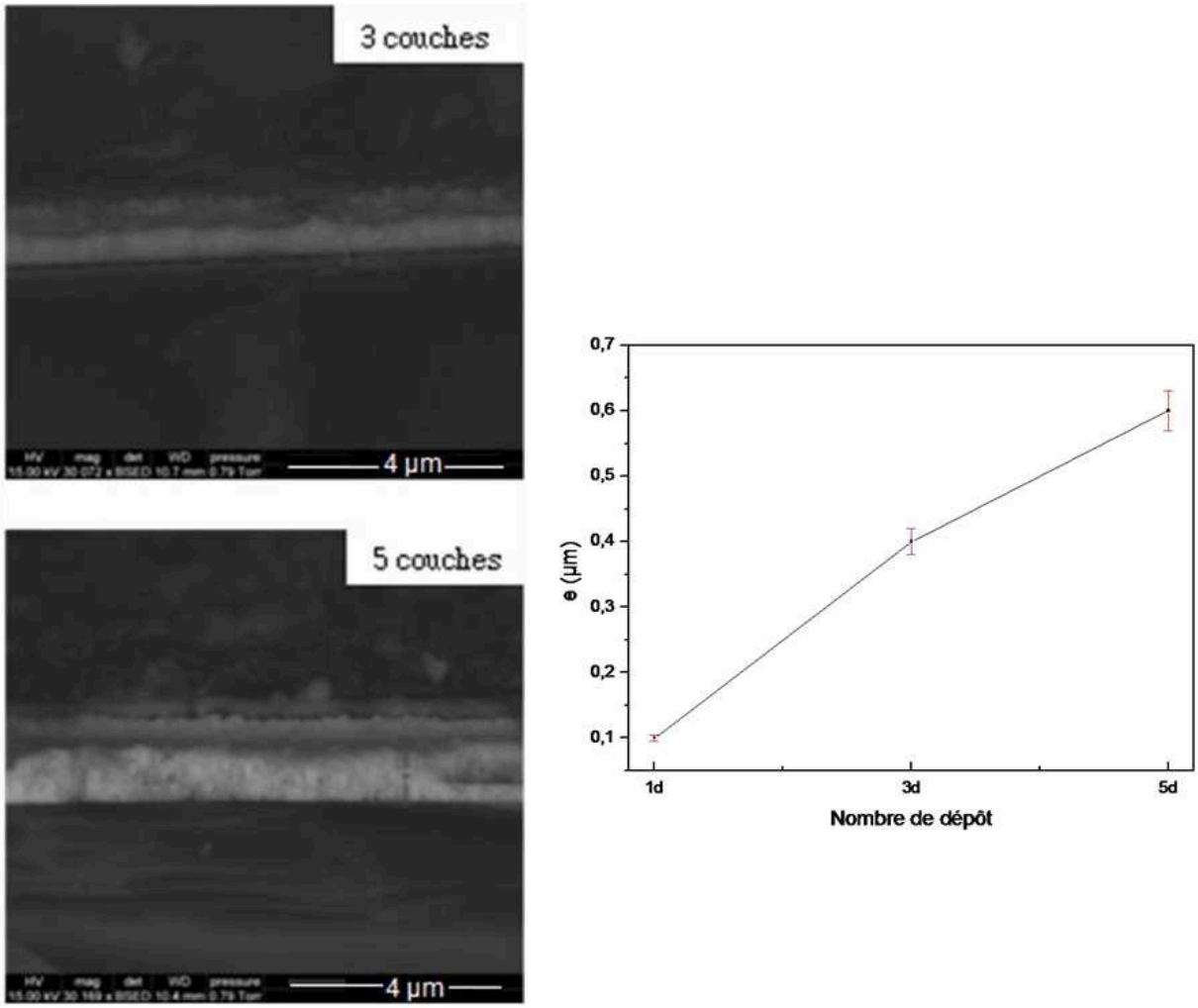


Figure II – 30. Micrographie MEB prise sur la tranche des couches minces de Cu_2S sur substrat SnO_2/verre (à gauche) et évaluation de l'épaisseur des couches en fonction du nombre de dépôts (à droite) ; pH = 10,6 et t_D = 35 min.

IV- Propriétés optiques des multicouches de Cu_2S :

Sur la figure II-31 sont reportés les spectres de transmission T(λ) des multicouches minces de Cu_2S déposées sur SnO_2/verre pour pH=10,6, t_D=35 min et ce pour des longueurs d'ondes contenues dans le domaine spectral : [350-1000] nm.

On constate que la transmission optique T(λ) varie considérablement avec le nombre de dépôts. Cette diminution de la transmission peut être due à l'augmentation de l'épaisseur de la couche, telle que nous l'avons constaté précédemment, ainsi qu'à une meilleure qualité cristalline du matériau.

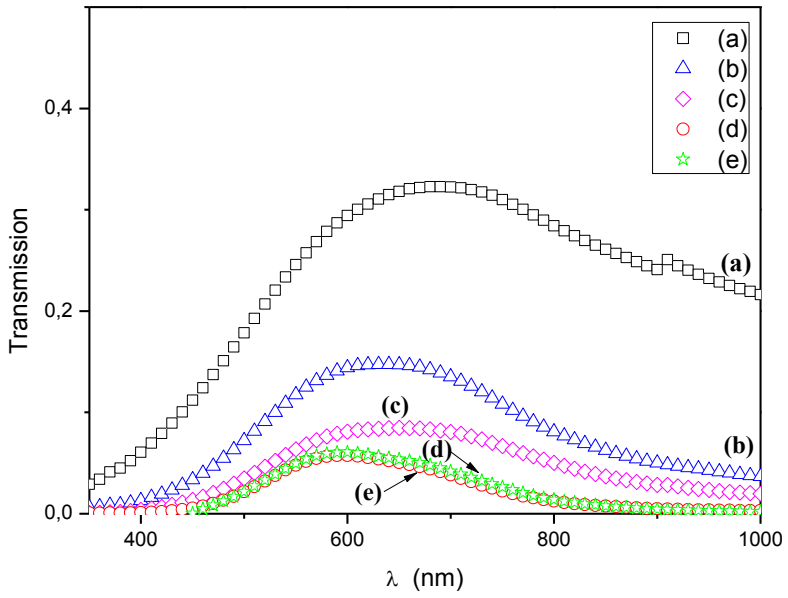


Figure II – 31. Spectres de transmission des couches minces de Cu_2S déposées sur SnO_2/verre par CBD pour pH=10,6, t_D=35 min formées de : (a) : 1 dépôt, (b) : 2 dépôts (c) : 3 dépôts, (d) : 4 dépôts, (e) : 5 dépôts.

D- Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons élaboré avec succès le matériau binaire Cu_2S sur différents types de substrats (Cu_2S/verre et Cu_2S/SnO_2/verre) et nous avons optimisé les paramètres de croissance de ces couches que sont le temps de dépôt et le pH de la solution.

L'analyse structurale par diffraction des rayons X de ces différentes couches minces a révélé que ce matériau cristallise dans la structure monoclinique et qu'une meilleure cristallinité du matériau Cu_2S est obtenue lorsque cette couche mince est élaborée pendant 32,5 et 35 min. Les analyses morphologique et optique, celles de la composition chimique en surface et en volume ainsi que celle du potentiel de surface sont en bon accord avec cette analyse structurale.

Dans l'intervalle du pH de la solution compris entre 9 et 11, l'analyse par diffraction des rayons X a montré que la structure cristalline du composé Cu_2S est optimale lorsque le pH de

la solution de dépôt est égal à 10,2 pour t_D=32,5 min et 10,6 pour t_D=35 min. Ce résultat est confirmé par les caractérisations morphologique, chimique et optique.

L'effet de plusieurs dépôts successifs de Cu_2S sur verre et sur SnO_2/verre, pour les paramètres optimaux soient pour t_D=32,5 min à pH=10,2 et pour t_D=35 min à pH=10,6 a été explorée.

Pour les couches de Cu_2S déposées sur verre, la couche se détache à partir du 3ème dépôt.

Pour les couches sur SnO_2/verre, l'épaisseur augmente quasi-linéairement avec le nombre de dépôts, la destruction de la couche ne commençant qu'à partir du 6ème dépôt.

Dans le chapitre suivant nous allons chercher à élaborer des couches de $CuInS_2$ en utilisant les résultats du présent chapitre, ainsi que par d'autres méthodes.

Références bibliographiques

[1] H. T. Grahn, Introduction to Semiconductor Physics, World Scientific Publishing, Singapore, 1999.

[2] H. M. Pathan, J. D. Desai, C. D. Lokhande, Applied Surface Science 202 (2002) 47-56.

[3] I. Grozdanov, M. Najdoski, J. Solid State Chem. 114 (1995) 469.

[4] S. Lindroos, A. Arnold, M. Leskela, Applied Surface Science 158 (2000) 75-80.

Chapitre III

Fabrication de couches minces de $CuInS_2$ par voies chimiques aqueuses et caractérisations physiques

Chapitre III

Fabrication de couches minces de $CuInS_2$ par voies chimiques aqueuses et caractérisations physiques

A - Méthode CBD : Elaboration du In_2S_3, puis de multicouches Cu_2S / In_2S_3 pour l'élaboration du ternaire $CuInS_2$:

Le dépôt et l'optimisation des paramètres d'élaboration du binaire Cu_2S par la méthode CBD ont été bien détaillés dans le chapitre 1. Dans cette partie, on explorera la piste de l'utilisation du matériau Cu_2S en vue de l'élaboration du ternaire $CuInS_2$ par la technique de CBD. Vu que les réactions chimiques et les équations des réactions sont trop complexes pour une préparation directe par CBD du composé $CuInS_2$, on a pensé à introduire de l'indium dans le binaire Cu_2S en déposant le composé In_2S_3 par CBD, procédé dont nous avons déjà l'expérience dans notre Laboratoire [1, 7, 8].

I- Le binaire In_2S_3:

I.1- Elaboration :

Les paramètres de dépôt sont fixés aux valeurs optimales de [1, 7, 8], c'est-à-dire la température de dépôt T_D = 70 °C, le pH de la solution de dépôt pH = 2, le temps de dépôt t_D=47 min, ainsi que les concentrations [$InCl_3$] = 0,025 M, et thioacétamide [TA] = 0,10 M. Nous présentons ici une étude de la structure cristalline et de la morphologie des couches minces de In_2S_3 réalisées en plusieurs dépôts successifs sur SnO_2/verre.

I.2- Etude cristallographique :

La caractérisation structurale par diffraction des rayons X (Figure III-1) montre que les couches minces de sulfure d'indium obtenues sont bien cristallisées. On identifie la phase principale β-In_2S_3 caractérisée par les pics correspondant aux orientations (551), (610) et (440). On remarque également la présence de In_6S_7, phase indésirable, caractérisée par le pic

correspondant à l'orientation (214). Dans le cas de la couche mince obtenue avec 2 dépôts consécutifs, l'orientation préférentielle (551) est bien marquée, avec un pic plus fin et plus intense que pour tous ceux obtenus dans le cas de la croissance avec un ou trois dépôts.

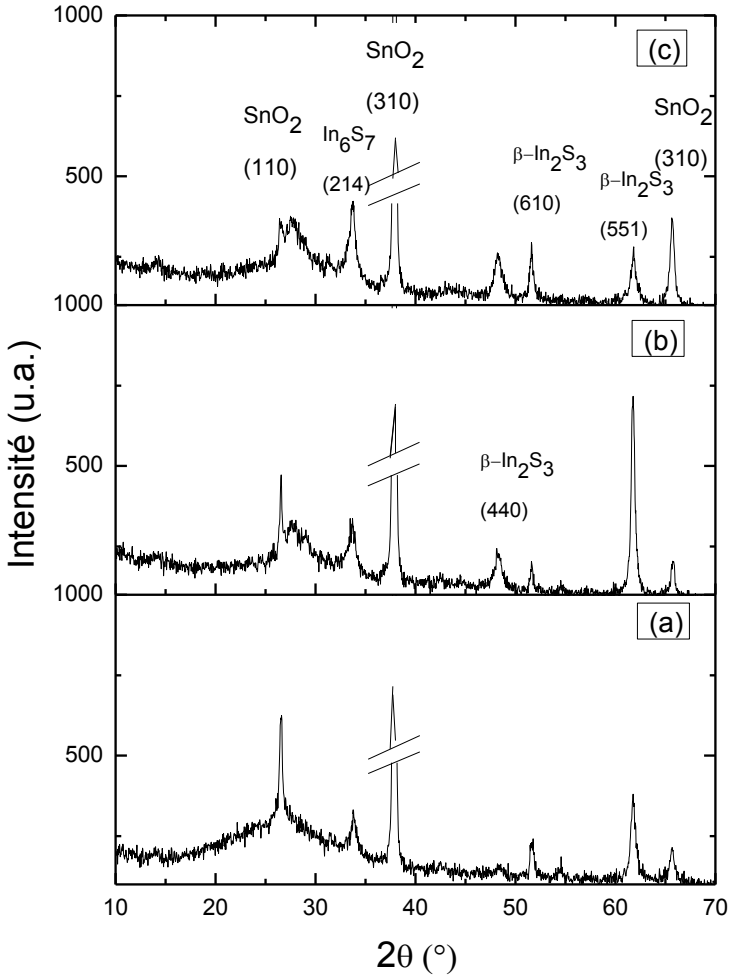


Figure III-1. Spectres de diffraction des rayons X de la couche mince d'In_2S_3 élaborée par CBD sur SnO_2/verre et formée : (a) : d'1 seul dépôt, (b) : de 2 dépôts, (c) : de 3 dépôts successifs.

I.3- Etude morphologique :

La figure III-2 présente les images d'AFM obtenues à la surface des couches minces de disulfure d'Indium déposées sur SnO_2/Verre avec 1 seul (III-2-gauche) et 2 dépôts successifs (III-2-droite). On identifie des petits grains de forme arrondie et de taille variable, rassemblés en îlots. Par ailleurs, on constate que la rugosité RMS de la couche mince formée d'un seul dépôt (RMS = 127 nm) est plus importante que celle de la couche formée de deux dépôts

(RMS = 88 nm). Ce résultat révèle l'intérêt du système multicouche sur le mécanisme d'agglomération et de croissance par CBD du matériau In_2S_3.

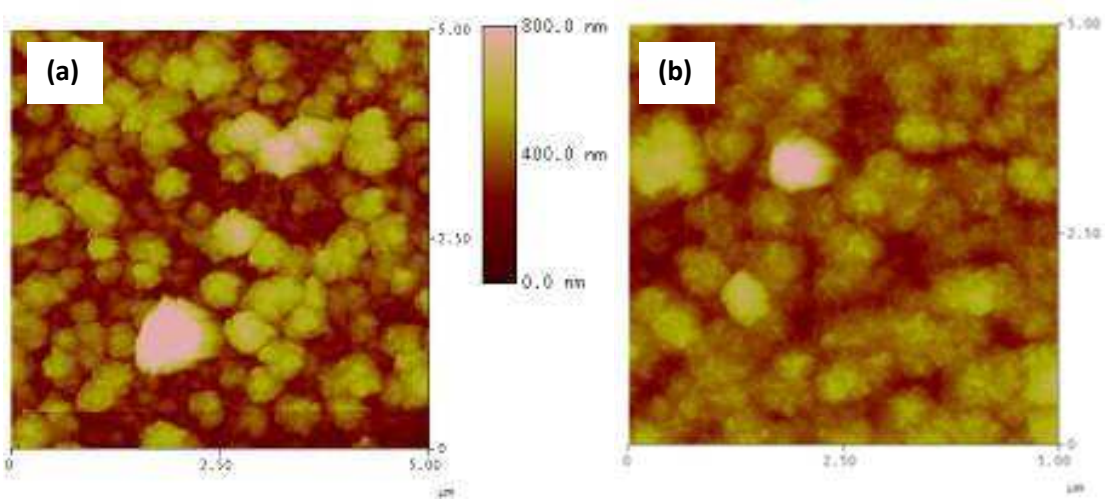


Figure III – 2. Topographie de surface en vue plane par AFM des couches minces de In_2S_3 déposées sur SnO_2/verre par CBD pour : (a) : 1 seul dépôt, (b) : 2 dépôts successifs.

II- Le ternaire $CuInS_2$ élaboré à partir des binaires Cu_2S et In_2S_3:

II.1- Elaboration :

Le principe de l'élaboration du composé $CuInS_2$ à partir des binaires Cu_2S et In_2S_3 repose sur l'interdiffusion et la réaction entre ces deux matériaux. Cette élaboration est particulièrement délicate à effectuer car le dépôt de couches minces par CBD se fait dans une solution aqueuse, avec des paramètres d'élaboration fixés à leur valeur optimale c'est-à-dire : pH=10,2, T_D=40 °C pour le dépôt de Cu_2S et pH=2, T_D =70 °C pour le dépôt du In_2S_3.

Pour favoriser au maximum l'interdiffusion des binaires Cu_2S et In_2S_3, on a opté pour la minimisation de l'épaisseur des dépôts de Cu_2S et d'In_2S_3 en minimisant le temps de dépôt. Dans ce qui suit, on appellera « cycle » le dépôt par CBD du Cu_2S puis d'In_2S_3 après rinçage à l'eau distillée de chaque couche obtenue (figure III – 3).

Dans une première série d'essais, on a préparé deux bains en solution (Cu_2S et In_2S_3), et on a fixé la durée de chaque cycle à 1 puis à 2 minutes. On a élaboré des échantillons sur verre et sur SnO_2/verre. Le temps d'immersion du substrat dans chaque bain est de 30 s suivi d'un rinçage à l'eau distillée. On a remarqué que la couche se détache dès le 1er cycle. Ce qui peut être expliqué par les contraintes thermiques et celles dues à la différence de pH entre les deux solutions.

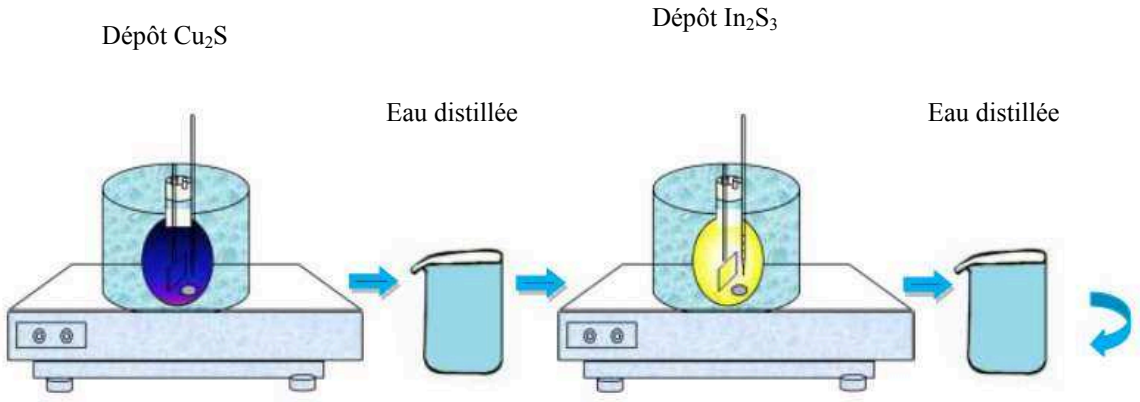


Figure III – 3. Principe d'élaboration d'un cycle de dépôt de Cu_2S/In_2S_3.

Dans une deuxième série d'essai, on a augmenté la durée du cycle à 4 min, on a constaté que le même problème persiste et la couche se détache dès le premier cycle. On a pensé alors faire un recuit de la couche obtenue après chaque rinçage à une température égale à 80 °C.

Nous avons réalisé plusieurs séries d'essai afin d'optimiser le temps de recuit pour obtenir des dépôts qui ne se détachent pas du substrat. La meilleure adhésion de la couche a été obtenue pour un temps de recuit égal à 15 min. Mais nous avons rencontré un autre problème. En effet nous avons travaillé avec deux solutions de dépôts, l'une correspondant au matériau Cu_2S et la deuxième qui correspond à l'In_2S_3 ; pendant les recuits qui peuvent atteindre 15 min, nous observons dans la solution initiale la formation d'un précipité sur les parois du ballon. L'évolution de la composition du bain ainsi que le temps d'immersion du substrat dans le bain ne correspondent plus avec l'instant de démarrage des réactions chimiques, et donc avec l'instant de début de fabrication. Cette condition étant très importante à déterminer expérimentalement avec précision, on a décidé de mettre en place deux solutions fraichement préparées pour chaque cycle de dépôt.

Après cette longue piste d'exploration des différents paramètres de dépôt pour l'obtention des cycles (In_2S_3/ Cu_2S), on a élaboré deux séries d'expériences comportant chacune 1 cycle, 2 cycles et 3 cycles (In_2S_3/ Cu_2S), avec un temps de dépôt des composés Cu_2S et In_2S_3 pour une série de 5 min et pour l'autre série de 10 min. Les figures III-4 et III-5 montrent les spectres de diffraction des rayons X des couches ainsi obtenues sur SnO_2/verre pour ces deux séries.

Dès le premier cycle, les pics du Cu_2S et d'In_2S_3 sont clairement identifiés. Leur intensité varie lors du dépôt des cycles suivant, exception faite du pic (421) du Cu_2S et du pic (551) de

l'In_2S_3 pour un temps de dépôt de 5 min. Les dépôts obtenus contiennent des différentes phases : SnO_2, caractérisée par les pics correspondant aux orientations (200) et (310) ; β-In_2S_3 caractérisée par le pic correspondant à l'orientation (551) et sur les échantillons obtenus avec le temps de dépôt de 5 min le pic (610) apparaît ; Cu_2S, caractérisée par les pics correspondant aux orientations (204) et (421).

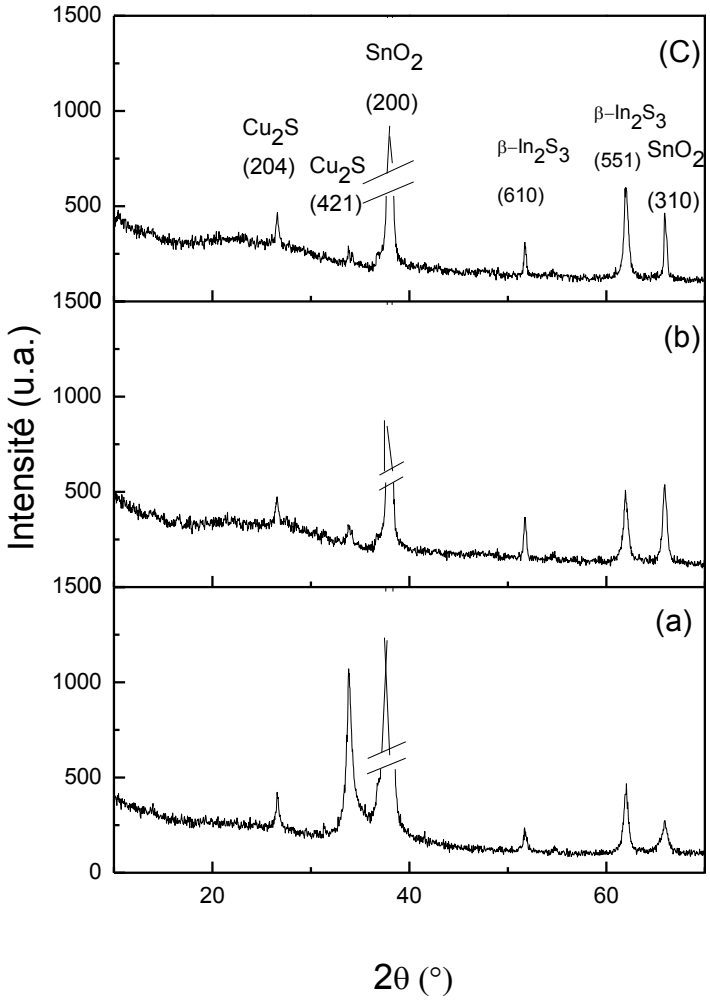


Figure III-4. Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de (In_2S_3/ Cu_2S) élaborées par CBD sur SnO_2/verre pour un temps de dépôt des composés Cu_2S et In_2S_3 de 5 min avec : (a) : un seul cycle, (b) : deux cycles, (c) : trois cycles.

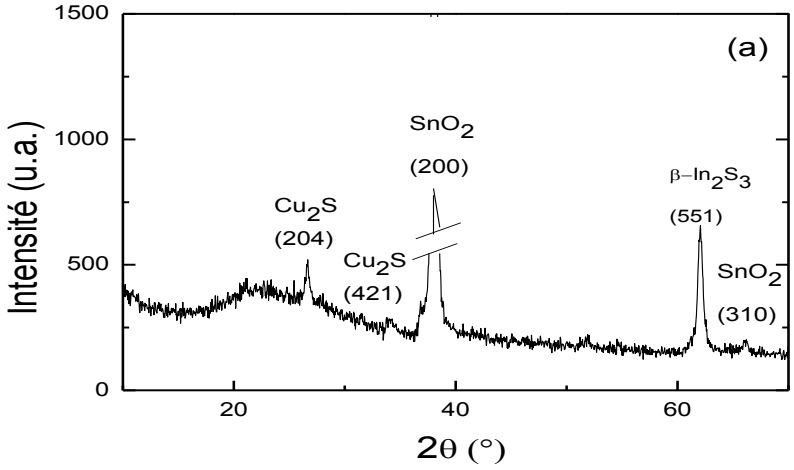


Figure III-5. Spectres de diffraction des rayons X des couches minces élaborées par CBD sur SnO_2/verre pour un temps de dépôt des composés Cu_2S et In_2S_3 de 10 min avec un seul cycle.

La topographie observée par MEB de la surface des échantillons obtenus avec un temps de dépôt de 10 min, (Figure III-6) met en évidence des îlots de taille inhomogène dans le cas de 1 et 3 cycles. La taille des îlots est plus petite et plus homogène dans le cas de la couche mince obtenue avec 2 cycles.

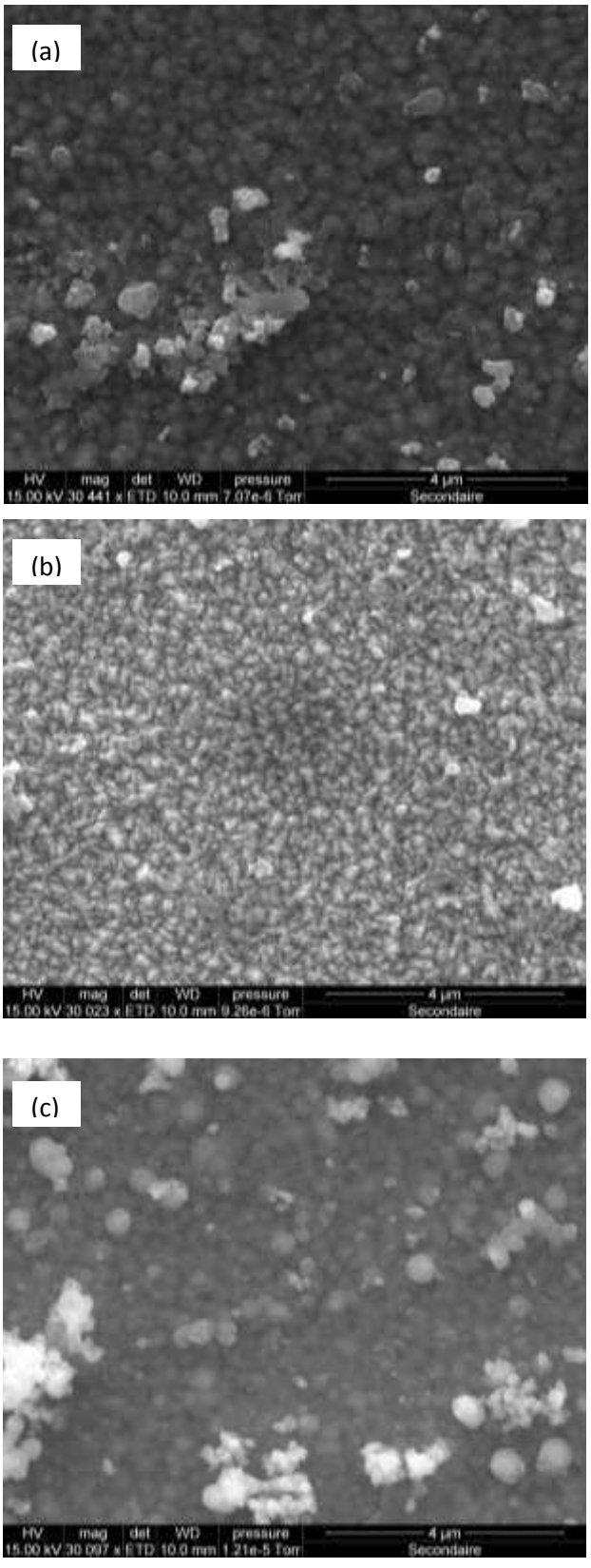


Figure III-6. Images MEB de la surface des couches minces élaborées par CBD sur SnO_2/verre pour un temps de dépôt des composés Cu_2S et In_2S_3 de 10 min avec (a) : un seul cycle, (b) : deux cycles, (c) : trois cycles.

Afin de favoriser l'interdiffusion des binaires Cu_2S et In_2S_3 pour obtenir le composé $CuInS_2$, on a effectué deux recuits sur les échantillons obtenus avec un temps de dépôt de 10 min : un premier recuit sous vide à 250 °C pendant 2 h puis un second recuit sous air à 400 °C pendant 1h.

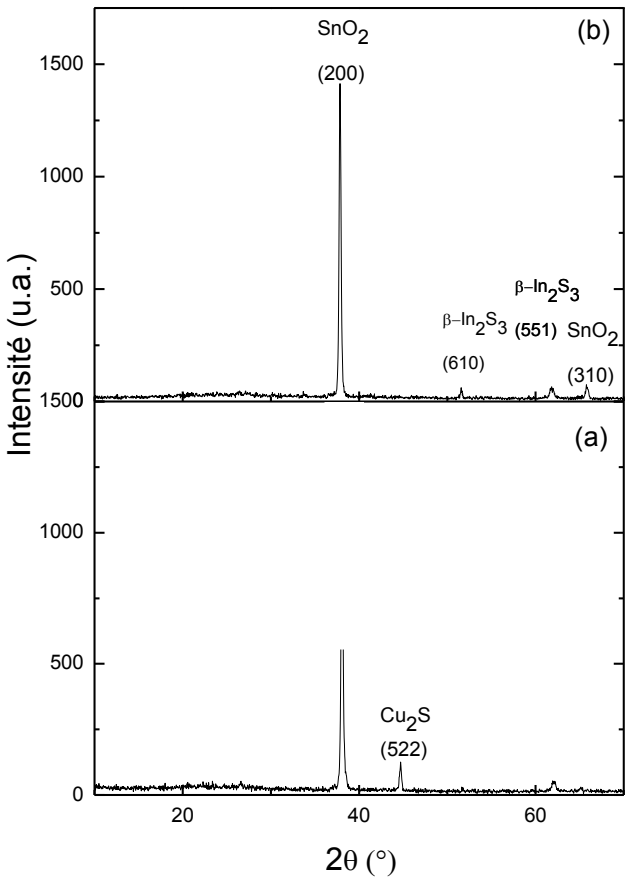


Figure III-7. Spectres de diffraction des rayons X des couches élaborées par CBD sur SnO_2/verre pour un temps de dépôt des composés Cu_2S et In_2S_3 de 10 min après recuit sous vide à 250 °C pendant 2 h avec : (a) : un seul cycle, (b) : deux cycles.

Les résultats observés par diffraction de rayons X sont reportés sur la figure III-7 après le premier recuit, et III-8 après les deux recuits. Ces spectres peuvent être comparés aux spectres des couches non recuites (figure III-5). Après le premier traitement thermique, on ne constate pas la présence d'un pic représentatif du composé ternaire $CuInS_2$. Le second recuit sous air à

400 °C pendant 1h a engendré la détérioration totale de la couche, détérioration visible à l'œil nu.

Ainsi on conclut que l'élaboration du ternaire $CuInS_2$ à partir de la superposition des binaires Cu_2S et In_2S_3 n'a pas pu être réalisée dans le cadre de cette thèse. Une exploration plus approfondie des temps, atmosphères et températures de recuit pourrait permettre d'atteindre cet objectif. Notons cependant que l'élaboration des multicouches de In_2S_3 et Cu_2S par CBD est délicate, et que le nombre de cycles possibles à réaliser avant décollement de la couche risque d'être limitatif.

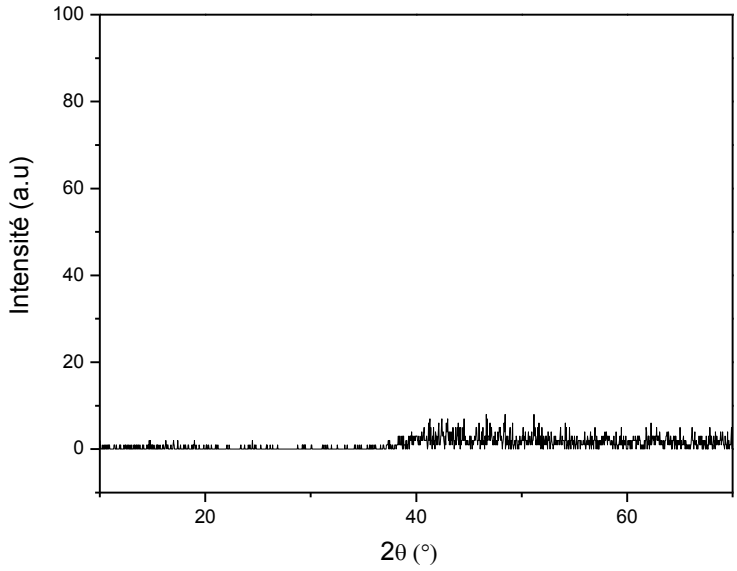


Figure III-8. Spectres de diffraction des rayons X de la couche élaborée par CBD sur SnO_2/verre pour un temps de dépôt des composés Cu_2S et In_2S_3 de 10 min avec deux cycles, après un recuit sous vide à 250 °C pendant 2 h et un recuit sous air à 400 °C pendant 1h.

B- Pulvérisation chimique sans air : caractérisations physiques du $CuInS_2$:

Dans ce paragraphe, on se propose d'étudier la cristallinité, la composition chimique et la morphologie des couches de sulfure mixte de cuivre et d'indium $CuInS_2$ déposées sur verre par la technique de pulvérisation chimique sans air (P.S.A). Les conditions d'expérience sont décrites au Chapitre I, partie IV – b.

I- Analyse cristallographique :

La figure III-9 présente le spectre de diffraction des rayons X de la couche mince de $CuInS_2$ obtenue par la technique de PSA. Ce spectre montre que la structure présente un pic

principal à 2θ=27,96° associé au plan réticulaire (112) du composé $CuInS_2$. On constate que la cristallisation se fait selon la structure chalcopyrite caractérisée par les orientations principales : (112), (200), (204) et (116). De plus, on remarque la présence de phase indésirable identifiée à la phase In_6S_7 qui peut être attribuée à des origines thermodynamiques ainsi qu'aux gradients thermiques. En appliquant la formule de Scherrer au pic de diffraction (112), on obtient une taille moyenne des cristallites de l'ordre de 59 nm.

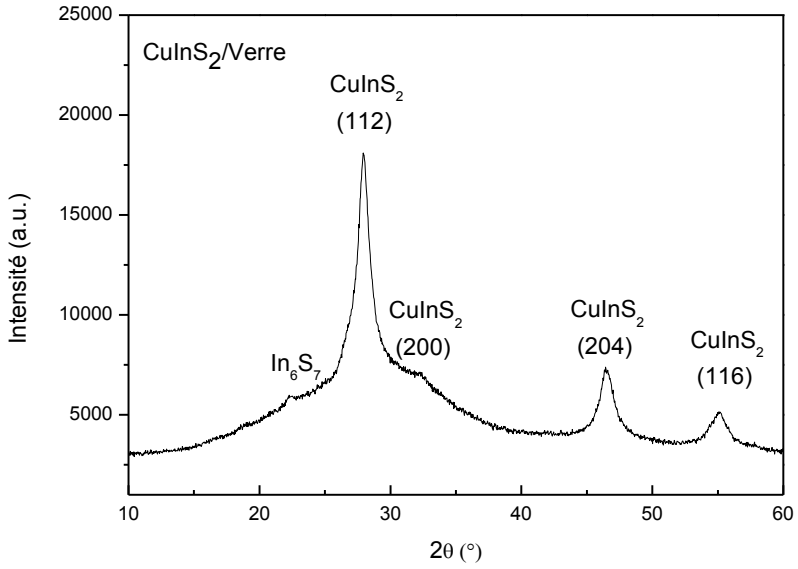


Figure III-9. Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de $CuInS_2$ élaborées par P.S.A sur verre, T_D=340 °C et t_D=20 min.

II- Analyse de la composition chimique par (EDS) :

La micro-analyse par EDS de ces couches minces de $CuInS_2$/verre, présentée sur la Figure III-10, montre la présence de cuivre, d'indium et de soufre ainsi que celle des éléments du substrat Ca, Al, Mg, Sn, C et O et de l'élément chlore provenant des précurseurs utilisés dans la solution de pulvérisation. Les rapports atomiques de Cu/In et de S/In sont respectivement égaux à 0,93 et à 1,90 qui sont relativement proches de leurs valeurs théoriques respectives de 1 et de 2.

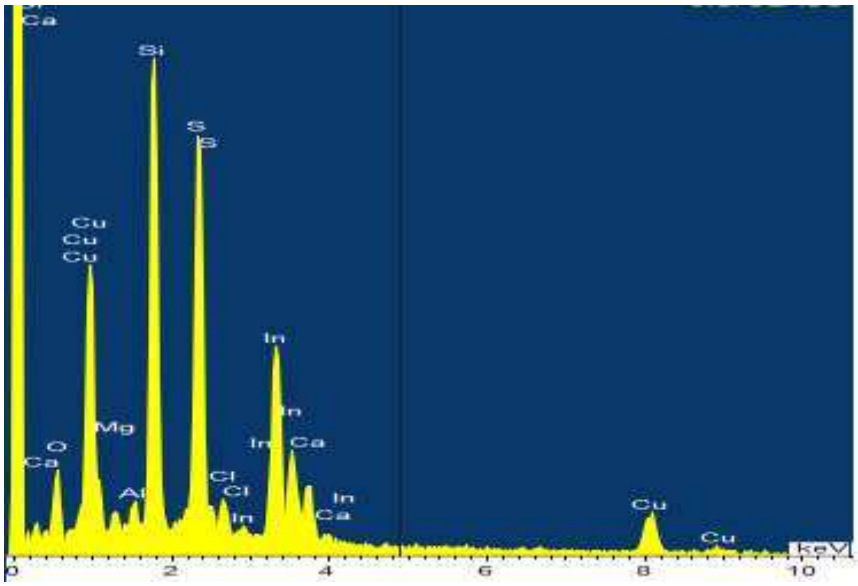


Figure III-10. Microanalyse par EDS d'une couche mince de $CuInS_2$ pulvérisée sur verre.

III- Analyse morphologique de surface par AFM :

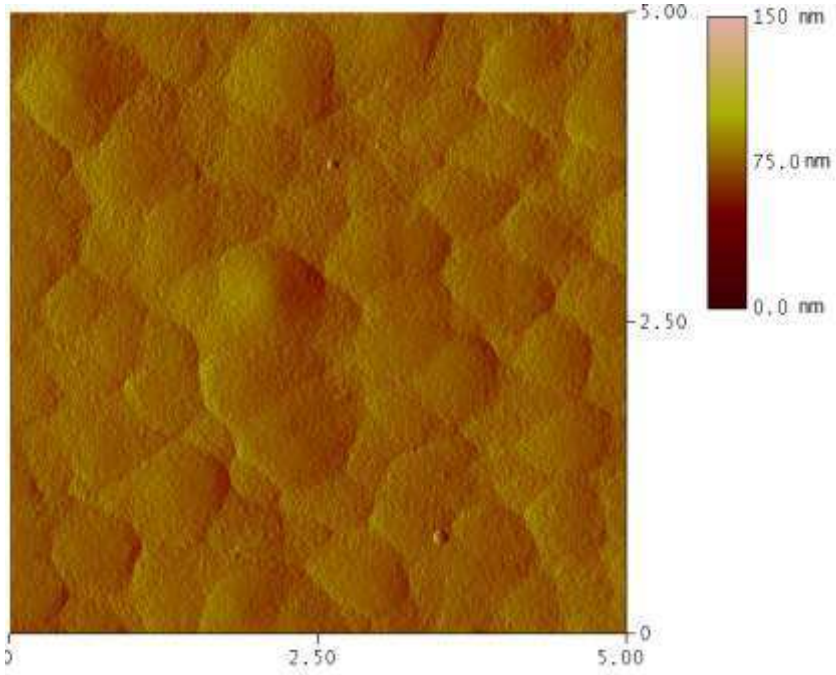


Figure III-11. Topographie en vue plane obtenue par AFM sur la surface d'une couche mince de $CuInS_2$ déposée par la technique de P.S.A.

La figure III-11 représente l'image AFM de 25 μm^2 de la surface de $CuInS_2$ élaborée sur verre par pulvérisation chimique sans air. On constate que les gouttelettes pulvérisées se sont agglomérées pour former une couche homogène et peu rugueuse, sans trou apparent. A plus fort grandissement, on constate que ces gouttelettes sont formées de grains d'une taille de

l'ordre de 70 nm, correspondant aux nanocristallites. Cette valeur est de l'ordre de grandeur de celle estimée par diffraction de rayons X.

La formation d'une couche mince polycristalline de $CuInS_2$ peut donc être réalisée de façon satisfaisante sur verre par P.S.A. Nous étudions au chapitre suivant les performances d'un dispositif photovoltaïque incluant ce type de couches.

C- Pulvérisation chimique réactive (spray): $CuInS_2$:Al et In_2S_3:Al

Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés physiques de couches minces obtenues par la technique de spray pour deux composés : $CuInS_2$:Al déposé sur verre, sur In_2S_3/verre, sur SnO_2/verre, et sur ZnO/verre ; In_2S_3 :Al déposé sur Pyrex et sur SnO_2/Pyrex. Dans le but de réaliser un dopage et non une inclusion, l'ajout d'aluminium est de quelques pour mille dans le cas du $CuInS_2$ [2] et de quelques pour cent dans le cas du In_2S_3.

I- Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces de $CuInS_2$:

Les conditions expérimentales de réalisation de ces couches ont été donnée au Chapitre I, partie IV [3]. Nous ajoutons ensuite l'$AlCl_3$ à la solution de pulvérisation afin de réaliser le dopage à l'aluminium dans le composé $CuInS_2$ déposé. Le chiffre indiqué pour ce dopage Al correspond à un rapport de concentration moléculaire $z = [Al^{3+}]/[In^{3+}]$ dans la solution de pulvérisation.

I.1-Analyse cristallographique : Etude de l'influence de l'ajout d'aluminium

La figure III-12 représente les spectres des rayons X des couches minces de $CuInS_2$ pulvérisées sur verre sans dopage (a), dopée à 1 ‰ (b) et à 2 ‰ (c) en aluminium. Une orientation préférentielle (112) du matériau $CuInS_2$ est observée. Les pics (220) et (312) sont aussi détectés.

Ainsi on peut conclure que les couches minces de $CuInS_2$ cristallisent dans la structure chalcopyrite. On note aussi que, sur le zoom du pic (112) représenté sur la figure III-13, ce pic (112) est plus fin, symétrique, et plus intense lorsque le taux d'inclusion d'aluminium $z=[Al^{3+}]/[In^{3+}]$ = 1 ‰, indiquant ainsi que la meilleure cristallinité est obtenue pour cette valeur optimale d'inclusion d'aluminium.

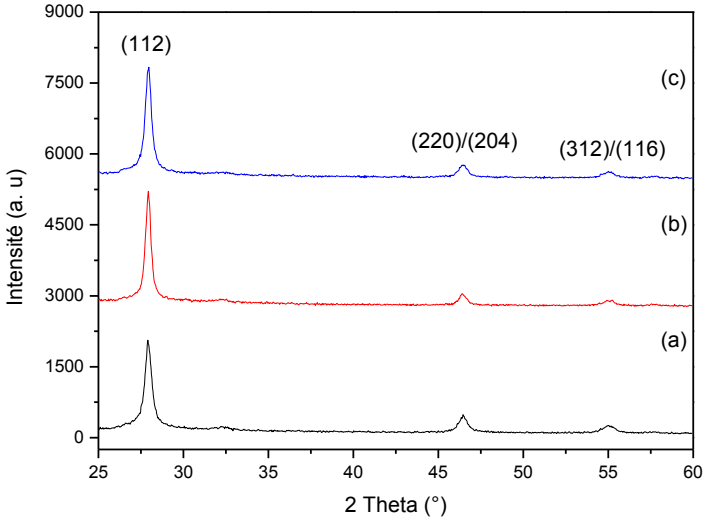


Figure III-12. Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de $CuInS_2$:Al élaborées par spray sur verre avec t_D=5 min et z = $[Al^{3+}]/[In^{3+}]$= (a): 0 ‰; (b): 1 ‰ et (c): 2‰

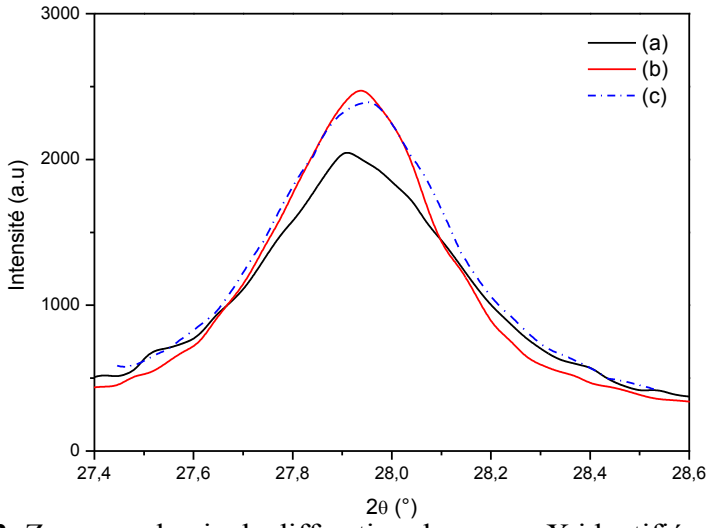


Figure III-13. Zoom sur le pic de diffraction de rayons X identifié pour l'orientation préférentielle (112) du $CuInS_2$ pour z = $[Al^{3+}]/[In^{3+}]$=: (a): 0 ‰; (b): 1 ‰ et (c): 2 ‰.

La taille moyenne des cristallites, estimée par la formule de Scherrer appliquée au pic de diffraction (112), est égale à 105 nm pour z = 0 ‰, 135 nm pour z = 1 ‰ et 127 nm pour z = 2 ‰. Ce résultat confirme bien que la meilleure cristallinité est obtenue pour un taux d'inclusion z=1 ‰.

I.2- analyse morphologique :

La micrographie en tranche de la couche mince de $CuInS_2$ non dopée (figure III-14) montre que l'interface $CuInS_2$/verre est clairement discernable, indiquant une bonne microstructure du film pulvérisé, ainsi qu'une bonne adhérence au substrat. L'épaisseur de la

couche obtenue est environ 0,3 µm. Les images MEB de la surface des films minces de $CuInS_2$ révèlent que les surfaces obtenues sont homogènes. On constate également que la rugosité de la surface augmente avec l'ajout d'aluminium et on assiste à l'apparition de grands ilots pour un dopage égal à 2 ‰.

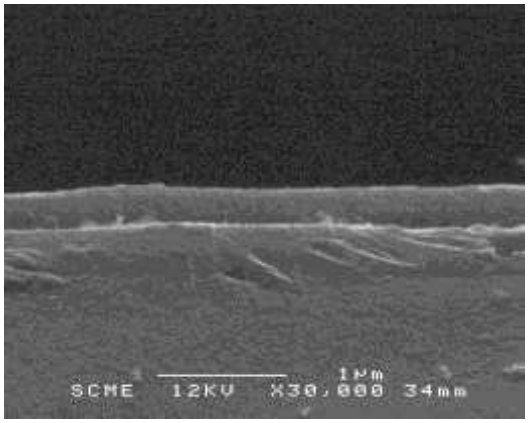


Figure III-14. Micrographie MEB prise sur la tranche d'une couche mince de $CuInS_2$ non dopée

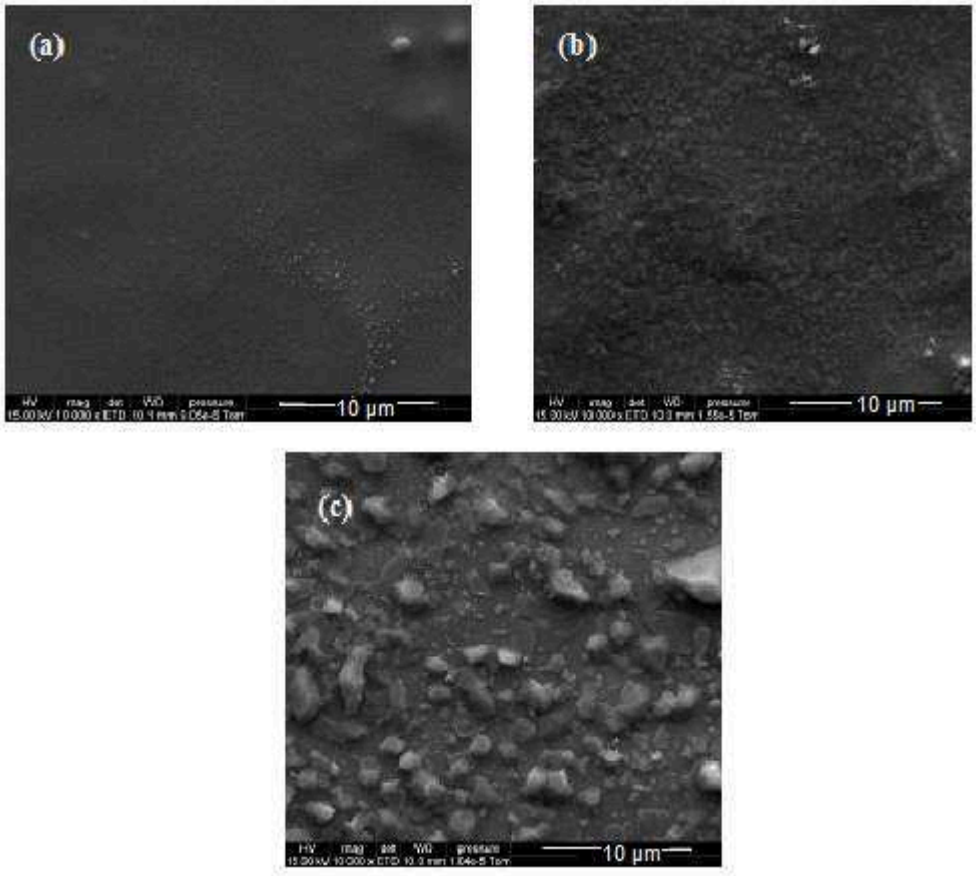


Figure III-15. Micrographies MEB de la surface des couches minces de $CuInS_2$ pulvérisées sur substrat de verre : (a): z = 0 ‰; (b): z = 1 ‰ et (c): z = 2 ‰.

I.3- Analyse de la composition chimique de surface par AES :

L'analyse par spectroscopie d'électrons Auger permet d'obtenir des informations sur la composition chimique superficielle de chaque couche, et de détecter ainsi l'effet de l'inclusion d'Al.

Tableau III-1. Résultats de l'analyse par A.E.S de la composition de surface du $CuInS_2$/verre pour différents taux d'inclusion d'aluminium.

[Al]/[In]	**0‰**	**1‰**	**2‰**
H(Cu)/H(In)	0,720	0,443	0,258
H(S)/H(In)	0,090	0,095	0,153
H(Cl)/H(In)	0,041	0,059	0,092
H(O)/H(In)	2,340	1,551	1,634
H(C)/H(In)	1,670	0,781	1,909

Sur le tableau III-1, on reporte les rapports atomiques Cu/In, S/In, Cl/In, O/In et C/In de l'analyse par A.E.S de la composition de surface du $CuInS_2$ sur verre pour différents taux d'inclusion d'aluminium. On souligne à partir de ces résultats la modification induite par la variation du taux d'inclusion d'aluminium sur la composition de surface des films de $CuInS_2$ pulvérisés. En effet, on remarque la présence de l'élément constitutif Cu, In et S, aussi bien que Cl, présent comme résidu inerte de la solution de pulvérisation chimique. Le carbone et l'oxygène sont aussi détectés comme impuretés adsorbées dans la couche superficielle. L'oxygène peut être incorporé dans le film depuis l'atmosphère ou les solutions aqueuses pulvérisées. La source de la contamination carbonique peut être l'exposition des échantillons à l'air atmosphérique et à l'environnement du laboratoire dans lequel les échantillons sont manipulés.

L'aluminium n'a pas été détecté, car sa quantité en surface se situe sans doute en deçà du seuil de détection de l'appareil de mesure.

I.4- Etude des propriétés optiques :

a)- Etude de l'influence du substrat :

Dans ce paragraphe, on étudie la transmission T(λ) et la réflexion R(λ) des couches minces de $CuInS_2$:Al (z=1‰) élaborées sur différents substrats (In_2S_3/verre, SnO_2/verre, verre, ZnO/verre). Les spectres obtenus pour les longueurs d'onde comprises dans le domaine [350-1600] nm sont représentés dans la figure III-16. On constate une nette influence du substrat sur le taux de transmission de l'hétérostructure complète, La couche déposée sur verre ou sur ZnO/verre présente des oscillations sur le spectre de transmission, signalant une bonne homogénéité de l'épaisseur et de la qualité cristalline de la couche mince. Le minimum de transmission et de réflexion est obtenu pour la couche déposée sur In_2S_3, correspondant ainsi à l'hétérostructure la plus absorbante.

Les valeurs de l'énergie de gap des couches minces de $CuInS_2$:Al (z=1 ‰) pulvérisées sur différents substrats sont reportées dans le tableau III-2. Eg varie de 1,40 à 1,45 eV. Cette variation d'Eg peut être expliquée par le changement de la morphologie des substrats sur lesquels sont déposés le $CuInS_2$:Al.

Tableau III-2 : Energie de gap des couches minces de $CuInS_2$:Al (z=1 ‰) pulvérisées sur différents substrats.

$CuInS_2$:Al déposé sur :	**In_2S_3/verre**	**SnO_2/verre**	**verre**	**ZnO/verre**
Eg (eV)	1,40	1,45	1,44	1,43

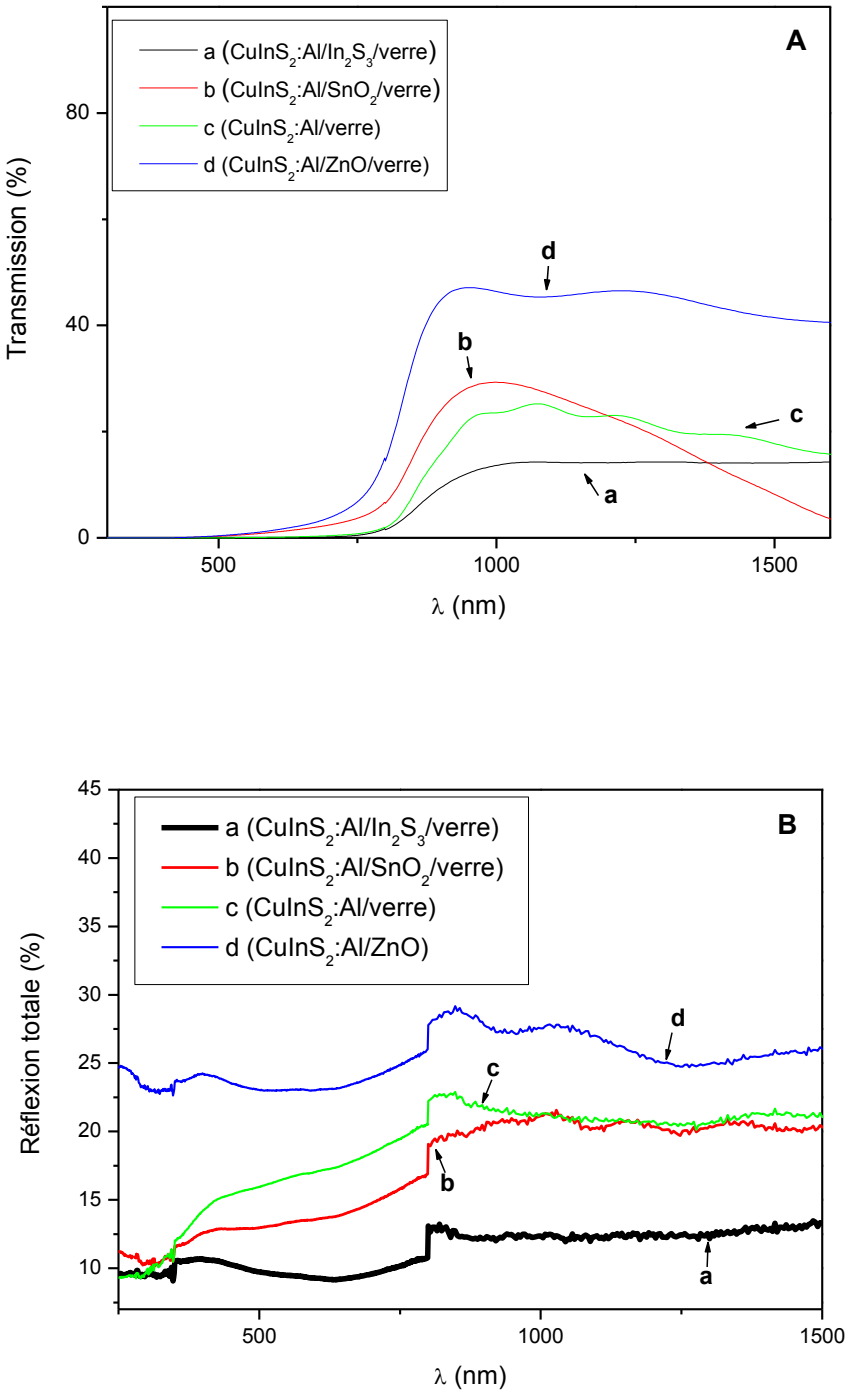


Figure III-16. Spectres de transmission (A) et réflexion (B) des couches minces de $CuInS_2$:Al (z=1 ‰) déposées sur différents substrats

b)- Etude de l'influence de l'ajout d'aluminium

Sur la figure III-17 sont représentés les spectres de transmission des couches minces de $CuInS_2$ dopées à 1 ‰ et 2 ‰ en Al, déposées sur verre. On remarque que l'énergie du bord d'absorption intrinsèque du film $CuInS_2$ dopé augmente ainsi que le taux de transmission sur la bande spectrale entière lorsque l'inclusion d'aluminium croit de 1 ‰ à 2 ‰.

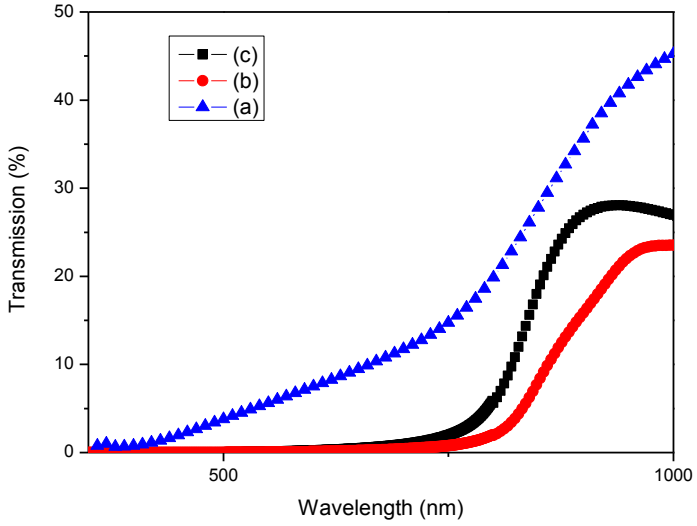
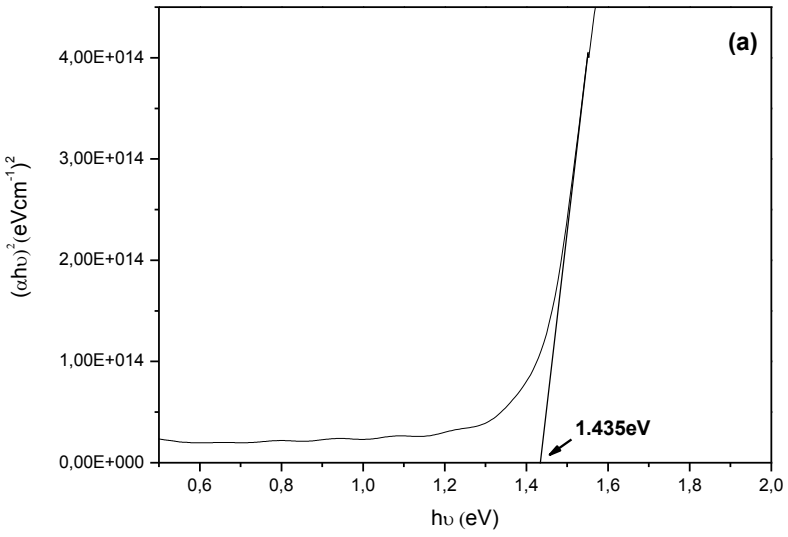


Figure III-17. Spectres de transmission optique des couches minces de $CuInS_2$:Al déposées sur verre : (a): z= 0‰; (b): z= 1‰ et (c): z= 2‰.

L'énergie de gap déduite de ces spectres augmente légèrement de 1,435 eV à 1,475 eV pour un dopage des films de 1 ‰ et 2 ‰ en aluminium, respectivement (Figure III-18). Ces valeurs sont légèrement supérieures à l'énergie de gap d'une couche mince de $CuInS_2$ non dopée (Eg est égale 1,39 eV [4]). Elles sont dans la gamme appropriée pour l'absorption de lumière du soleil et en accord avec les valeurs annoncées pour des films minces de $CuInS_2$ obtenus par la déposition chimique en vapeur [5] et par sputtering [6].



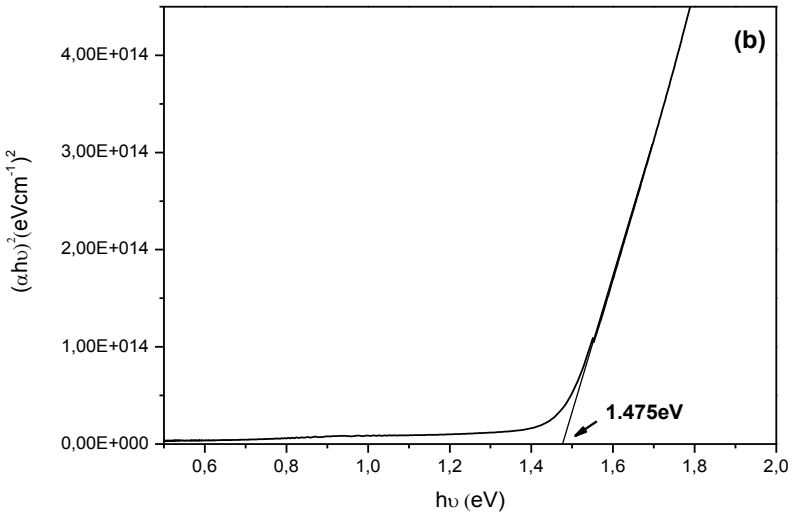


Figure III-18. $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de hν pour des couches minces de $CuInS_2$:Al déposées sur verre : (a): z=1‰, (b): z=2‰.

I.5- Etude des propriétés électriques

Sur le tableau III-3 sont présentées les mesures faites par effet Hall sur les couches de $CuInS_2$:Al déposées sur différents substrats et pour un dopage de 1‰ en Al. On note que la résistance de la couche mince de $CuInS_2$:Al déposée sur verre est élevée, et que le type de conductivité est p. Pour les autres substrats, il semble évident que la couche sous-jacente au $CuInS_2$:Al a joué le rôle prépondérant, diminuant fortement la résistance et changeant de type de conductivité de l'hétérostructure complète

Tableau III-3 : Mesures par effet hall

	Résistance carré (ohm/sq)	Résistivité (ohm-cm)	Mobilité (cm^2/V-s)	Ns (/cm^2)	N (/cm^3)	Type de conductivité
$CuInS_2/In_2S_3$/verre	2,455	0,0006482	219	1,16E+16	4,40E+19	n
$CuInS_2/SnO_2$/verre	2,803	0,0002803	8,67	2,57E+17	2,57E+21	n
$CuInS_2$/verre	6 476	0,1943	2,71	3,55E+14	1,18E+19	p
$CuInS_2/ZnO/SnO_2$/verre	5,277	0,001055	83,3	1,42E+16	7,10E+19	n

II- Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'In_2S_3 : effet de l'ajout d'aluminium dans la solution de spray :

Dans cette partie, on s'intéresse à l'amélioration des propriétés cristallographique, morphologique et électrique des couches minces d'In_2S_3 déposées sur Pyrex. Différentes quantités d'aluminium sont ajoutées au matériau In_2S_3 par l'intermédiaire d'$AlCl_3$ additionné à la solution de spray. Les rapports des concentrations maintenues en solution sont z=[Al]/[In]=2% et z=20%.

La figure IV-19 montre les spectres de diffraction des rayons X des couches minces de In_2S_3:Al déposées sur Pyrex pour z=[Al]/[In]=2% et z=20%. On constate que les pics (440), (400) et (311) correspondant à la structure cubique d'In_2S_3 ont une intensité plus grande dans le spectre de la couche à 2 % d'Al, que dans celui de la couche à 20 % d'Al. La couche est mieux cristallisée dans le cas d'une inclusion d'aluminium égale à 2%. Elle est orientée préférentiellement suivant la direction privilégiée (400). On constate aussi la présence de la phase indésirable d'In_6S_7, d'intensité non négligeable dans le cas de 2%Al.

La taille moyenne des cristallites estimée par la formule de Scherrer appliquée au pic de diffraction (400) est reportée dans le tableau IV-4. La couche ayant 2% d'Al présente la taille de cristallites la plus élevée, 251 nm.

Tableau IV-4 : Taille moyenne des cristallites, estimée par la formule de Scherrer appliquée au pic de diffraction (400) du matériau In_2S_3:Al/Pyrex.

z=[Al]/[In] (%)	0	2	20
D(Å)	127	251	173

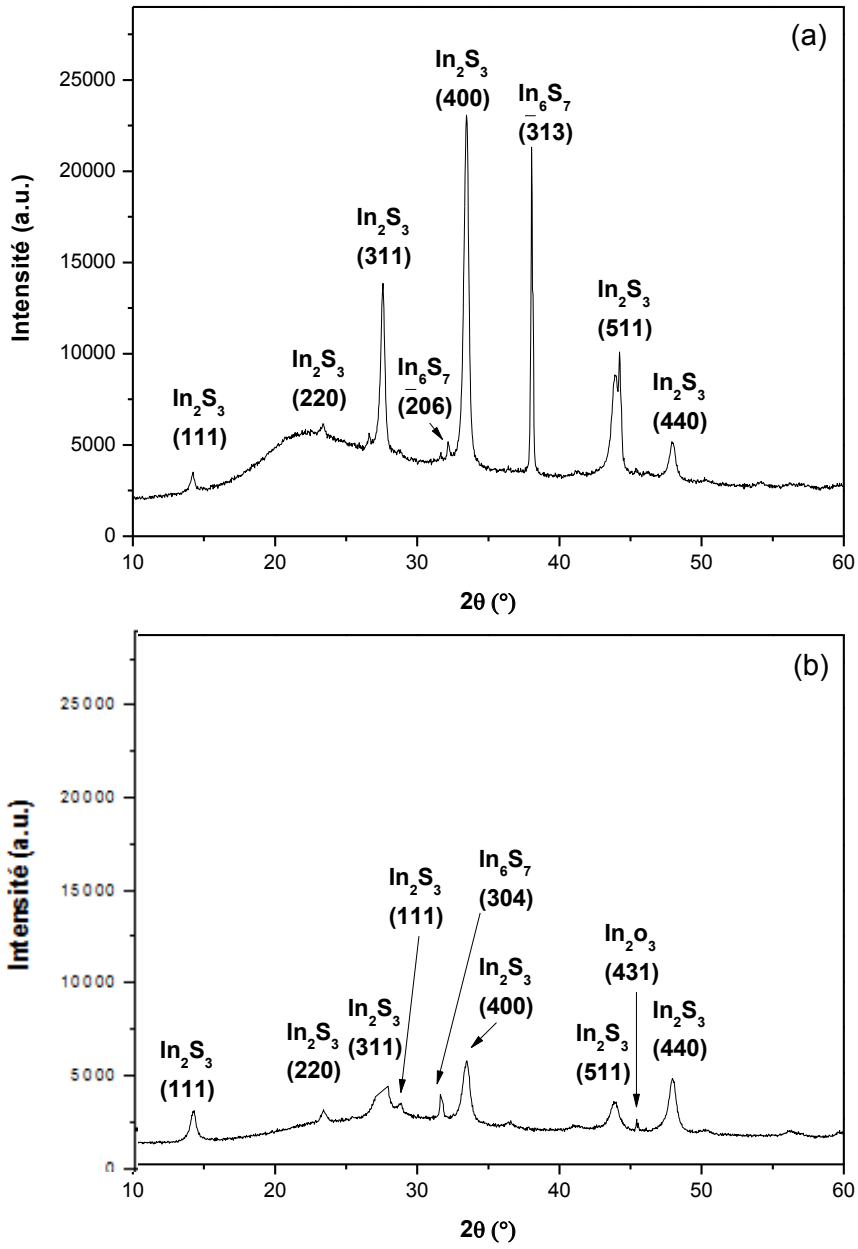


Figure III-19. Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de In_2S_3:Al/Pyrex élaborées par spray avec [Al]/ [In]= : (a): 2 % ; (b): 20 %

La topographie de surface analysée par AFM (figure III-20) montre que la surface est uniformément recouverte de cristallites, dont la taille varie avec la quantité d'Al.

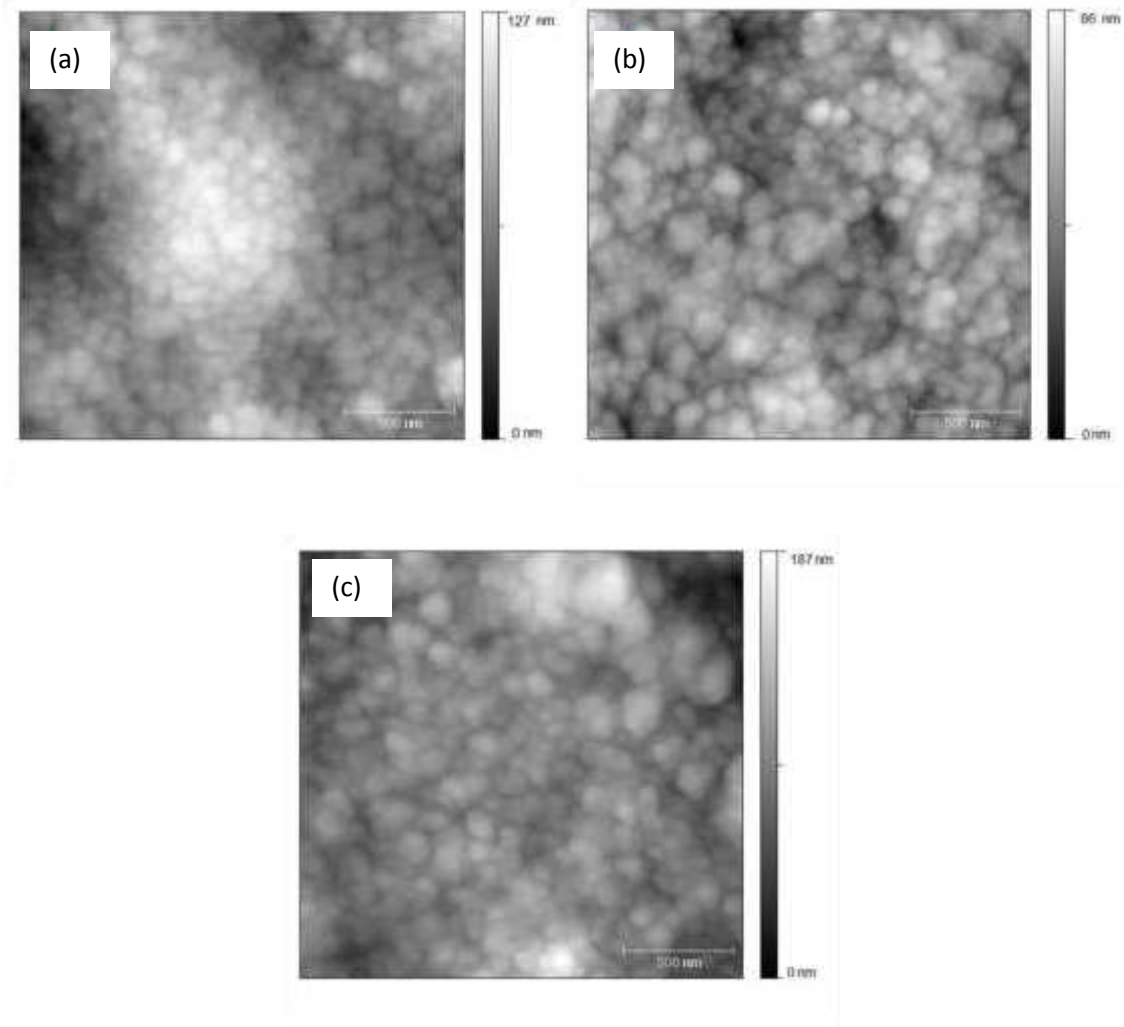


Figure III-20. Topographie de surface en vue plane obtenue par AFM des couches minces de In_2S_3:Al/Pyrex avec z=[Al]/[In] égal à : (a) z=0%, (b) z=2% et (c) z= 20%.

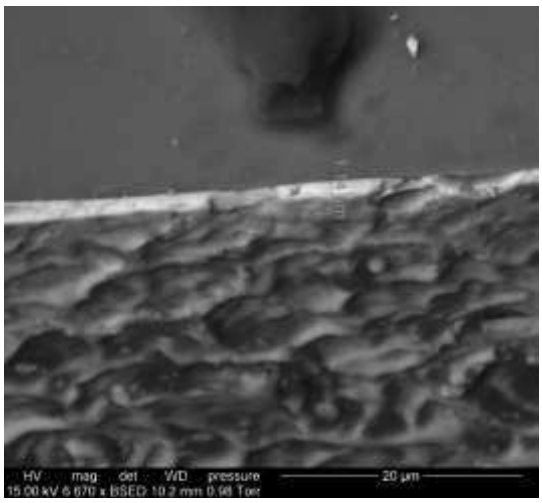


Figure III-21. MEB en tranche d'une couche mince de In_2S_3 /Pyrex à 2% d'Al.

La tranche de la couche mince de In_2S_3 /Pyrex a été examinée par microscope électronique (figure III-21). L'épaisseur de la couche est évaluée à 1,14 µm. On constate que la couche adhère bien au substrat et qu'elle présente un arrangement dense et continu de cristallites sans faille ni porosités apparentes en volume. Celà est en bon accord avec l'étude cristallographique révélant que les couches obtenues sont bien cristallisées suivant une orientation préférentielle bien marquée.

L'étude par effet Hall des propriétés électriques des hétérostructures d'In_2S_3:Al/SnO_2/Pyrex pour différentes valeurs d'inclusion d'aluminium montre bien que ces couches sont de type n. Contrairement à l'objectif visé, qui était de diminuer la résistivité des couches minces de In_2S_3 en ajoutant de l'aluminium, on constate ici qu'un apport en aluminium conduit à une augmentation de la résistivité de l'hétérostructure, d'un facteur 3 et 6 environ, respectivement pour 2 % et 20 %.

Tableau III-5 : Mesures par effet Hall sur des couches minces d'In_2S_3:Al/SnO_2/Pyrex pour différentes valeurs d'ajout d'aluminium.

	Résistance carré (ohm/sq)	Résistivité (ohm-cm)	Mobilité (cm^2/V-s)	Ns (/cm^2)	N (/cm^3)	Type de conductivité
In_2S_3 /SnO_2/Pyrex	2,425	0,0006403	39,6	6,5E+16	2,46E+20	n
In_2S_3 :Al (2%)/SnO_2/pyrex	6,66	0,003097	131	7,18E+15	1,54E+19	n
In_2S_3 :Al (20%)/SnO_2/Pyrex	13,33	0,006665	116	4,02E+15	8,04E+18	n

D- Conclusion :

Dans ce chapitre, on a élaboré avec succès le matériau binaire Cu_2S sur différents types de substrats (Cu_2S/verre et Cu_2S/SnO_2/verre) et on a optimisé plusieurs paramètres de croissance de ces couches.

On a commencé par l'optimisation du temps de dépôt t_D et on l'a fait varier dans l'intervalle [27,5 min ; 42,5 min] avec un pas de 2,5 min.

L'analyse structurale aux rayons X de ces différentes couches minces a révélé que ce matériau cristallise dans la structure monoclinique et qu'une meilleure cristallinité du matériau Cu_2S est obtenue lorsque cette couche mince est élaborée pendant 32,5 et 35 min (t_D=32,5 min et t_D=35 min). D'autres analyses morphologique, optique, de la composition chimique en surface et en volume ainsi que celle du potentiel de surface sont en accord avec les résultats

obtenus à partir de l'étude cristallographique.

Une deuxième série d'expérience a été menée pour l'optimisation du pH de la solution de dépôt pour t_D=32,5 min et t_D=35 min, l'intervalle du pH considéré est [9 ; 11] avec un pas de 0,4. De même l'analyse aux rayons X a montré que la structure cristalline du composé Cu_2S est optimale lorsque le pH de la solution de dépôt est égal à 10,2 pour t_D=32,5 min et 10,6 pour t_D=35 min. Ce résultat est confirmé par une compagne de caractérisations complémentaires de type morphologique, chimique et optique.

L'effet des multicouches de Cu_2S sur verre et sur SnO_2/verre, pour les paramètres optimaux soient pour t_D=32,5 min à pH=10,2 et pour t_D=35 min à pH=10,6 a été explorée. Pour les couches de Cu_2S déposées sur verre, la couche se détache à partir du 3ème dépôt et à partir du sixième dépôt pour les couches croissantes sur SnO_2/verre.

De façon générale on a constaté l'influence importante du substrat, du temps de dépôt, du pH de la solution et du nombre de dépôt des couches minces de Cu_2S sur les mesures.

Dans une seconde étape, on a élaboré les couches minces de sulfure d'indium In_2S_3 par CBD d'une part et d'autre part on a retenu les paramètres optimales d'élaboration de Cu_2S et on a introduit de l'indium dans le binaire Cu_2S en déposant le composé In_2S_3 par CBD sur le Cu_2S dans le but d'obtenir des couches de $CuInS_2$. Trois séries d'expérience ont été élaborées : 1 cycle (In_2S_3/ Cu_2S), 2 et 3 cycles et ce pour un temps de dépôt des composés Cu_2S et In_2S_3 de 5min et un deuxième temps de dépôt de 10 min. La structure et la morphologie de ces couches ont été étudiées. Pour favoriser l'inter diffusion entre les matériaux Cu_2S et In_2S_3, on a fait un premier recuit sous vide à 250 °C pendant 2 h, ces couches obtenues ont été recuites sous air à 400 °C pendant 1h. Le traitement thermique de ces couches les a détériorés. Une nouvelle piste doit être explorée pour l'élaboration de $CuInS_2$ par CBD.

Dans le chapitre suivant, on élaborera dans un premier temps les couches minces de $CuInS_2$ par pulvérisation chimique sans air (P.S.A) afin de les utiliser dans des dispositifs photovoltaïques de type $CuInS_2$/ZnO/SnO_2/verre, $CuInS_2$/In_2S_3/ZnO/SnO_2/verre où les matériaux binaires In_2S_3 déposé par CBD et ZnO élaboré par P.S.A. Dans un second temps, les films minces de $CuInS_2$ seront élaboré par spray air afin de les utiliser dans des dispositifs photovoltaïques de type $CuInS_2$/In_2S_3:Al/SnO_2 et $CuInS_2$/ZnS:In/SnO_2 verre où les matériaux binaires In_2S_3:Al déposé par spray et ZnS:In élaboré par CBD, jouant le rôle de fenêtres optiques, sont optimisés.

Références bibliographiques :

[1] B. YAHMADI, Thèse Faculté des Sciences de Tunis, Juillet 2007.

[2] N. Jebbari, B. Ouertani, M. Ramonda, C. Guasch, N. Kamoun Turki , R.Bennaceur, Energy Procedia 2 (2010) 79–89.

[3] N. Kamoun, S. Belgacem, M. Amlouk, R. Bennaceur, K. Abdelmoula et A. Belhadj Amara, J. Phys. III France 4 (1994) 473-491.

[4] N. Kamoun, R. Bennaceur and J. M. Frigerio, J. Phys. III France 4,983, (1994).

[5] D. O. Henderson, R. Mu, A. Ueda, M. H. Wu, E. M. Gordon, Y. S. Tung, M. Huang, J. Keay, L. C. Feldman, J. A. Hollingsworth, W. E. Buhro, J. D. harris, A. F. Hepp, R. P. Raffaelle, Materials and design 22 (2001) 585-589.

[6] Y. B. He, A. Polity, H. R. Alves, I. Osterreicher, W. Kriegseis, D. Pfisterer, B. K. Meyer, M. Hardt, Thin Solid Films 403-404 (2002) 62-65.

[7] B. Yahmadi, N. Kamoun, R. Bennaceur, M. Mnari, M. Dachraoui, K. Abdelkrim, Thin Solid films, 473 (2005) 201-207.

[8] B. Yahmadi, N. Kamoun, C. Guasch, R. Bennaceur, Mat. Chem. Phy., 127 (2011) 239-247

Chapitre IV

Cellules photovoltaïques à base de $CuInS_2$

Chapitre IV

Cellules photovoltaïques à base de $CuInS_2$

A- Principes théorique généraux de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque :

L'effet photoélectrique a été mis en évidence pour la première fois par E.Becquerel en 1839 qui a découvert que certains matériaux délivraient une petite quantité d'électricité quand ils étaient exposés à la lumière. La découverte de l'effet photovoltaïque dans les solides date d'environ 100ans depuis les travaux d'Adams et Day. Dans ces deux cas, une force électromotrice (f.e.m) est induite par la lumière, provoquant ainsi une circulation de courant dans un circuit extérieur.

L'effet photovoltaïque est donc la création d'une f.e.m par l'absorption d'une lumière dans un solide inhomogène. Dans ce qui suit, on expliquera les mécanismes de génération des porteurs de charges électriques au sein d'un semi-conducteur sous l'impact de photons.

I- Interaction photon/semi-conducteur :

La bande interdite, aussi appelée « gap », et qui représente l'écart d'énergie entre les bandes de valence et de conduction, est une caractéristique fondamentale des semi-conducteurs. Quand le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncident dans l'espace des k, il s'agit d'un gap direct. Les transitions se font verticalement et sont donc radiatives (figure IV-1 (a)). Dans le cas où les transitions entre les extrema des bandes sont obliques donc impliquant un changement du vecteur d'onde de l'électron, le gap est dit « indirect ». Pour que la transition s'effectue dans le gap indirect, un phonon doit être absorbé (ou émis) au préalable par l'électron. L'énergie et le vecteur d'onde des phonons disponibles dans le matériau déterminent la possibilité d'aboutir à une transition radiative.
(figure IV-1 (b)).

L'interaction entre les photons incidents et un semi-conducteur se traduit par la génération d'une paire électron / trou, transition dont l'efficacité se retrouve dans une caractéristique

essentielle du matériau dans le domaine photovoltaïque : le coefficient d'absorption qui traduit le nombre de photons d'une énergie donnée absorbés par unité d'épaisseur du matériau.

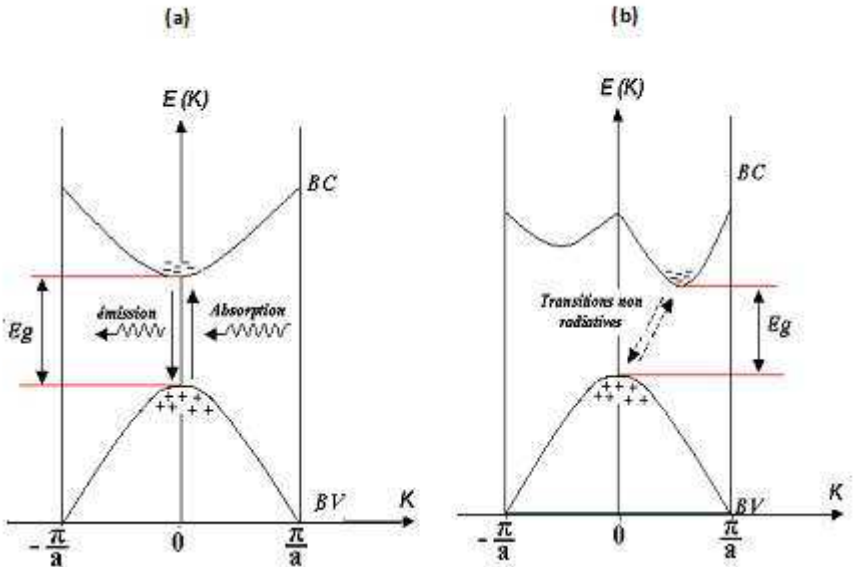


Figure IV-1. Transitions inter-bandes d'électrons dans un semi-conducteur à (a) : gap direct, (b) : gap indirect.

II- Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque: physique et électronique :

Une cellule photovoltaïque est un dispositif permettant la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Cette conversion repose sur trois mécanismes :

- Absorption des photons, dont l'énergie est supérieure au gap, par un des matériaux constituant le dispositif.
- Conversion de l'énergie du photon en la création de paires électron/trou dans le matériau semi-conducteur absorbant.
- Séparation et collecte des particules générées, les électrons et les trous, par le dispositif.

Dans le but de séparer les particules générées, un champ électrique permet de dissocier les paires électron/trou créées, et demeure donc indispensable. Le champ électrique qui règne dans la zone de charge d'espace d'une jonction pn est ainsi utilisé. D'autres structures telles que les hétérojonctions et les diodes Schottky constituent une autre alternative.

Sur la figure IV-2 est illustré le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque:

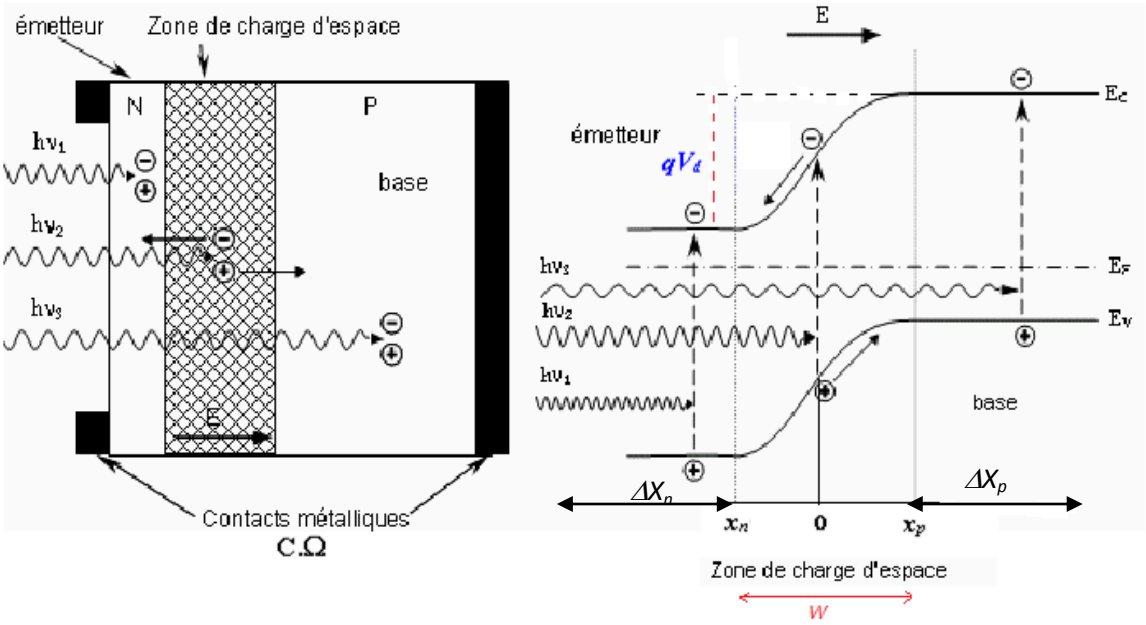


Figure IV-2. Structure (image gauche) et diagramme de bande (image droite) d'une cellule photovoltaïque.

La juxtaposition de deux régions (d'un même matériau ou de deux matériaux différents) dopées différemment, fait apparaître au sein de la structure trois zones (figure IV-2) :

- Une zone de type n de largeur ΔX_n où la neutralité électrique globale est conservée (base).
- Une zone de type p de largeur ΔX_p où la neutralité électrique globale est conservée (front).

Dans les deux zones citées ci-dessus, règne un photocourant de diffusion.

- Une troisième zone, de largeur w, dépeuplée de charges libres appelée zone de charge d'espace (ZCE) où la neutralité électrique n'est pas conservée et qui est le siège d'un champ électrique $\vec{E}$ de la largeur x_p dans le matériau de type « p » et $|x_n|$ dans le semiconducteur de type « n », la largeur totale de la zone de charge d'espace est $w=|x_n|+ x_p$.

Dans cette zone, les paires électron/trou, créées par les photons incidents, sont dissociées par le champ électrique : les électrons migrent vers la région n, les trous vers la région p. On a ainsi un photocourant de génération.

La zone de charge d'espace (ZCE), aussi appelée « zone de transition » est caractérisée par :

- sa charge volumique : $\rho(x)=\begin{cases}0, & x\rangle x_n \ ou \ x\langle x_p \\ -eN_A, & 0\langle x\langle x_p \\ +eN_D, & x_n\langle x\langle 0\end{cases}$, IV– 1
- sa barrière de potentiel $V_d(x)$, aussi appelée « tension de diffusion ».

- sa largeur *W* qui s'étend principalement du côté le moins dopé,
- sa capacité de transition C_t (inversement proportionnelle à *W*) et éventuellement sa capacité de diffusion C_d en régime variable dans le temps.

L'évolution des densités de porteurs libres est régie par les équations de continuité correspondantes (traduisant la conservation de la charge) [5] :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_n - U_n + \frac{1}{e} div\overrightarrow{J_n}, \quad \text{pour les électrons} \quad \text{IV– 2}$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G_p - U_p - \frac{1}{e} div\overrightarrow{J_p}, \quad \text{pour les trous} \quad \text{IV– 3}$$

Où les couples :

- (G_n , U_n) et $(G_p,, U_p)$ sont les taux de génération et de recombinaison des porteurs de charges libres respectivement des électrons et des trous.

- $\overrightarrow{J_n}$ et $\overrightarrow{J_p}$ représentent la densité des courants des électrons et des trous respectivement. Ils sont donnés par les équations de transport suivantes:

$$\overrightarrow{J_n} = e\left(n\mu_n \vec{E} + D_n \overrightarrow{grad n}\right), \quad \text{IV– 4}$$

$$\overrightarrow{J_p} = e\left(p\mu_p \vec{E} - D_p \overrightarrow{grad p}\right), \quad \text{IV– 5}$$

où les couples (μ_n, D_n) , et (μ_p, D_p) représentent les mobilités ($cm^2V^{-1}s^{-1}$) et les constantes de diffusion (cm^2s^{-1}) des électrons et des trous respectivement.

A l'équilibre thermodynamique, la tension de diffusion V_d d'après la figure IV-2 s'exprime par [5] :

$$qV_d = E_g - e(V_n + V_p) \quad \text{IV– 6}$$

Avec : $eV_n = E_{Cn} - E_F$ et $eV_p = E_F - E_{Vp}$

D'autre part, on a :

$$n_n p_n = n_i^{\,2} = N_C N_V \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right), \quad \text{IV– 7}$$

Avec pour la région type n :

$$n_n = N_d - N_a = N_D = N_C \exp\left[\frac{(E_F - E_{cn})}{kT}\right], \quad \text{IV– 8}$$

Et pour la région type p :

$$p_p = N_a - N_d = N_A = N_V \exp\left[\frac{(E_{vp} - E_F)}{kT}\right], \quad \text{IV– 9}$$

D'après ces trois équations, on obtient :

$$E_g = kTLn\left(\frac{N_C N_V}{n^2{}_i}\right) \qquad \text{IV– 10}$$

$$eV_n = kTLn\left(\frac{N_C}{N_D}\right) \qquad \text{IV– 11}$$

Et

$$eV_p = kTLn\left(\frac{N_V}{N_A}\right) \qquad \text{IV– 12}$$

D'où l'expression de la tension de diffusion V_d [5]*:*

$$V_d = \frac{kT}{e} Ln(\frac{N_A N_D}{n^2{}_i}) = \frac{1}{e}\left(E_g - kT.Ln(\frac{N_C N_V}{N_A N_D}\right) \qquad \text{IV– 13}$$

L'expression de la largeur de la zone de charge d'espace *W*, généralement comprise entre 0,1 à 1 μm selon les semi-conducteurs et leur dopage), son expression est donnée par :

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_S}{e}\left(\frac{N_A + N_D}{N_A N_D}\right)V_d} \qquad \text{IV– 14}$$

III- Caractéristiques électriques d'une cellule photovoltaïque :

III.1- Généralités :

Dans une cellule photovoltaïque, deux courants s'opposent : le courant d'éclairement et un courant de diode appelé courant d'obscurité qui résulte de la polarisation du composant. L'expression classique du courant délivré dans une charge résistive par une cellule photovoltaïque éclairée est :

$$I(V)=I_{ph}-I_{obsc}(V) \qquad \text{IV– 15}$$

Avec : I_{ph} : courant photogénéré , I_{obsc} : courant d'obscurité

Pour une cellule photovoltaïque idéale, l'équation du courant est donnée par l'expression :

$$I = I_{ph} - I_s\left[\exp(\frac{q(V + IR_s)}{nkT}) - 1\right] \qquad \text{IV– 16}$$

Avec I_s : courant de saturation de la diode, q : charge élémentaire, k : constante de Boltzmann, T : température et R_s : résistance en série.

Le modèle de la cellule parfaite ne considère pas les influences sur le fonctionnement de la durée de vie τ, des pertes de recombinaison en surface, des pertes à l'interface, des résistances

de contact. Ces effets se manifestent par une diminution du rendement de la cellule. Le schéma équivalent de la cellule photovoltaïque réelle (figure IV-3 [1]) tient compte des effets résistifs parasites dus à la fabrication qui sont représentés sur le schéma équivalent par deux résistances : une résistance en série R_s représentant les diverses résistances de contacts et de connexions, et une résistance R_{sh} (Shunt) en parallèle avec le générateur de courant qui caractérise les divers courants de fuites dans la diode et aux effets de bords de la jonction.

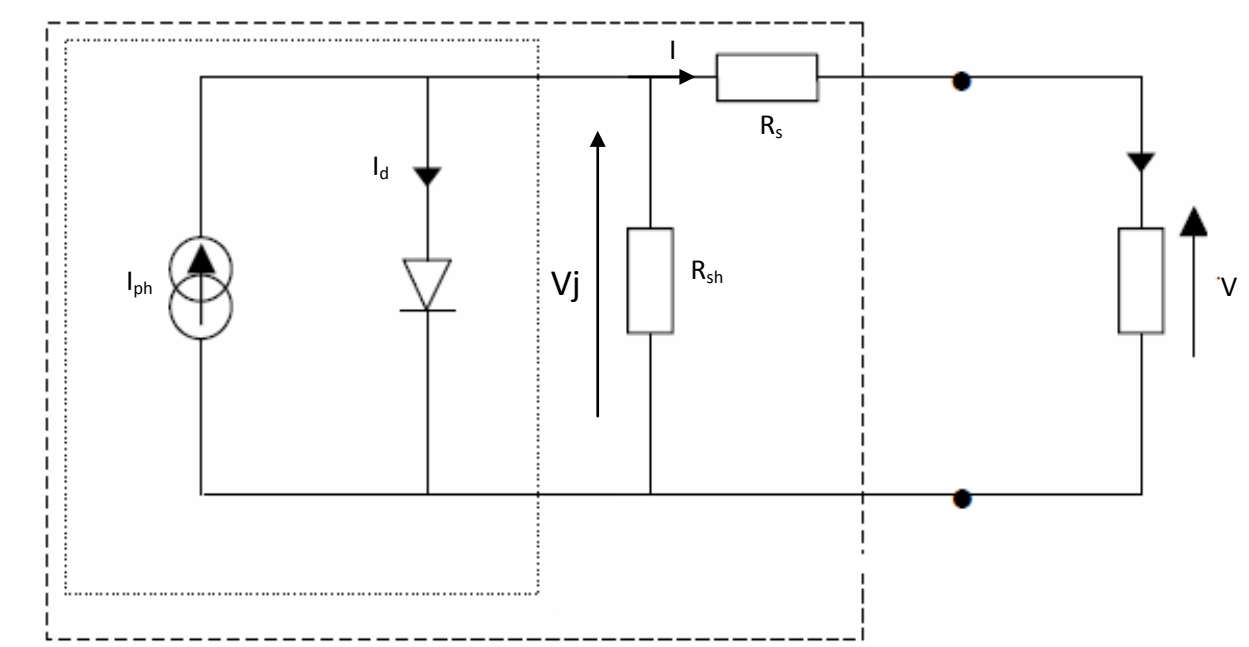


Figure IV-3. Circuit électrique équivalent d'une cellule solaire réelle éclairée.

Le courant total traversant la structure sous éclairement a l'allure donnée sur la figure IV-4. L'équation complète de la cellule photovoltaïque, compte tenu de ces deux résistances s'écrit donc :

$$I = I_{ph} - I_s\left[\exp(\frac{q(V+IR_s)}{nkT}) - 1\right] - \frac{V+IR_s}{R_{sh}}, \qquad \text{IV– 17}$$

Les caractéristiques d'une cellule sous obscurité sont proches de celles d'une diode sous éclairement. Ces caractéristiques sont représentées sur la figure IV-4.

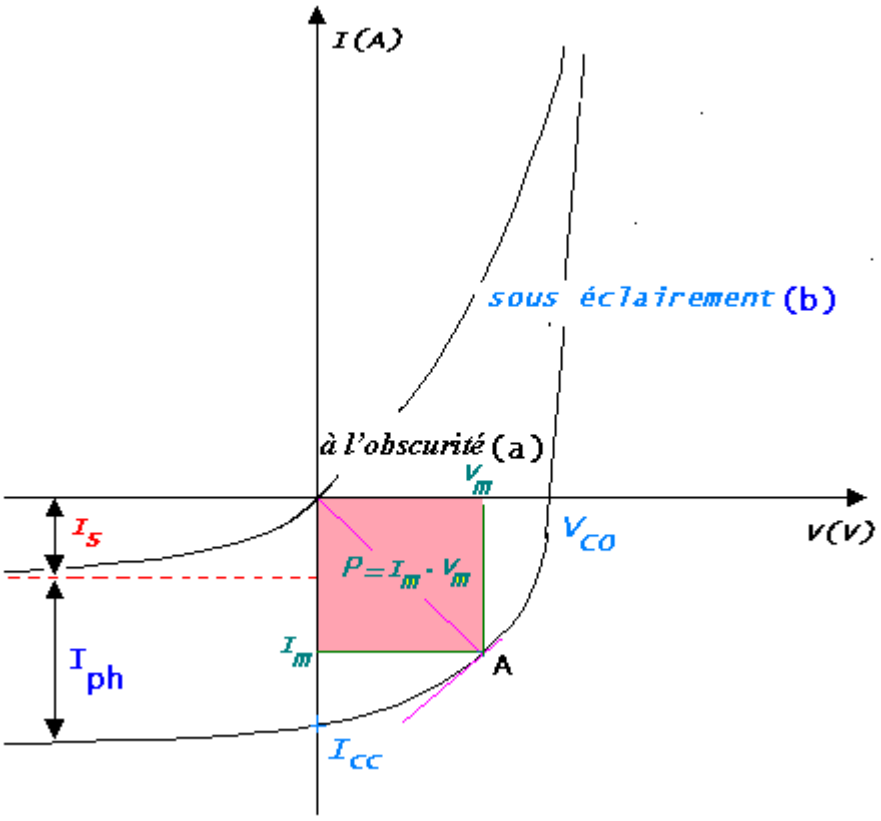


Figure IV-4. Caractéristiques I-V d'une cellule solaire dans l'obscurité et sous éclairement[5]

A partir de la figure IV-4 on déduit les paramètres électriques propres à la cellule et notamment :

I_{cc} : courant de court circuit (obtenu pour V=0).

V_{co} : tension en circuit ouvert (obtenue pour I=0)

I_m : courant à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule photovoltaïque.

V_m : tension à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule photovoltaïque.

On caractérise alors l'efficacité d'une cellule photovoltaïque par :

- La puissance maximale débitée donnée par l'expression :

$$P_m = V_m . I_m \qquad \text{IV– 18}$$

- Le facteur de forme FF ou facteur de remplissage donné par l'expression :

$$FF = \frac{P_m}{I_{CC}.V_{CO}} = \frac{I_m.V_m}{I_{CC}.V_{CO}} \qquad \text{IV– 19}$$

-Le rendement énergétique ou rendement de conversion donné par l'expression :

$$\eta_e = \frac{P_m}{P_{Solaire}} = \frac{FF.I_{CC}.V_{CO}}{P_{Solaire}} \qquad \text{IV– 20}$$

III.2- Modélisation d'algorithme numérique

Dans cette partie, on se propose de détérminer théoriquement les paramètres caractéristiques d'une photodiode à partir de sa caractéristiques I(V). Ces caractéristiques sont : la résistance série (R_s), la résistance shunt (R_{sh}), le photocourant (I_{ph}), le courant de saturation (I_s) et le facteur de qualité de la diode (a). Cette étude est limitée au modèle à une diode (modèle de simple exponentielle).

Lorsque la cellule solaire est réelle sa résistance série R_s est différente de zéro et sa résistance shunt R_{sh} est finie. L'expression I(V) est donc :

$$I = I_{ph} - I_s\left[\exp(\frac{q(V+IR_s)}{aN_sKT}) - 1\right] - \frac{V+IR_s}{R_{sh}} \qquad \text{IV– 21}$$

Avec $\frac{KT}{q} = V_T$ est le potentiel thermique et N_s est le nombre de modules en série formant la cellule.

L'objectif visé consiste à utiliser la méthode de Newton Raphson pour la détermination des cinq paramètres (R_s, R_{sh}, I_{ph}, I_s, a) d'une photodiode à partir du modèle de simple exponentielle.

Pour ce faire, on a considéré cinq points représentatifs de la caractéristique I(V) (figure IV-5) : **(I_{sc},0)** ; **(I_x,V_x)** ; **(I_{mp}, V_{mp})** ; **(I_{xx}, V_{xx})** et **(0,V_{oc})**.

Avec : $V_x = \frac{V_{oc}}{2}$ et $V_{xx} = \frac{V_{oc}+V_{mp}}{2}$

I_{mp} , V_{mp} : courant et tension au maximum de puissance respectivement.

I_{sc} : courant de court circuit.

V_{oc} : tension de circuit ouvert

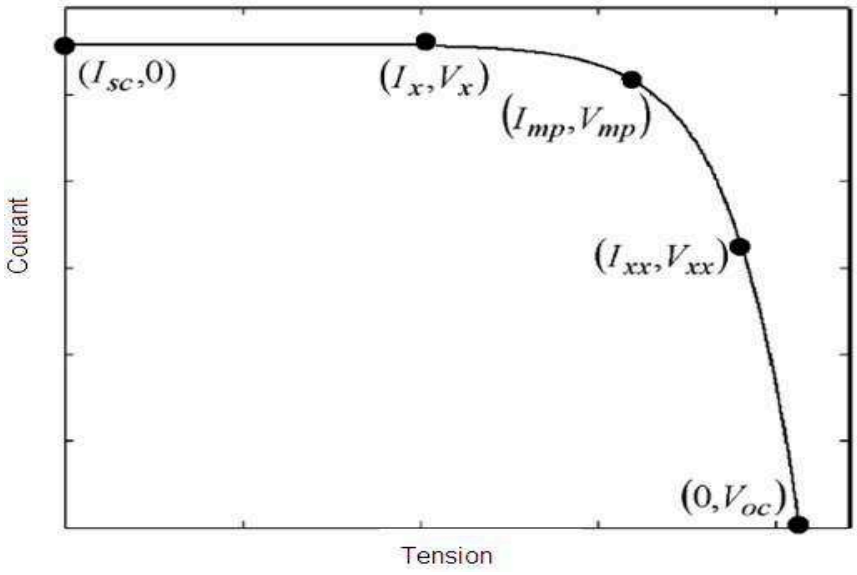


Figure IV-5. Les cinq points remarquables de la caractéristique I (V) à considérer pour la détermination des paramètres (R_s, R_{sh}, I_{ph}, I_s, a) d'une photodiode [2].

On a écrit les fonctions f(I,V) pour ces cinq points remarquables de la caractéristique I(V), avec :

$$f(I,V) = I - I_{ph} + I_s\left[\exp(\frac{q(V+IR_s)}{aN_sKT}) - 1\right] + \frac{V+IR_s}{R_{sh}} = 0 \qquad \text{IV– 22}$$

Le problème est donc réduit à la résolution du système de cinq équations (S) suivant à cinq inconnues (R_s, R_{sh}, I_{ph}, I_s, a) :

$$(S)\quad \begin{cases} f_1(I_{sc},0) = I_{sc} - I_{ph} + I_s\left[\exp(\frac{q(I_{sc}R_s)}{aN_sKT}) - 1\right] + \frac{I_{sc}R_s}{R_{sh}} = 0 \\ f_2(I_x,V_x) = I_x - I_{ph} + I_s\left[\exp(\frac{q(V_x+I_xR_s)}{aN_sKT}) - 1\right] + \frac{V_x+I_xR_s}{R_{sh}} = 0 \\ f_3(I_{mp},V_{mp}) = I_{mp} - I_{ph} + I_s\left[\exp(\frac{q(V_{mp}+I_{mp}R_s)}{aN_sKT}) - 1\right] + \frac{V_{mp}+I_{mp}R_s}{R_{sh}} = 0 \\ f_4(I_{xx},V_{xx}) = I_{xx} - I_{ph} + I_s\left[\exp(\frac{q(V_{xx}+I_{xx}R_s)}{aN_sKT}) - 1\right] + \frac{V_{xx}+I_{xx}R_s}{R_{sh}} = 0 \\ f_5(0,V_{oc}) = -I_{ph} + I_s\left[\exp(\frac{qV_{oc}}{aN_sKT}) - 1\right] + \frac{V_{oc}}{R_{sh}} = 0 \end{cases}$$

La méthode de résolution Newton Raphson est utilisée pour la résolution de système de cinq équations non linéaires à cinq inconnues suivant :

$$\begin{pmatrix} x_1(k+1) \\ x_2(k+1) \\ x_3(k+1) \\ x_4(k+1) \\ x_5(k+1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1(k) \\ x_2(k) \\ x_3(k) \\ x_4(k) \\ x_5(k) \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \frac{\partial f_1}{\partial x_3} & \frac{\partial f_1}{\partial x_4} & \frac{\partial f_1}{\partial x_5} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \frac{\partial f_2}{\partial x_3} & \frac{\partial f_2}{\partial x_4} & \frac{\partial f_2}{\partial x_5} \\ \frac{\partial f_3}{\partial x_1} & \frac{\partial f_3}{\partial x_2} & \frac{\partial f_3}{\partial x_3} & \frac{\partial f_3}{\partial x_4} & \frac{\partial f_3}{\partial x_5} \\ \frac{\partial f_4}{\partial x_1} & \frac{\partial f_4}{\partial x_2} & \frac{\partial f_4}{\partial x_3} & \frac{\partial f_4}{\partial x_4} & \frac{\partial f_4}{\partial x_5} \\ \frac{\partial f_5}{\partial x_1} & \frac{\partial f_5}{\partial x_2} & \frac{\partial f_5}{\partial x_3} & \frac{\partial f_5}{\partial x_4} & \frac{\partial f_5}{\partial x_5} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ f_4 \\ f_5 \end{pmatrix}$$

Avec $\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_{ph} \\ I_s \\ a \\ R_s \\ R_{sh} \end{pmatrix}$

Un bon choix des conditions initiales des inconnues à déterminer favorise la convergence du programme. Pour cela, on a fixé les conditions initiales à :

$$Iph_0 = I_{sc}$$

$$Rs_0 = \frac{(\mathrm{Voc} - \mathrm{Vxx})}{\mathrm{Ixx}}$$

$$Rsh_0 = \frac{\mathrm{Vx}}{(\mathrm{Isc} - \mathrm{Ix})}$$

$$Is_0 = \frac{Iph_0 - (\frac{\mathrm{Voc}}{Rsh_0})}{(\exp\left(\frac{\mathrm{Voc}}{aKT}\right) - 1)}$$

La résolution numérique de ces expressions a été faite par Matlab, le programme écrit est présenté en annexe 1.

Les solutions sont aussi exposés graphiquement en fonction du nombre d'itérations afin d'évaluer la convergence des paramètres déterminés.

III.3- Modélisation simple de la photodiode

Lorsqu'on considère le modèle classique de la diode associé à l'Eq. IV-17, le calcul et la représentation de I(V) est relativement complexe car I est une fonction récursive (i.e. I dépend de I).

Nous allons donc utiliser une présentation simplifiée, et donc approximative, du modèle classique, en considérant d'abord que le circuit est à vide.

a- 1er cas : modèle simplifié de la diode à l'obscurité :

Le courant de court-circuit est nul dans ce cas. Le circuit considéré est représenté sur la figure IV-6.

Notons que le courant I est inversé par rapport aux schémas classiques.

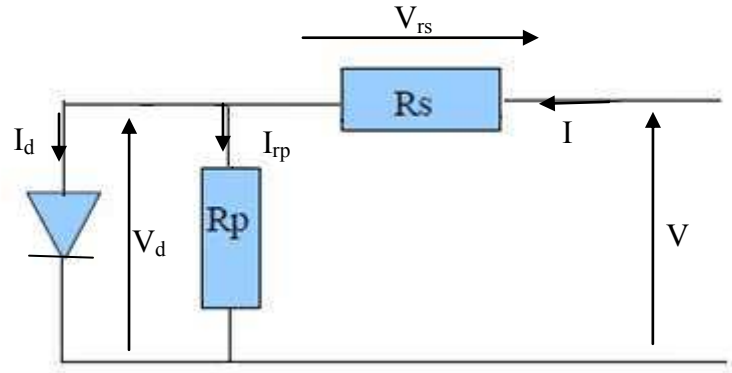


Figure IV-6. Schéma du modèle simplifié de la photodiode dans l'obscurité.

On a : $I_d = I_s(\exp(\frac{qV_d}{nkT}) - 1)$ on pose $\frac{q}{nkT} = a$ pour simplifier IV– 23

De plus :

$$V = V_{rs} + V_d = IR_s + V_d \qquad \text{IV– 24}$$

$$I = I_d + I_{rp} = I_d + \frac{V_d}{R_p} \qquad \text{IV– 25}$$

Nous allons tracer des réseaux de caractéristiques I(V) obtenues lorsqu'un paramètre (a, Rs, Rp, ou Is) varie. Les domaines de variation des paramètres sont a priori bornés à :

a : de 5 à 30 V^{-1}

I_s : de $1e^{-12}$ à 10^{-8} A

R_s : de 0 à 10^6 Ω

R_p : de 300 à 10^{10} Ω

La variable des graphes est V, la fonction est I.

$I = I_s\left[\exp(aV_d) - 1\right] - \frac{V_d}{R_p}$ sera calculé (en premier) en fonction de V_d

$V = IR_s + V_d$ sera calculé (en second) en fonction de V_d et I.

- *Résultats lorsque a varie :*

Les caractéristiques I(V) d'une diode parfaite (R_s = 0 ; $R_p \rightarrow \infty$) calculées pour I_s= 10^{-10}A et a prenant les valeurs de 40, 25 et 12V^{-1} successivement, sont représentées sur la figure IV-7, à gauche en échelle linéaire, à droite en échelle semi-logarithmique.

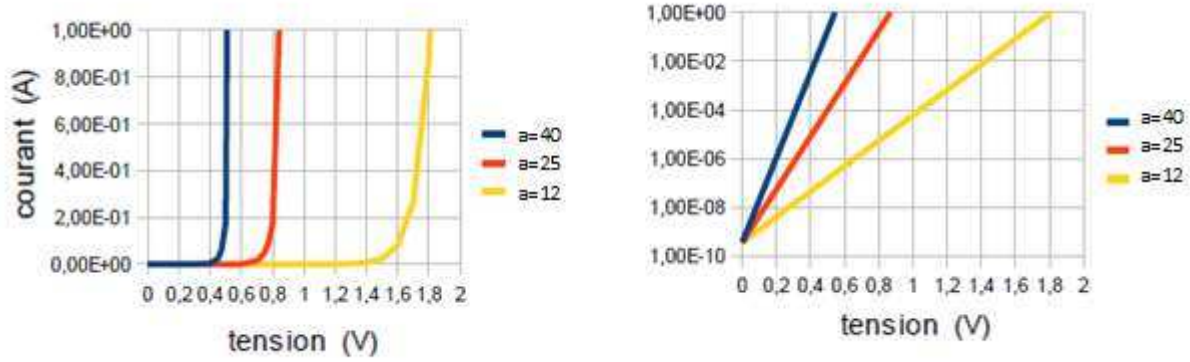


Figure IV-7. Caractéristiques I (V) de la diode parfaite lorsque a varie (I_s= $1e^{-10}$A)

En coordonnées semi-logarithmique ces caractéristiques sont des droites car on peut négliger le terme -1 devant la valeur de l'exponentielle. La pente de ces droites est a. Notons qu'une non linéarité négligeable est introduite par le changement du log décimal en log népérien.

Pour a= 40, on retrouve une caractéristique proche de celle de la diode au silicium classique.

- *Résultats lorsque Rs varie :*

Le graphique de la figure IV-8 représente la caractéristique I(V) en coordonnées semi-logarithmique d'une diode simplifiée calculée avec : I_s = 10^{-9}A, a = 25 V^{-1}, R_p = 3kΩ et pour R_s variant de 0 à 30 Ω.

On a aussi reporté en vert la caractéristique théorique du modèle exponentiel de la diode sans résistance série ($R_s = 0$) ni parallèle ($R_p \rightarrow \infty$). C'est une droite de pente a = 25 et d'ordonnée à l'origine proche de log(I_s).

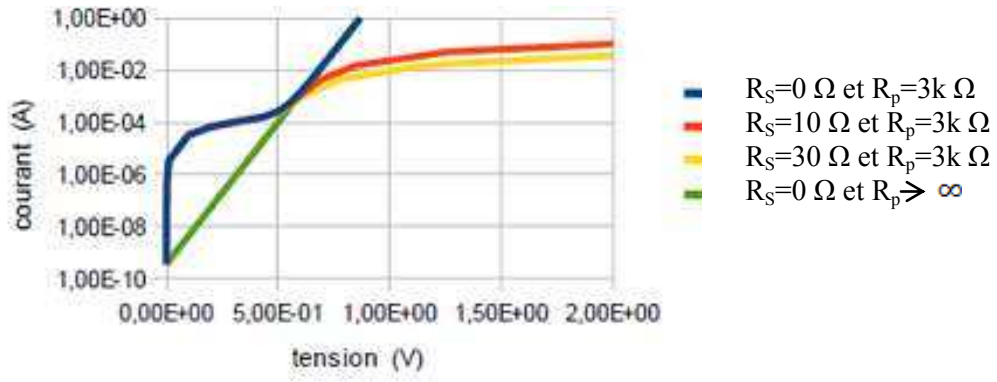


Figure IV-8. Caractéristiques I (V) d'une diode à R_s variable

Lorsque V et I sont faibles (V compris entre 0 et 0,5 V) on observe un écart par rapport à la diode idéale uniquement pour la courbe bleue, donc calculée à R_s nul. C'est donc l'effet de la résistance parallèle qui est prépondérant du côté des faibles tensions. Pour V compris entre 0,5 et 2 V, la courbe bleue rejoint la courbe de la diode idéale, donc l'effet de R_p devient négligeable. Par contre, c'est l'effet de R_s qui est prépondérant de ce côté-là car les courbes jaune et rouge calculées pour 2 valeurs de R_s (10 et 30 Ω) s'écartent de la caractéristique idéale. La résistance parallèle s'observe comme une fonction logarithmique dans la zone faible tension (entre 0 et 0,5 V) ; la résistance série comme fonction logarithmique dans la zone forte tension, et fort courant (entre 0,5 et 2 V). C'est simplement la loi d'Ohm qui s'appliquera au circuit en ne considérant que :

- soit R_p lorsque $0 < V < 0,5$ V et à faibles courants, l'influence de R_s étant négligeable,
- soit R_s lorsque $0,5 V < V < 2$ V, l'influence de R_p étant alors négligeable.

- *Résultats lorsque Rp varie :*

Sur la figure IV-9 est représentée la caractéristique I(V) d'une diode simplifiée avec :
$I_s = 10^{-9}$A, a = 25 V^{-1}, $R_s = 0$, et pour R_p variant de 300 Ω à 300 kΩ.
On a aussi reporté en vert la caractéristique théorique du modèle exponentiel de la diode sans résistance série ($R_s = 0$) ni parallèle ($R_p \rightarrow \infty$).

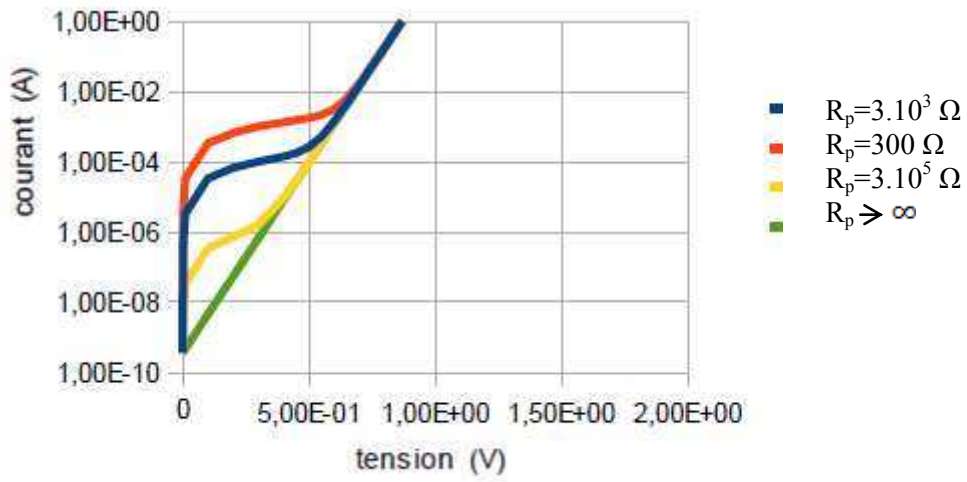


Figure IV-9. Caractéristiques I (V) d'une diode à R_p variable, R_s = 0 Ω

A forte tension, i.e. V > 0,6 V, l'asymptote des courbes est confondue avec la caractéristique de la diode parfaite et coupe l'axe vertical à environ log (I_s), dans les mêmes approximations que précédemment. Pour les tensions inférieures à 0,5 V, la caractéristique de la diode simplifiée s'écarte de la caractéristique idéale, d'autant plus que R_p prend une petite valeur. On vérifie aisément les valeurs des « plateaux », en particulier pour la tension de 0,3V qui produit un courant de $1e^{-3}$A (1mA) dans 300Ω. La loi d'Ohm est directement appliquée V = R_p.I dans cette zone.

- *Résultats lorsque I_s varie :*

Les trois caractéristiques présentées sur la figure IV-10 correspondent au résultat du calcul de I(V) pour : R_s = 0, R_p= 3.10^4 Ω , a= $25V^{-1}$, et pour I_s variant de 10^{-10} à 10^{-8}A.

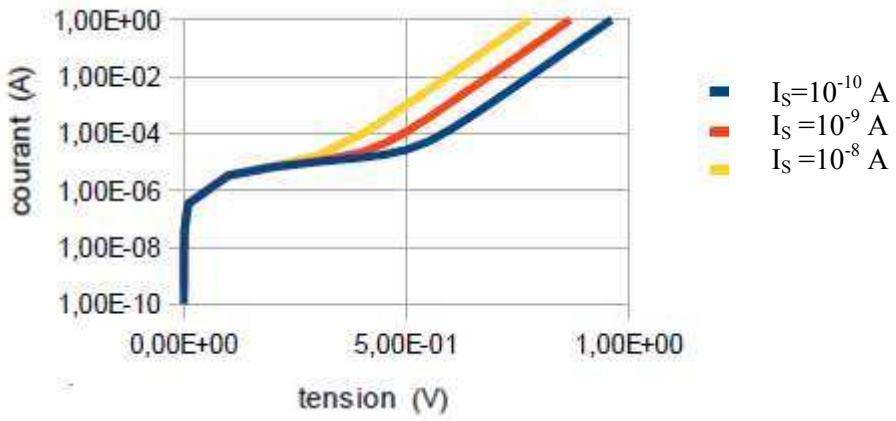


Figure IV-10. Caractéristiques I (V) d'une diode à I_s variable, Rs=0, Rp=30000Ω

On retrouve l'effet prépondérant de la résistance parallèle du côté des faibles tensions (V <0,5V), c'est elle qui écarte les caractéristiques de leur tracé idéal. Du côté des tensions supérieures à 0,5 V, le comportement est ici encore linéaire; l'asymptote prolongée permet de fixer log (I_s) approximativement, à l'intersection avec l'axe vertical. L'effet prépondérant de Is a lieu du côté des fortes tensions (V > 0,5 V).

b- 2ème cas : modèle simplifié de la diode, sous éclairement :

Par rapport à la figure IV-6 (schéma électrique du modèle de la diode simplifié), on introduit un générateur de courant (parfait) pour simuler la génération du courant photocréé iL. La figure IV-11 représente les caractéristiques I-V de la diode simplifiée pour les valeurs des paramètres : a=25, I_s= 10^{-12}A, R_s=10^{-2}, R_p=10^9, et pour iL = 100µA, 1µA et 0,1nA. On a ajouté en rouge la caractéristique de la diode idéale dans l'obscurité (iL = 0), pour comparaison.

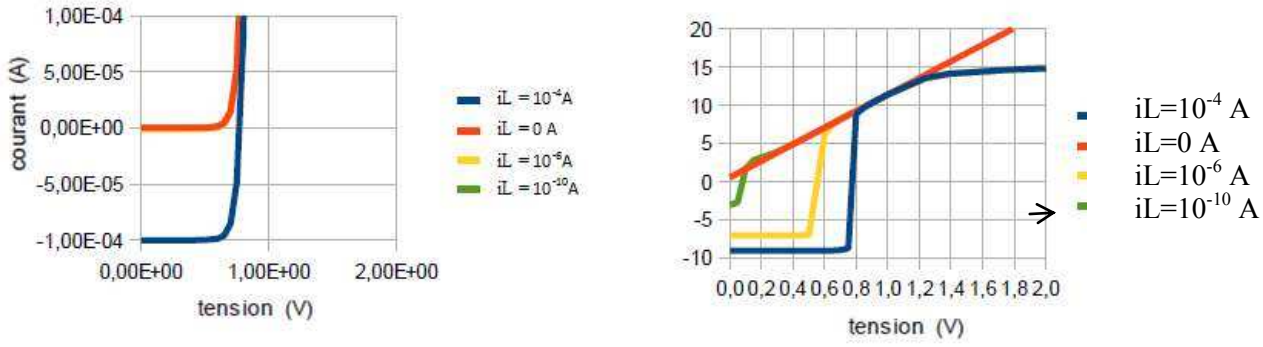


Figure IV-11. Caractéristiques I(V) de la diode simplifiée pour différentes valeurs de iL, à gauche en coordonnées linéaires, à droite en coordonnées semi-logarithmiques.

Sur la Figure IV-11-gauche, comme la représentation est en coordonnées linéaires, les caractéristiques qui correspondent à iL=10^{-6} et 10^{-10} sont quasiment confondues avec la diode parfaite.

A droite, en coordonnées semi-logarithmiques, on distingue plus facilement toutes les caractéristiques, et on distingue 3 zones. Rappelons que la diode parfaite est représentée par la droite rouge.

- Au-delà de 1,4 V les 3 caractéristiques sous éclairement, donc avec iL non nul, sont confondues, et différentes de celle de la diode parfaite à cause de la résistance série R_s ;

- puisque R_s est choisie ici avec une faible valeur (100 Ω), dans la zone 0,8V à 1,4V les 3 caractéristiques sous éclairement se confondent avec la diode parfaite ;
- pour les tensions inférieures à 0,8V, on différencie bien les 3 caractéristiques. Les parties de courbes de courant négatif, qui correspondent à la production du photocourant iL, sont horizontales, car on a imposé un générateur de courant parfait.

L'évolution des courants négatifs vers les courants positifs est en partie contrôlée par la résistance parallèle R_p. C'est le cas de la courbe verte (R_p= $1e^9$ et iL= $1e^{-10}$) où R_p vient court-circuiter le générateur de courant iL. On constate ce phénomène par la remontée de la caractéristique au dessus de celle de la diode parfaite, pour les très faibles valeurs de la tension (0,2 v environ). Cet effet est d'autant plus important que la valeur du courant iL est faible et/ou que R_p est de faible valeur.

Sinon, c'est la « compétition » entre le courant de diode parfaite (en rouge) et le courant iL (en jaune ou en bleu) qui fixe le changement de sens ; c'est à dire lorsque le courant (positif ici) de la diode parfaite atteint une valeur supérieure à celle de iL (négatif ici), il devient prépondérant.

Ce genre de caractéristique est donc assez idéalisé.

B- Résultats expérimentaux sur cellule élaborée par pulvérisation chimique sans air (PSA) : caractérisations structurale, morphologique, optique et électrique

Les matériaux élaborés sont maintenant inclus dans un dispositif photovoltaïque tels que ceux représentés sur la figure IV-12: $CuInS_2$/ZnO/SnO_2/verre ou $CuInS_2$/In_2S_3/ZnO/SnO_2/verre. Dans ces dispositifs :

- le matériau ternaire $CuInS_2$ est l'absorbeur,
- le binaire ZnO joue le rôle d'une fenêtre optique dans le premier dispositif, et celui d'une couche tampon dans la deuxième cellule,
- le binaire In_2S_3 joue le rôle de fenêtre optique ; il est déposé par CBD pour des raisons pratiques.

Dans cette partie nous allons comparer les résultats obtenus sur les cellules 1 et 2, de façon à illustrer l'importance des couches « tampon » et « fenêtre optique ».

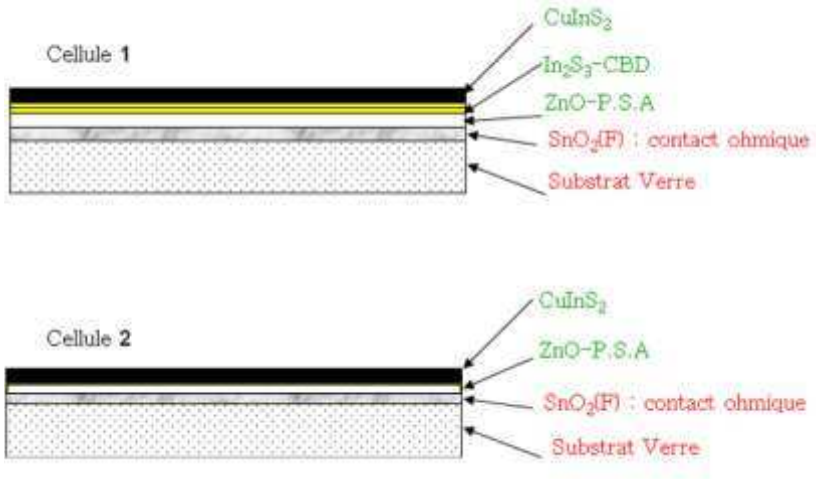


Figure IV-12. Schématisation des cellules étudiées à base de $CuInS_2$ élaborées par P.S.A.

I- Analyse cristallographique :

La caractérisation structurale de la couche de ZnO élaborée par PSA sur un substrat de SnO_2/verre est étudiée par diffraction des rayons X. Le résultat est reporté sur la figure IV-13. On constate que cette couche mince de ZnO est bien cristallisée, dans la structure hexagonale (wurtzite) caractérisée par l'orientation principale (002). Le film de SnO_2 est bien cristallisé dans la structure tétragonale orientée préférentiellement selon la direction (200). D'autres pics correspondants aux plans (100), (101), (102) et (110) du ZnO et (110), (101), (200), et (211) du SnO_2 sont également observés.

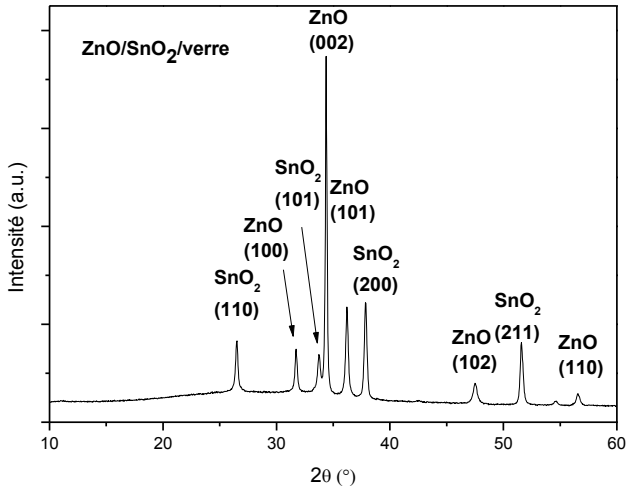


Figure IV-13. Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO élaborées par P.S.A sur SnO_2/verre.

La couche de In_2S_3 constituant la fenêtre optique est composée de deux dépôts successifs réalisés par CBD sur ZnO / SnO_2 / verre dans les conditions identiques à celles décrites dans le chapitre 3 (paragraphe I-1).

La cellule 1 comprend la fenêtre optique, la couche mince de $CuInS_2$ est donc pulvérisée sur In_2S_3 / ZnO / SnO_2 / verre.

Le dépôt de l'absorbeur $CuInS_2$ directement sur ZnO / SnO_2 / verre donne lieu à la cellule 2.

Les spectres de diffraction des rayons X des deux cellules sont reportés sur la figure IV-14 et IV-15. On constate que les différents matériaux constituant la cellule 1 sont clairement identifiés, indiquant une bonne cristallinité de l'ensemble de la structure. Le spectre de diffraction de la cellule 2 est dominé par le pic (002) de ZnO, alors que les pics du $CuInS_2$ sont peu intenses. Il semble donc que la structure cristalline soit de meilleure qualité dans le cas de la cellule 1.

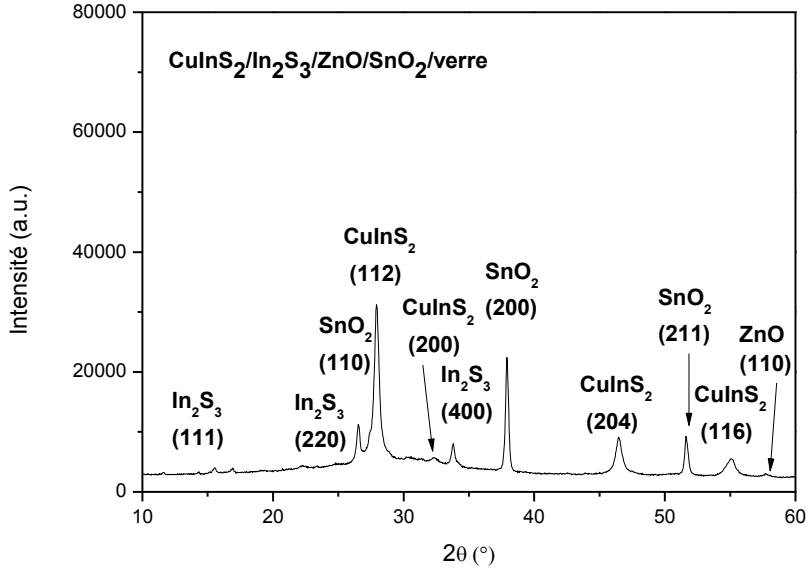


Figure IV-14. Spectres de diffraction des rayons X de la cellule 1.

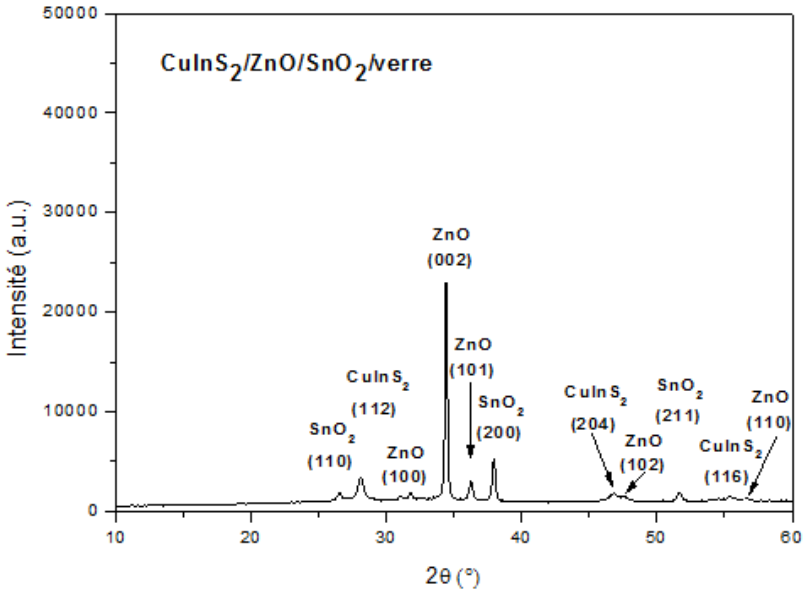


Figure IV-15. Spectres de diffraction des rayons X de la cellule 2.

II- Analyse de la topographie par MEB :

Les topographies de surface du matériau $CuInS_2$ pulvérisé sur différents substrats (verre, ZnO/SnO_2/verre et $In_2S_3/ZnO/SnO_2$/verre) observées par MEB sont présentées sur la figure IV-16. On remarque que les couches de $CuInS_2$ obtenues montrent une bonne adhésion au substrat.

Des observations intéressantes au niveau de la nucléation de la couche peuvent être notées. En fait les films croissent par la nucléation de grains qui coagulent en îlots pour former une structure dense. La figure IV-17 présente l'image de MEB en tranche observée sur ZnO pulvérisé sur SnO_2/verre (image de gauche), et sur $CuInS_2$ pulvérisé sur $In_2S_3/ZnO/SnO_2$/verre (image de droite). Les différentes interfaces sont clairement discernables, indiquant une bonne microstructure des films.

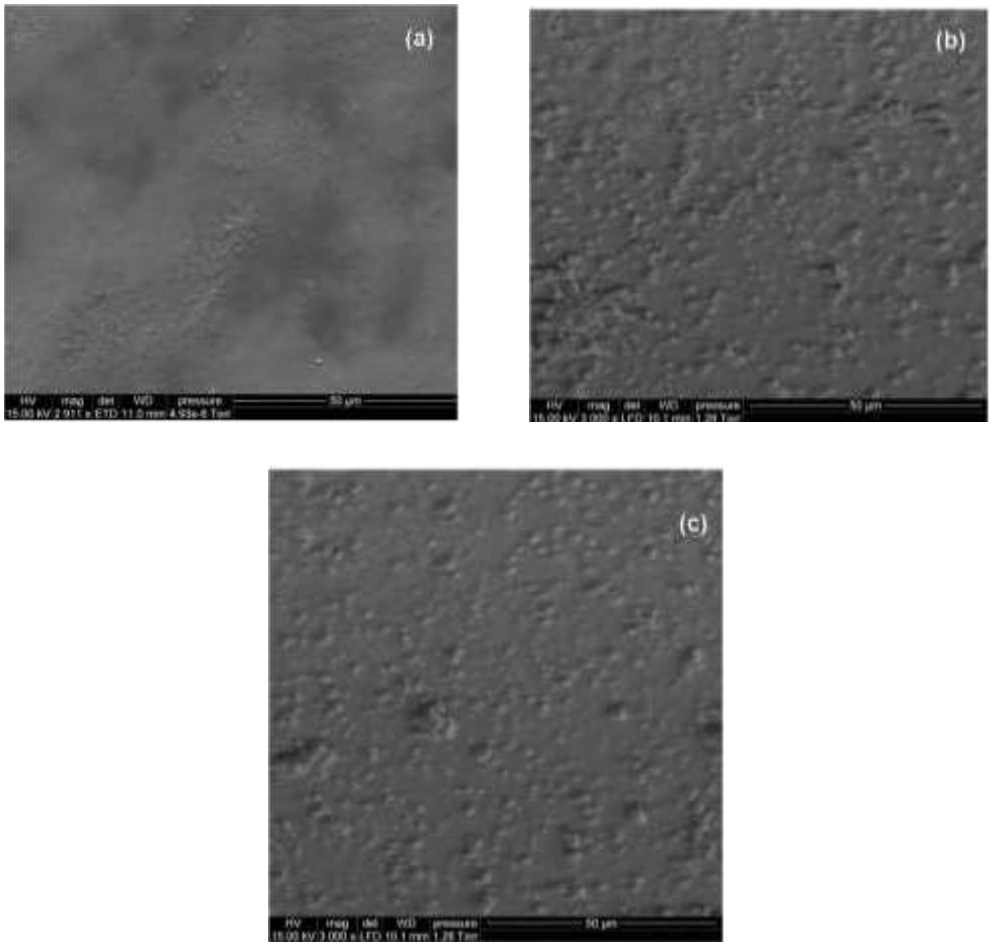


Figure IV-16. Images MEB de la surface des couches minces de $CuInS_2$ pulvérisées sur substrat de : (a) verre, (b) ZnO/SnO_2/verre et (c) $In_2S_3/ZnO/SnO_2$ /verre.

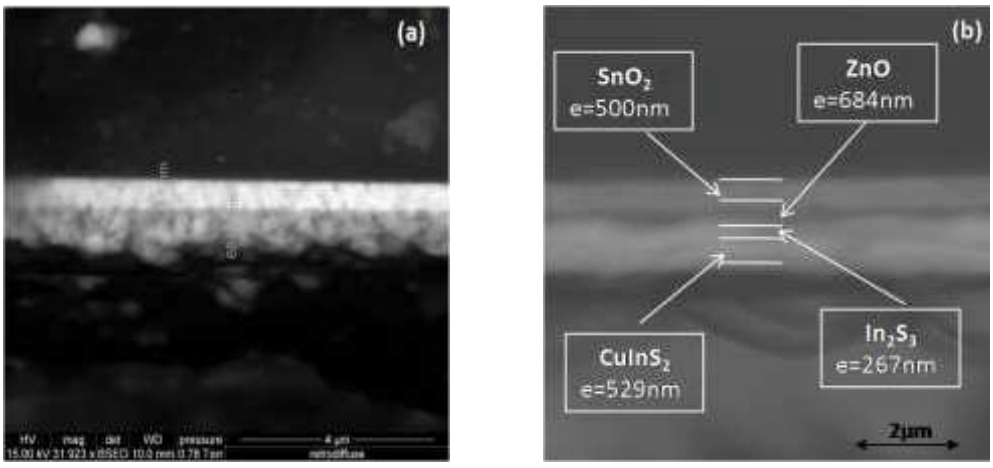


Figure IV-17. Micrographie MEB prise sur la tranche de (a) ZnO/SnO_2/verre, (b) $CuInS_2/In_2S_3/ZnO/SnO_2$/verre élaborées par PSA.

III- Propriétés optiques :

La figure IV-18 représente les spectres de transmission et de réflexion des cellules 1 et 2. On constate que la transmission dans la région de transparence pour le $CuInS_2$ déposé sur le substrat ZnO/SnO_2/verre, est plus grande que celle pour la cellule 1. Le front d'absorption du côté des petites longueurs d'onde est également plus aigü. On peut voir un déplacement du front d'absorption intrinsèque vers les plus grandes longueurs d'onde lorsque le $CuInS_2$ est pulvérisé sur $In_2S_3/ZnO/SnO_2$/verre, par rapport à celui déposé sur ZnO/SnO_2/verre. En plus pour le $CuInS_2$ déposé sur In_2S_3/ZnO/verre on remarque dans la zone [500-900] nm la présence de deux bords d'absorption intrinsèques qui peuvent correspondre aux bords d'absorption des composés $CuInS_2$ et In_2S_3 alors que les bords du ZnO et du SnO_2 sont plutôt dans le domaine de l'ultra violet.

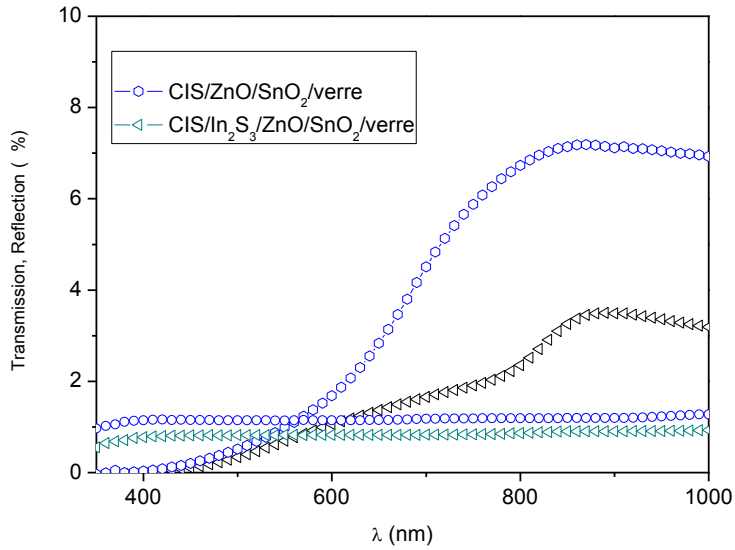


Figure IV-18. Spectres de transmission- réflexion de $CuInS_2/ZnO/SnO_2$/verre et $CuInS_2/In_2S_3/ZnO/SnO_2$/verre

En effet, pour la cellule 1, on remarque la présence de deux fronts d'absorption dans le domaine spectral [500-850] nm, le premier front est contenu dans le domaine [500-700] nm et le second dans le domaine [700-850] nm. Ces deux fronts correspondent respectivement à l'absorption intrinsèque des matériaux In_2S_3 et $CuInS_2$.

Les matériaux ZnO et SnO_2 sont transparents dans le domaine du visible [500-850] nm; leur gap optique est respectivement égal à 3 et 3,2 eV, c'est la raison pour laquelle on n'observe

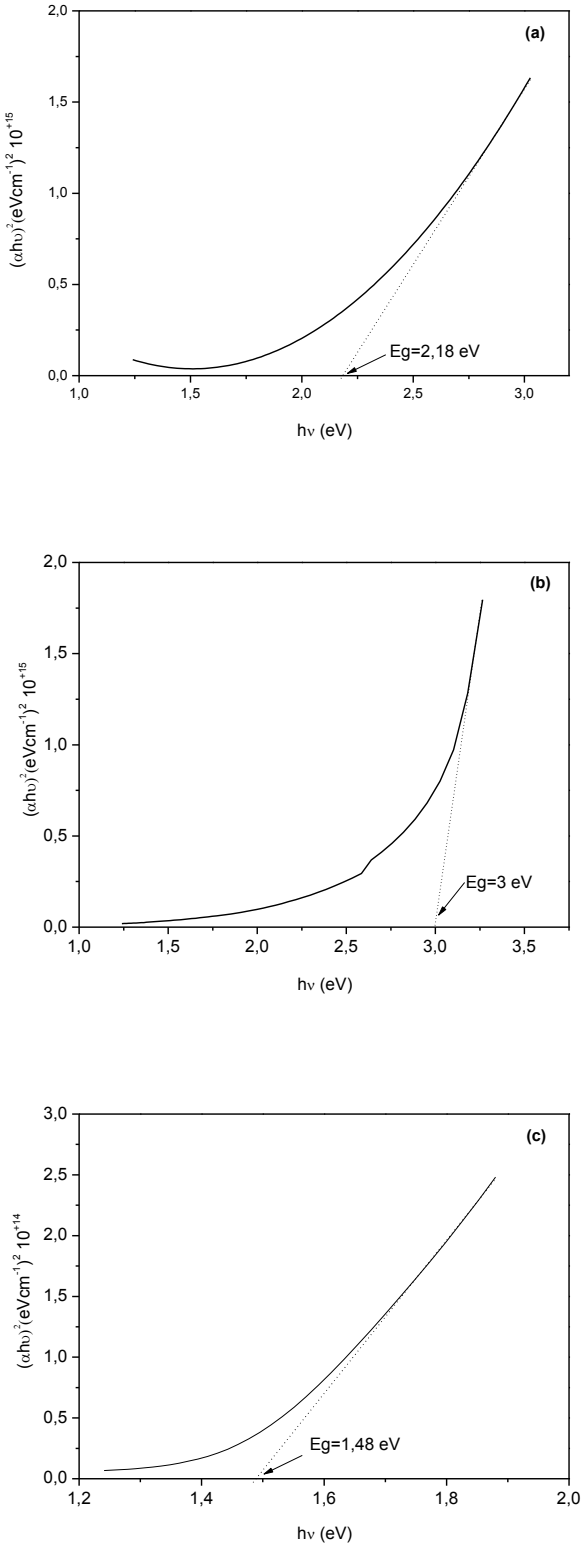


Figure IV-19. Représentation graphique de $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ des couches minces de : (a) In_2S_3/verre, (b) ZnO/verre et (c) $CuInS_2$/verre.

qu'un seul front d'absorption pour le $CuInS_2$ déposé sur ZnO/SnO_2/verre correspondant à l'absorption intrinsèque du matériau $CuInS_2$.

Sur la figure IV-19, nous avons tracé les variations $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ au voisinage du seuil d'absorption pour les différentes couches élaborées : In_2S_3/verre, ZnO/verre et $CuInS_2$/verre. L'obtention d'une partie linéaire confirme le fait que l'absorption est de nature directe permise. Le tableau IV-1 rassemble les différentes valeurs de l'énergie des transitions directes permises des différentes couches minces élaborées.

Tableau IV-1 : Energie de gap des différents matériaux élaborés

Matériau	SnO_2/verre	ZnO/verre	In_2S_3/verre	$CuInS_2$/verre	$CuInS_2$/ZnO/verre	$CuInS_2$/ In_2S_3/ZnO/verre
Eg (eV)	3,2	3	2,18	1,4 [3]	1,52	1,5

Le gap optique varie de 1,48 à 1,52 eV pour le $CuInS_2$ déposé sur verre et sur ZnO/SnO_2/verre respectivement. Cette légère différence peut être expliquée par le changement morphologique et cristallographique du $CuInS_2$ lorsqu'il est déposé sur une couche cristallisée telle que le ZnO ou le In_2S_3, par rapport au substrat de verre amorphe.

IV- Caractérisation électrique des cellules 1 : $CuInS_2/In_2S_3/ZnO/SnO_2$/verre, et 2 : $CuInS_2$/ ZnO/SnO_2/verre ; extraction des paramètres et discussion

Pour la mesure des caractéristiques courant-tension I(V) des cellules 1 et 2, on a utilisé un contact à la laque d'argent sur l'absorbeur $CuInS_2$ et un autre sur la couche de SnO_2 (figure IV-20). La surface active de contact est de 0,5 mm^2. Les caractéristiques sont relevées point par point, et en régime statique pour chaque point.

La figure IV-21 représente la caractéristique I(V) de la cellule 1 dans l'obscurité, en coordonnées linéaires à gauche, et semi-logarithmiques à droite (sur l'axe vertical on a en fait représenté les valeurs de log (i) +13 en coordonnée linéaire ; la valeur 13 est prise en référence pour recentrer l'ensemble des courbes sur des portions d'axe facilement identifiable.

En fait, l'ampèremètre utilisé a une sensibilité de 10^{-13} A, ce qui représente la plus petite valeur mesurable par notre instrumentation. L'échelle verticale est donc relative).
Nous n'avons pas mesuré de différence en présence d'une lumière blanche éclairant la surface du dispositif.

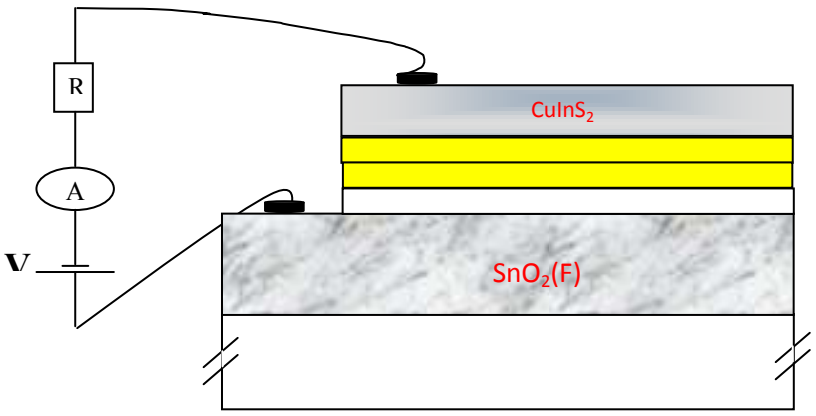


Figure IV-20. Configuration schématique pour la mesure de la caractéristique I-V de la structure $CuInS_2/In_2S_3/ZnO/SnO_2$/verre

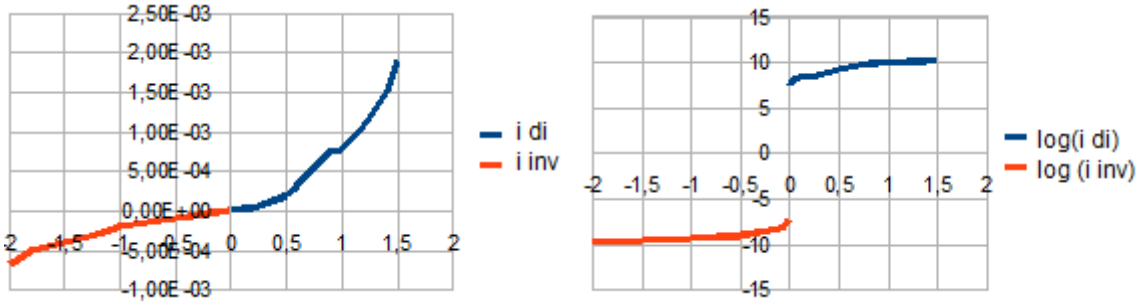


Figure IV-21 : Caractéristiques I(V) de la cellule 1 dans l'obscurité

Nous présentons maintenant l'analyse de ces caractéristiques à l'aide du modèle de la diode simplifié exposé plus haut (fin du paragraphe I du présent chapitre). La figure IV-21 représente la caractéristique directe de la photodiode, en représentation linéaire à gauche et semi-logarithmique à droite. La courbe expérimentale est tracée en bleu, et la simulation, en rouge. Les paramètres de simulation: $a=10V^{-1}$, $I_s=4.10^{-6}$ A, $R_s=4{,}5.10^{2}\Omega$ $R_p=6.10^{3}\Omega$.

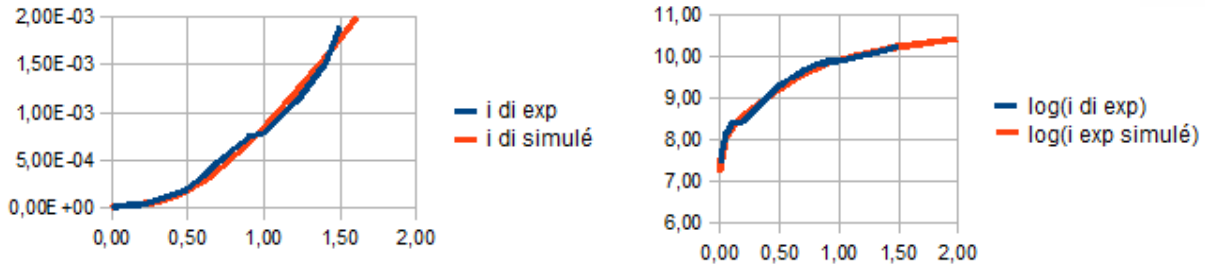


Figure IV-22 : caractéristique I(V) de la cellule 1. La courbe expérimentale est tracée en bleu, la simulation en rouge. Les paramètres de la simulation sont $a=10V^{-1}$, $I_s=4.10^{-6}$ A, $R_s=4{,}5.10^{2}\Omega$ $R_p=6.10^{3}\Omega$.

L'effet d'une variation de R_p est reporté sur la figure IV-23. Peu d'effet sont constatés sur la partie négative de la caractéristique. Sur la partie positive et à faible tension, la courbe

pratique est encadrée par deux simulations à R_p = 2 et 10 kΩ. On montre ainsi que l'ordre de grandeur de R_p est donc assez bien déterminé.

De même, la variation de R_s est étroitement encadrée comme le montre la figure IV-24 : sur la partie négative de la caractéristique (fig. IV-24 gauche) ainsi qu'à forte tension sur la partie positive de la caractéristique, la courbe expérimentale est encadrée pour des valeurs de R_s variant de 400 à 500 Ω.

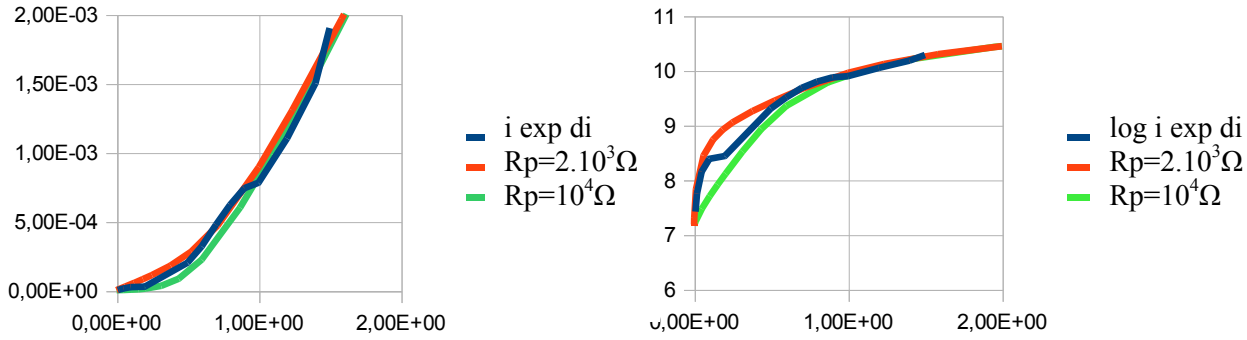


Figure IV-23 : Caractéristiques I(V) de la cellule 1. La courbe expérimentale est tracée en bleu. R_p varie de 2 à 10 kΩ.

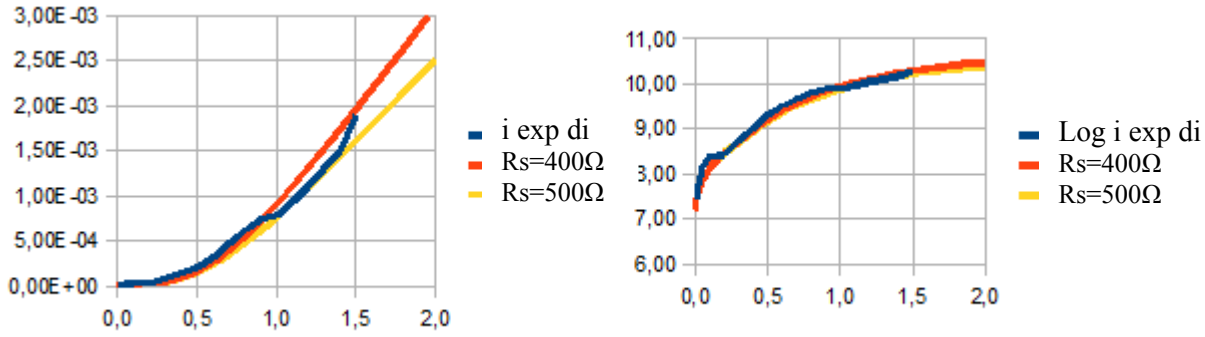


Figure IV-24 : Caractéristiques I(V) de la cellule 1. La courbe expérimentale est tracée en bleu. R_s varie de 400 à 500 Ω.

On constate que les deux résistances R_s et R_p sont nécessaires pour simuler le fonctionnement de la cellule 1 aux faible et forte tensions. Les valeurs de R_s = 450 Ω et R_p = 6 kΩ sont assez éloignées l'une de l'autre, ici. La fonction exponentielle intervient assez faiblement; la bonne approximation est trouvée pour a=10, valeur non négligeable.

La Figure IV-25 représente la caractéristique expérimentale de la cellule 2 dans l'obscurité, représentée comme pour la cellule 1 en coordonnées linéaires à gauche, et en coordonnées

semi-logarithmique à droite (ou plus exactement log(i) +13, en coordonnées linéaires verticalement).

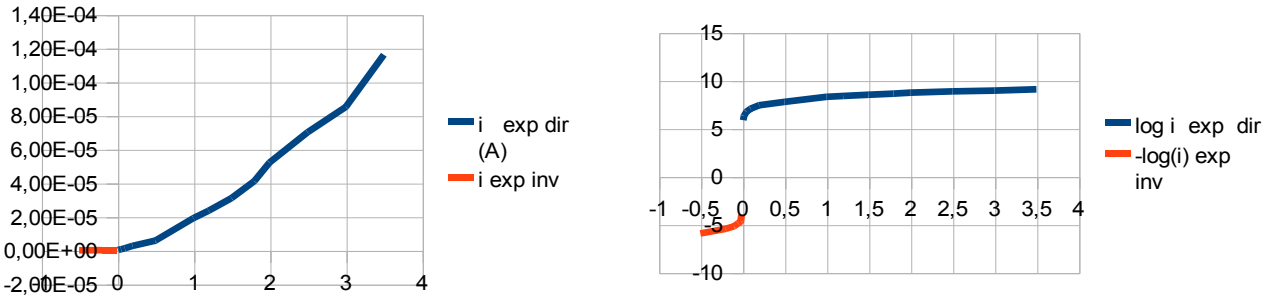


Figure IV-25 : Caractéristiques I(V) de la cellule 2 dans l'obscurité

Comme dans le cas de la cellule 1, on propose une analyse de ces caractéristiques à partir du modèle simplifié de la diode. La figure IV-26 représente les résultats de cette analyse, avec la partie négative de la caractéristique à gauche, et la partie positive à droite. Les conditions de la simulation sont : $a=10V^{-1}$, $I_s=7.10^{-8}$ A, $R_s=2{,}5.10^{4}\Omega$ $R_p=10^{5}\ \Omega$.

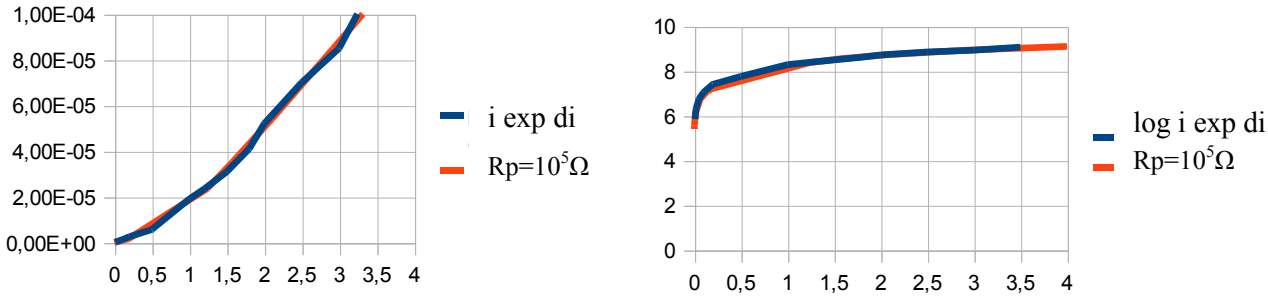


Figure IV-26 : Caractéristique I(V) de la cellule 2. La courbe expérimentale est tracée en bleu, la simulation en rouge. Les paramètres de la simulation sont $a=10\ V^{-1}$, $I_s=7.10^{-8}$ A, $R_s=2{,}5.10^{4}\ \Omega$ $R_p=10^{5}\ \Omega$.

Les deux résistances R_s et R_p sont encadrées comme le montre la figure IV-27. Du côté des faibles tensions, la courbe expérimentale est encadrée par les simulations obtenues pour R_p variant de 10 à 300 kΩ. Du côté des fortes tensions, Rs encadre la courbe expérimentale pour une valeur comprise entre 10 et 50 kΩ. On constate que les 2 résistances sont nécessaires pour simuler le fonctionnement faible et forte tension, toutefois les valeurs de Rs et Rp ne sont pas relativement très éloignées. Ceci prouve que la fonction exponentielle intervient, mais assez

faiblement. La meilleure approximation est trouvée encore pour a=10, valeur non négligeable.

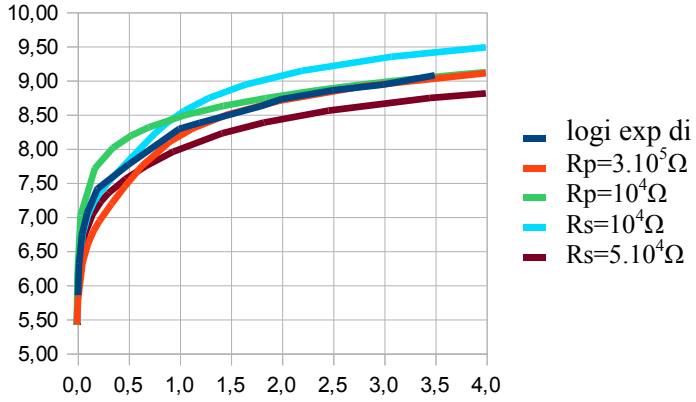


Figure IV-27 : Caractéristiques I(V) de la cellule 2. La courbe expérimentale est tracée en bleu foncé. R_p varie de 10 à 300 kΩ, R_s de 10 à 50 kΩ.

V- Conclusion :

On constate donc que l'ajout de la couche de In_2S_3 conduit à une transmission optique plus faible, et donc, pour des épaisseurs de couches constantes, à une meilleure absorption du dispositif. Les propriétés électriques sont également améliorées, essentiellement au niveau de la résistance série, qui est plus faible lorsque la couche de In_2S_3 est incluse. Ceci ne se traduit pas en photocourant pour autant.

Tableau IV-2 : Résultats déduits des caractéristiques I-V des différentes hétérojonctions

	$CuInS_2/ZnO/SnO_2$/verre	$CuInS_2/In_2S_3/ZnO/SnO_2$/verre
Is (µA)	8	90
Rs (Ω)	148	3,64
Rsh (Ω)	10 876	322

Remarquons également que les valeurs caractéristiques de la diode, telles que renvoyées par l'appareil de mesure des courbes I(V) et synthétisées dans le tableau IV-2, sont erronées. De telles différences proviennent essentiellement de la forme des caractéristiques, qui sont finalement peu celle d'une exponentielle.

C- Etudes de cellules à base de $CuInS_2$ fabriquées par spray :

Dans cette partie, nous allons étudier deux cellules fabriquées par la technique de spray à base de l'absorbeur $CuInS_2$. La première cellule est déposée sur In_2S_3 :Al. La seconde est sur ZnS :In. Le substrat est identique pour les deux, SnO_2/Pyrex Ainsi, nous pourrons comparer les performances des couches différentes constituant la « fenêtre optique ».

I- Cellule $CuInS_2/In_2S_3$:Al/SnO_2/Pyrex :

La caractérisation structurale par diffraction des rayons X de la cellule $CuInS_2/In_2S_3$ /SnO_2/pyrex est représentée sur la figure IV-28. Elle révèle que chaque couche de la structure présente une bonne cristallinité. Le $CuInS_2$ cristallise dans la structure chalcopyrite orientée préférentiellement selon la direction (112). D'autres pics moins intenses relatifs au composé $CuInS_2$ apparaissent : (202), (105), (204) et (312). On observe aussi des pics correspondants aux plans (220), (400), (442) et (622) du In_2S_3 et (111) et (210) du composé SnO_2.

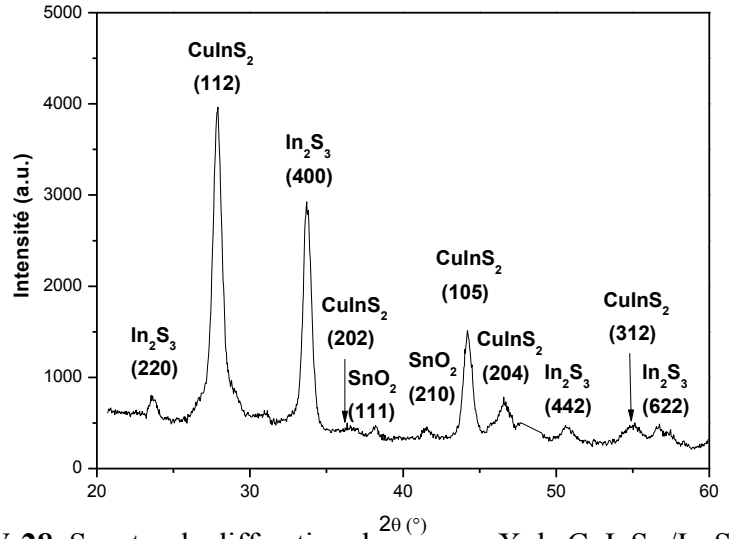


Figure IV-28. Spectre de diffraction des rayons X de $CuInS_2$ /In_2S_3/SnO_2/Pyrex.

L'analyse par MEB de la tranche (figure IV-29) et de la topographie de surface (figure IV-30) de la structure $CuInS_2$ /In_2S_3:Al/SnO_2/Pyrex ([Al] = 2 %) montre que les couches sont homogènes en épaisseur et en structure ; l'interface entre les couches est clairement discernable ; chaque couche adhère bien à la surface du dépôt sous-jacent. L'épaisseur de la couche mince de $CuInS_2$ est de l'ordre de 337 nm, celle d'In_2S_3:Al est de 1,59 µm et celle de SnO_2 de l'ordre de 1,22 µm.

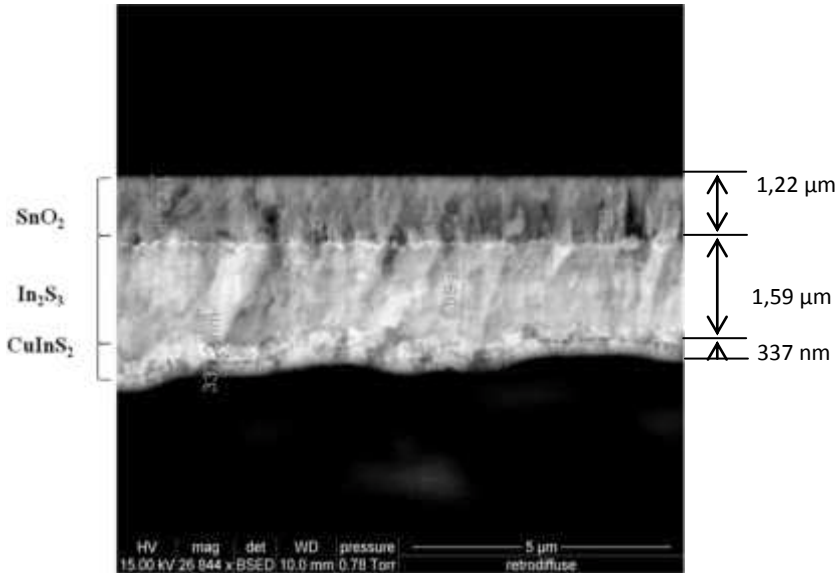


Figure IV-29. MEB en tranche de la structure de $CuInS_2$ /In_2S_3:Al/SnO_2/Pyrex obtenue par spray. Le substrat de Pyrex est en haut de l'image, la surface terminale en bas.

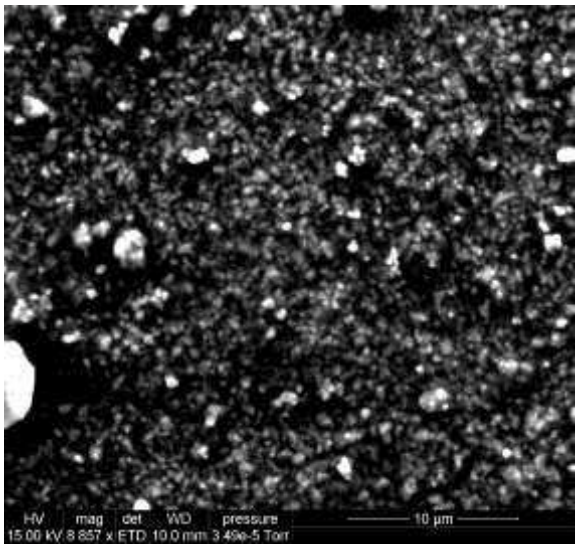


Figure IV-30. Topographie de surface par MEB du $CuInS_2$ déposé par spray sur In_2S_3:Al/SnO_2/Pyrex.

Pour la mesure de les caractéristiques I(V) de la cellule $CuInS_2$/ In_2S_3 :Al (2%)/SnO_2/verre, on a utilisé comme précédemment des contacts à la laque d'argent sur l'absorbeur $CuInS_2$ d'une part et sur la couche de SnO_2 d'autre part. Différentes caractéristiques I(V) ont été obtenues sur des échantillons élaborés de façon semblable, ce qui soulève le problème de la reproductibilité des résultats, pas tant au niveau de l'élaboration des couches minces, mais

plutôt au niveau de la prise de contact électrique sur la surface du dispositif. Nous proposons dans la suite d'examiner trois caractéristiques typiques de celles que nous avons obtenues.

Premiers points de contact : La figure IV-31 représente la caractéristique I(V) en direct et dans l'obscurité d'une cellule $CuInS_2$/ In_2S_3 :Al (2 %)/SnO_2/verre, en tracé bleu foncé pour la courbe expérimentale, et en couleurs autres pour les résultats des simulations.

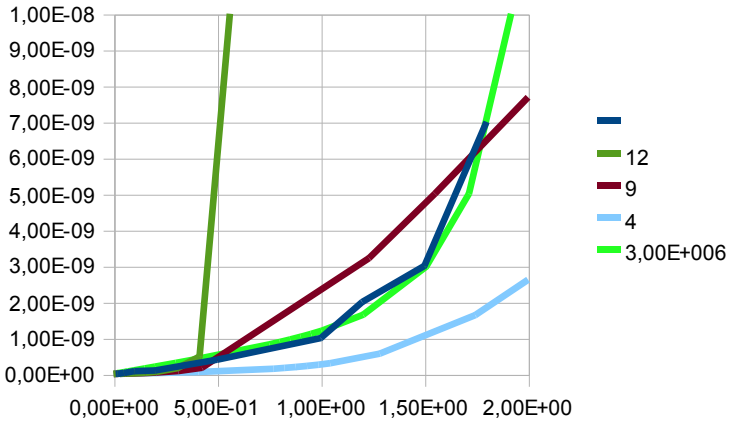


Figure IV-31 : Caractéristique I(V) de la cellule $CuInS_2$/ In_2S_3 :Al (2%)/SnO_2/verre

Tout d'abord, on peut reconnaître une courbure qui fait pressentir une jonction particulière. Le courant est faible, de l'ordre que quelques nano-ampères, mais le coude de la courbure se place à forte tension, 1,5V environ.

Si on simule cette caractéristique avec l'aide du modèle de la diode simplifié détaillé au paragraphe 1 du présent chapitre, et en appliquant les conditions les plus classiques pour ce type de matériau et de jonction, c'est à dire : a=12 V^{-1}, Is=1.10^{-11} A, R_s=1,5.10^8 Ω, R_p= 10^{10} Ω, on obtient la caractéristique tracée en vert foncé, qui bien trop éloignée de celle qui est mesurée (courbe bleu). On en déduit que la jonction est de nature extrêmement différente d'une jonction « classique ».

Ce comportement et ce type de « jonction » sont toutefois intéressants, en particulier par le placement du coude de la caractéristique à forte valeur de la tension (supérieure à 1,5V). C'est pourquoi nous tentons une analyse plus poussée. Le positionnement du paramètre a de 9 (courbe brune) à 4 (courbe bleu clair), avec les mêmes autres conditions (I_s=10^{-11} A, R_s=1,5.10^8 Ω, R_p= 10^{10} Ω) conduit à encadrer la courbe expérimentale. L'ajustement des autres paramètres doit donc permettre de se rapprocher davantage de cette caractéristique expérimentale. Un modèle plus approchant en faibles comme en fortes valeurs de tension est

représenté (vert clair) pour: a=4, $I_s=10^{-11}$ A, $R_s=3.10^6$ Ω, $R_p= 10^9$ Ω. Il semble satisfaisant, au vu du faible écart entre mesure expérimentale et modélisation.

On constate donc une assez grande différence entre les valeurs « classiques » des paramètres, et celles obtenues lors de la simulation utilisant notre modèle approché. En particulier le paramètre a, classiquement proche de 10 ou 12 (voire 25 ou 40 comme pour le Si) se trouve ici entre 7 et 4 : s'il y a « jonction » dans ce composant, elle est effectivement très particulière.

La figure IV-32 donne la caractéristique I(V) directe dans l'obscurité et sous éclairement, en représentation semi-logarithmique. Les tracés expérimentaux sont en bleu et rouge, et le résultat de la simulation, obtenu pour a = 4 V^{-1}, $I_s = 10^{-11}$ A, $R_s = 1{,}5x10^8$ Ω, $R_p = 7x10^8$ Ω et $Il = 10^{-10}$ A, est en jaune et vert.

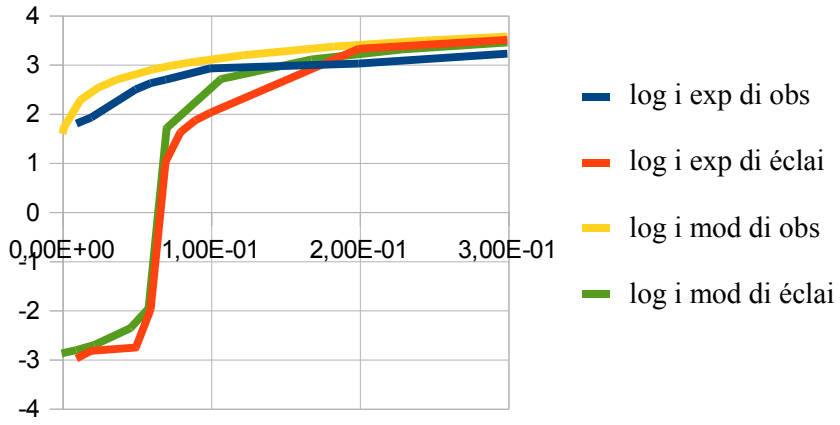
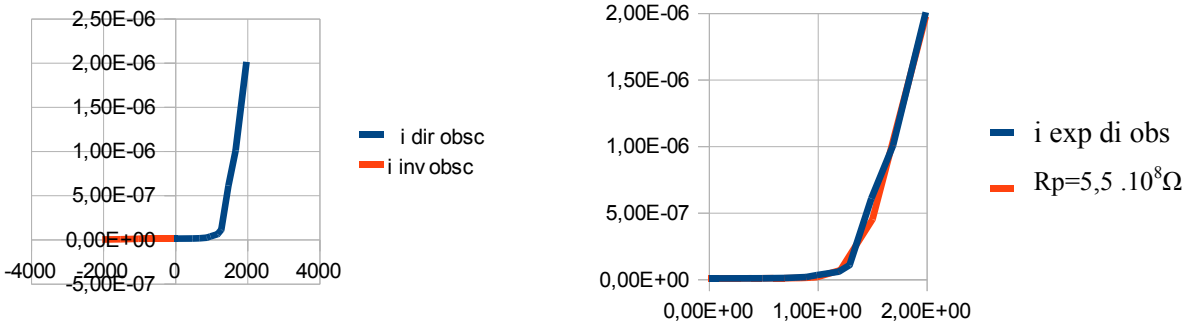


Figure IV-32 : Caractéristique I(V) de la cellule $CuInS_2$/ In_2S_3:Al (2%)/SnO_2/verre aux mêmes points de contact que pour la Fig. IV-30, dans l'obscurité et sous éclairement, en représentation semi-logarithmique.

Outre les très faibles valeurs des courants de saturation et de photo-conversion, le paramètre a reste très faible. Nous allons maintenant aborder la signification des fortes valeurs de R_s et R_p dans l'exemple qui suit.

Seconds points de contact : La figure IV-33 représente une autre caractéristique en direct et en inverse, à l'obscurité de la cellule $CuInS_2/In_2S_3$:Al(2%)/SnO_2/verre. On constate un fonctionnement évident de diode : le courant direct est relativement important (quelques microampères), avec un coude marqué à 1,2 V ; en inverse le courant est très faible. Les

paramètres de la simulation qui se rapprochent le plus de la courbe expérimentale sont a = 10



V^{-1}, $I_s = 10^{-12}$ A, $R_s = 2{,}5x10^5$ Ω, et $R_p = 5{,}5x10^8$Ω, dans cette représentation.

Figure IV-33 : I(V) de la cellule $CuInS_2$/ In_2S_3 :Al (2%)/SnO_2/verre, dans l'obscurité ; à gauche caractéristique expérimentale en direct (en bleu) et en inverse (en rouge) ; à droite caractéristique directe expérimentale (bleu) et simulation (rouge) pour a = 10 V^{-1}, $I_s = 10^{-12}$ A, $R_s = 2{,}5x10^5$ Ω, $R_p = 5{,}5x10^8$Ω.

La figure IV-34 représente les caractéristiques I(V) directe et inverse dans l'obscurité et sous éclairement, en coordonnées linéaires et pour les petites tensions à gauche. On constate un effet de l'éclairement sur le courant et sur la tension mesurés.

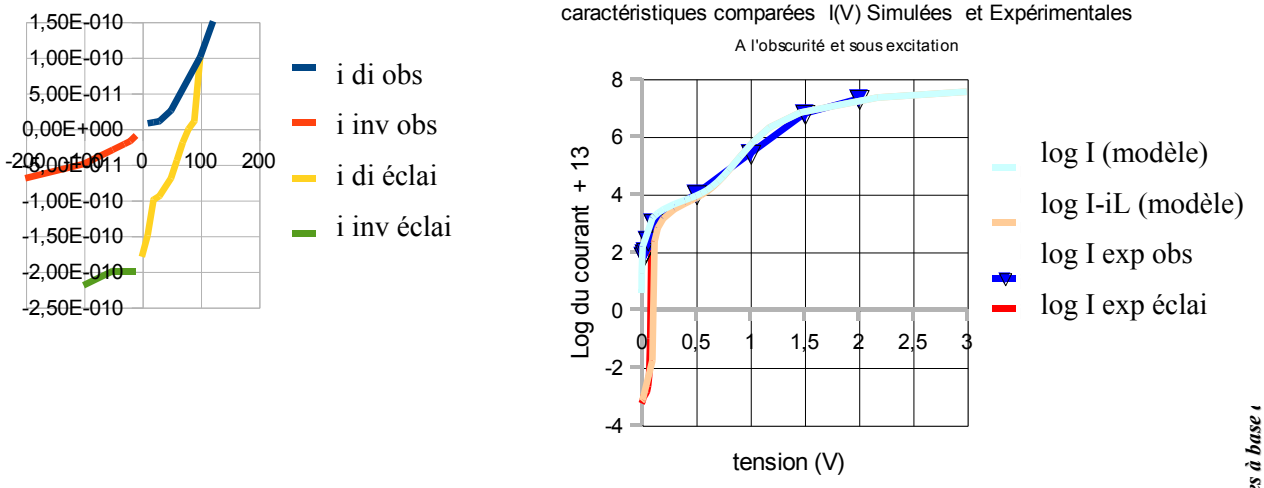


Figure IV-34 : Caractéristiques I(V) directe et inverse, dans l'obscurité et sous éclairement.

Dans la représentation logarithmique, donnée ci-dessus à droite, on reconnaît la courbure logarithmique et non pas la droite caractéristique de la montée exponentielle d'une diode : la

résistance série l'emporte donc devant le fonctionnement de la diode. Pour les fortes tensions au-dessus de 2 V, la limitation est donc imposée par la résistance série.

La figure IV-35 représente un agrandissement à faibles tensions (inférieure à 0,5 V) de la figure IV-34 - droite : on note un coude limitant le courant à environ 3 unités, c'est la marque de la résistance parallèle. En effet, lorsque la tension diminue, la part du courant passant dans R_p devient du même ordre de grandeur que le courant délivré par la diode. On voit cependant apparaître le régime de photoconductivité, faible en intensité ($1{,}5x10^{-10}$A) et en tension, car il est limité par la résistance parallèle.

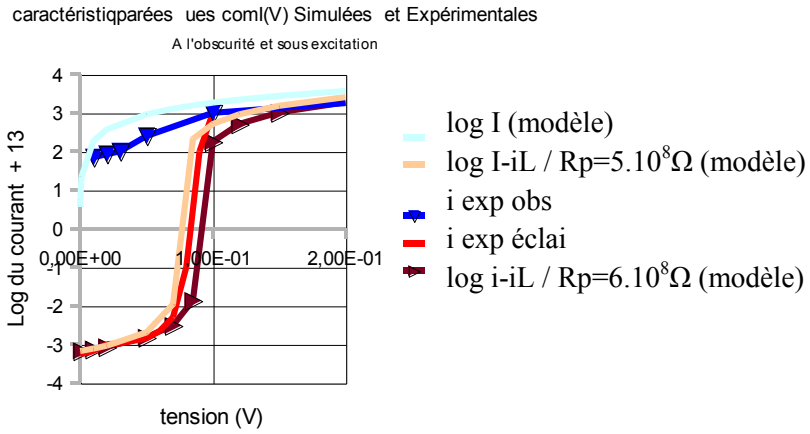


Figure IV-34 : Agrandissement de la caractéristique I(V) donnée à la Figure IV-33, et des simulations, pour les faibles tension et courant.

La simulation nous permet d'obtenir une valeur de R_p comprise entre 5 et $6e^8$ Ω pour encadrer convenablement la caractéristique expérimentale sous éclairement (rouge) ainsi que celle à l'obscurité (bleu foncé). Les valeurs des autres paramètres sont a = 10 V^{-1} ; $I_s = 10^{-12}$ A, R_s = 400 kΩ.

Conclusion : Même si la valeur de a est relativement correcte, le fonctionnement du dispositif est limité à forte tension par la résistance série de 4.10^5 Ω ; le photocourant, à faible tension est limité (court-circuité) par la résistance parallèle de $5{,}5.10^8$ Ω. Le modèle est essentiellement résistif.

Troisièmes points de contact : La figure IV-36 représente la caractéristique I(V) en direct et en inverse à l'obscurité, d'une cellule $CuInS_2$/ In_2S_3 :Al (2%)/SnO_2/verre, en coordonnées linéaires à droite et en représentation semi-logarithmique à droite.

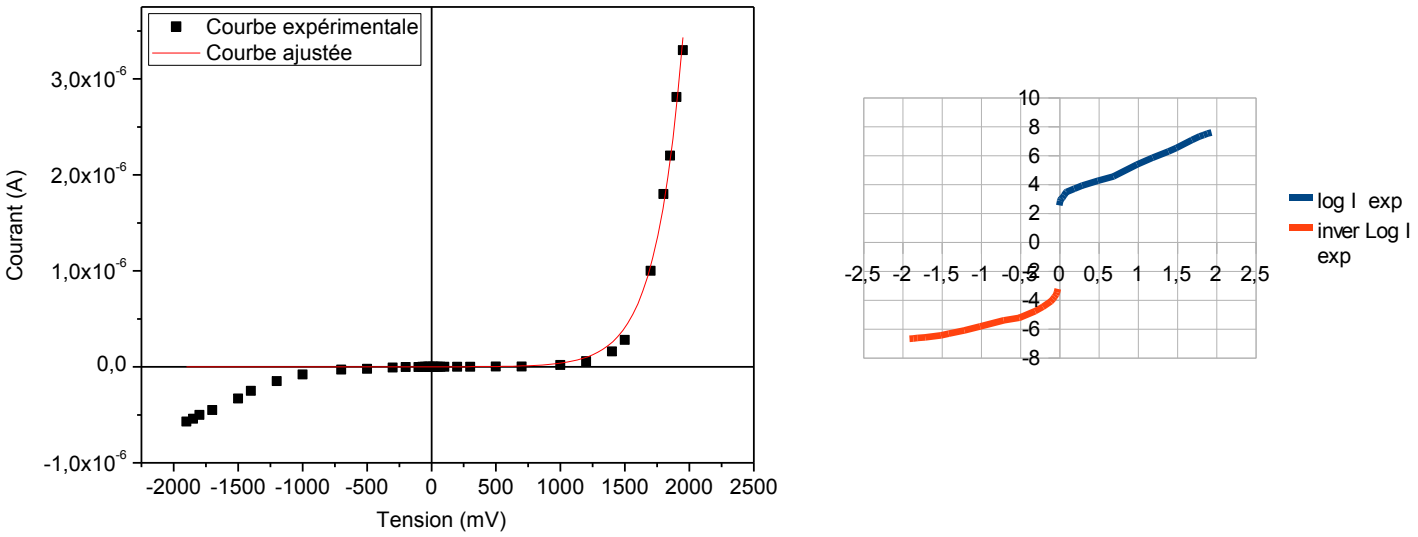


Figure IV-36 : Caractéristique directe et inverse dans l'obscurité d'une cellule $CuInS_2$/ In_2S_3 :Al (2%)/SnO_2/verre, en coordonnées linéaires à droite et en représentation semi-logarithmique à droite.

On observe un coude marqué à 1,5 V, un courant direct relativement important (quelques 3 µA) et un courant inverse réduit, correspondant à un bon blocage de la diode. De plus, en coordonnées semi-logarithmique, on observe la forme linéaire de la montée, preuve possible d'un fonctionnement du dispositif en diode classique, entre 1 et 2 V. Cependant on ne peut pas rejeter un fonctionnement en courant partiellement linéaire sur les faibles tensions.

La figure IV-37 représente la caractéristique directe expérimentale, en bleu, et simulée, en rouge. Les paramètres de la simulation sont a = 7 V^{-1} ; $I_s = 3.10^{-11}$ A, $R_s = 5.10^4$ Ω, $R_p = 4.10^8$ Ω.

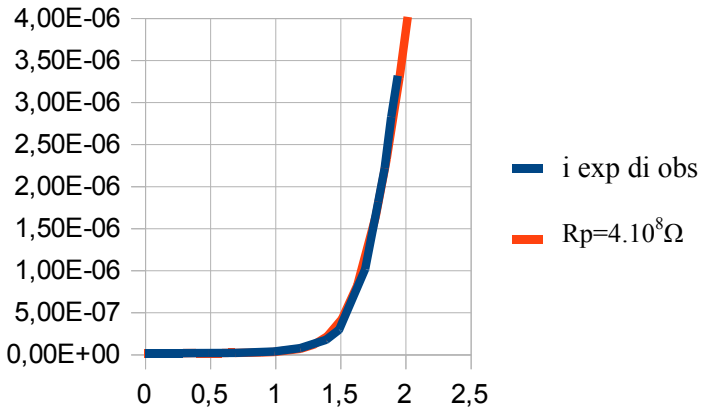


Figure IV-37 : Caractéristique I(V) directe expérimentale, en bleu, et simulée, en rouge. Les paramètres de la simulation sont a = 7 V^{-1} ; $I_s = 3.10^{-11}$ A, $R_s = 5.10^4$ Ω, $R_p = 4.10^8$ Ω.

L'encadrement du paramètre R_s est représenté sur la figure IV-38, gauche. Pour une variation importante de R_s de 10^3 à 10^5 Ω, on ne modifie que très peu la bonne simulation de ce composant. A droite de la figure IV-38 est représentée la variation du paramètre a de 6 à 8 ; dans ce cas par contre, la simulation s'éloigne de la caractéristique expérimentale sur une plage importante ou significative de tension de 1 à 2 V, la simulation la plus proche étant obtenue pour la valeur 7. La fonction exponentielle est donc prépondérante ici, dans la limite des valeurs trouvées.

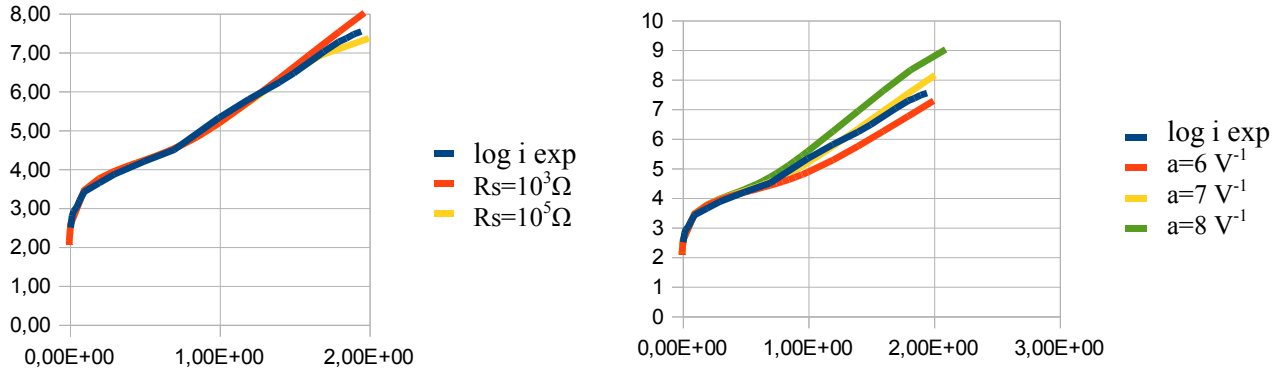
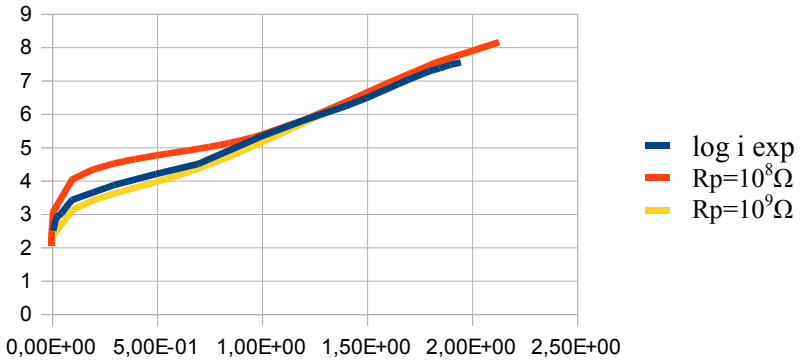


Figure IV-38 : Caractéristique directe en représentation semi-logarithmique ; variation des paramètres R_s (à gauche) et a (à droite) de la simulation.

En basses tension, c'est-à-dire pour V < 1 V, le comportement est régi par la résistance parallèle, comme le montrent les courbes de la figure IV-39. Il n'y a pas d'influence de cette variation du côté des tensions supérieures à 1 V, donc pas de recouvrement avec la zone



exponentielle déterminée ci-avant.

Figure IV-39 : Caractéristique directe en représentation semi-logarithmique ; variation du paramètre R_p.

Conclusion : dans ce composant le comportement exponentiel est largement probable sur la zone 1 V à 2 V. Les paramètres d'une simulation correcte sont $a=7V^{-1}$, $I_s=3.10^{-11}$ A, $R_s=10^4\Omega$, $R_p=4.10^8\,\Omega$.

Sous éclairement, nous avons noté que cette structure $CuInS_2$ /In_2S_3:Al/SnO_2/Pyrex (z=2%) réagit avec une tension de circuit ouvert égale 100mV et une densité de courant de court circuit $J_{sc}=5$ µA/cm^2. Les résultats déduits par l'appareil de mesure Keithley des caractéristiques I-V mesurées sont regroupés dans le tableau IV-3. Ici aussi on constate une différence importante avec les résultats de la simulation utilisant le modèle de la diode simplifié, surtout au niveau de l'ordre de grandeur d'I_s et de R_p.

Tableau IV-3 : Résultats déduits par l'appareil de mesure à partir des caractéristiques I-V de la cellule $CuInS_2$ /In_2S_3:Al/SnO_2/Pyrex (z=2 %).

	$CuInS_2$ /In_2S_3:Al/SnO_2/Pyrex
Is (µA)	$3{,}4\ 10^{-4}$
Rs (Ω)	$67\ 10^{3}$
Rsh (Ω)	$15{,}8\ 10^{6}$

II- Cellule $CuInS_2/ZnS:In/SnO_2/Pyrex$:

Le composé $CuInS_2$ a été pulvérisé par spray air sur des substrats de $ZnS:In/SnO_2/Pyrex$. Différentes quantité d'In ont été testées dans la couche de ZnS (cf Annexe 1). Nous présentons ici les propriétés structurale, optique et électrique des structures réalisées sur ces différents substrats.

La structure de la cellule obtenue est schématisée sur la figure IV-40 avec l'image de MEB en tranche correspondante. On constate que les couches ont une épaisseur uniforme et que leurs interfaces sont bien discernables.

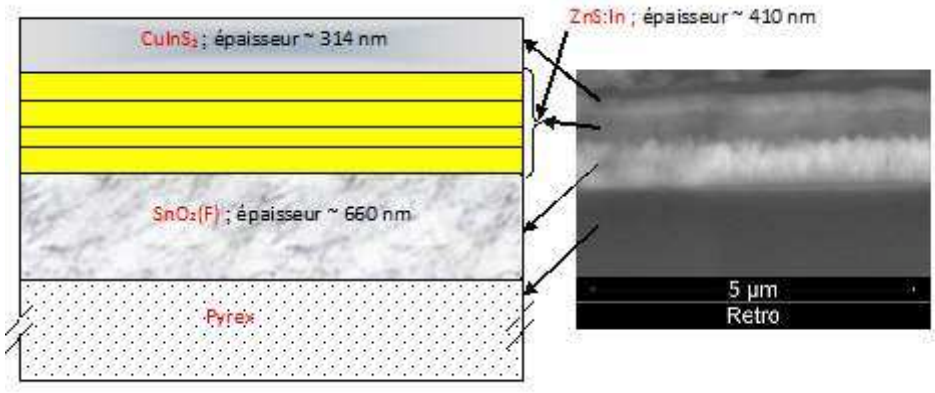
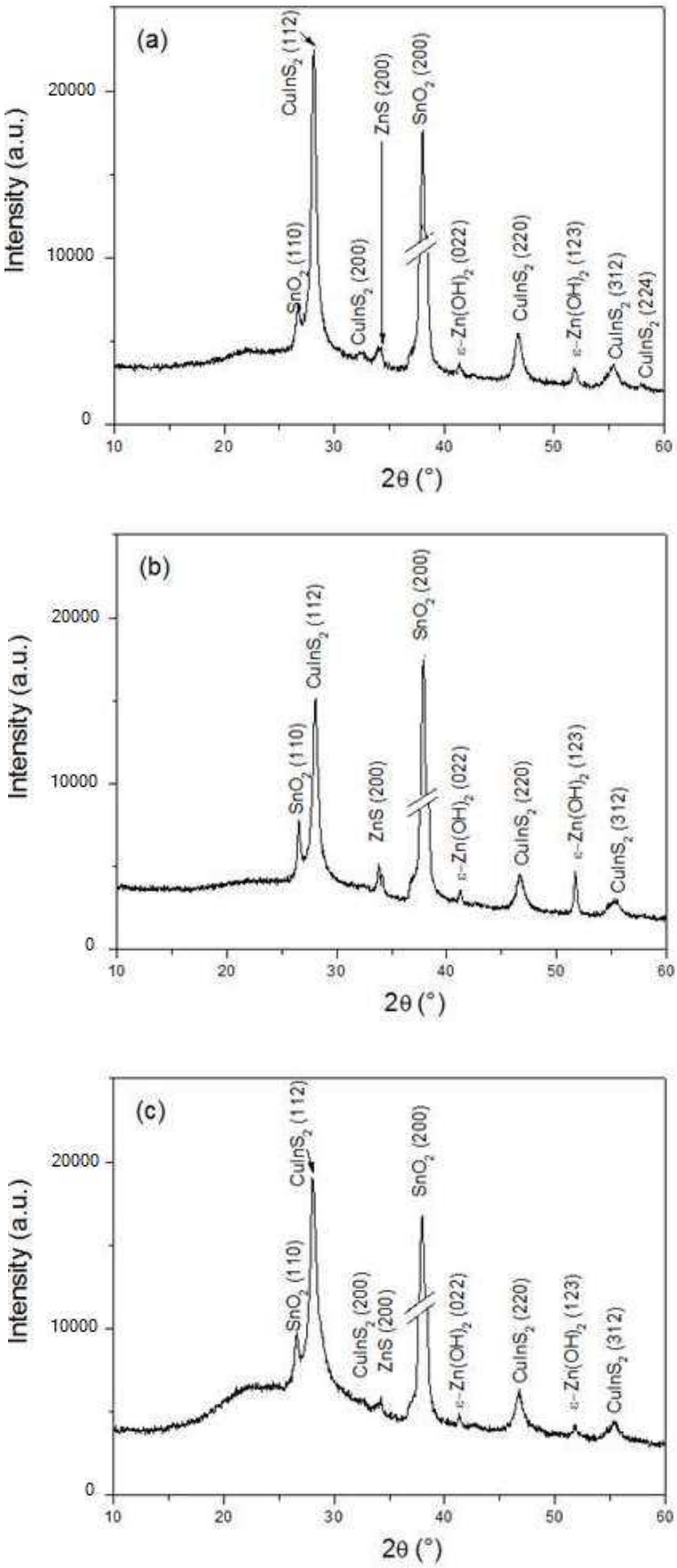


Figure IV-40. Représentation schématique et image de MEB en tranche de la structure $CuInS_2/ZnS:In/SnO_2:F/Pyrex$.

Sur la figure IV-41 sont représentés les diagrammes de diffraction des rayons X des structures $CuInS_2/ZnS:In/SnO_2/pyrex$, avec un taux d'indium dans la solution de spray du ZnS $z=[In^{3+}]/[Zn^{2+}]$ variant de 10 à 40 %. On constate que chaque couche de la structure présente une bonne cristallinité, quel que soit le taux d'indium. Le rapport d'intensité des pics I_{112}/I_{220} caractéristiques du $CuInS_2$, ainsi que la taille moyenne des cristallites, sont reportés dans le tableau IV-4. Ces grandeurs évoluent avec le taux d'indium. On remarque que la meilleure cristallinité de la couche de $CuInS_2$ est obtenue pour un taux d'indium dans le ZnS égal à 10%.

Tableau IV-4 : Etude du degré d'orientation et de la taille moyenne des cristallites de $CuInS_2$ dans la structure $CuInS_2/ZnS:In/SnO_2/pyrex$ en fonction du taux d'In

z=[In]/[Zn] (%)	10	20	30	40
$I_{(112)}/ I_{(220)}$	4,05	3,29	3,01	2,33
D (Å)	156	124	103	68


(a)
Intensity (a.u.)
2θ (°)
CuInS2 (112)
SnO2 (110)
CuInS2 (200)
ZnS (200)
SnO2 (200)
ε-Zn(OH)2 (022)
CuInS2 (220)
ε-Zn(OH)2 (123)
CuInS2 (312)
CuInS2 (224)
(b)
Intensity (a.u.)
2θ (°)
SnO2 (110)
CuInS2 (112)
ZnS (200)
SnO2 (200)
ε-Zn(OH)2 (022)
CuInS2 (220)
ε-Zn(OH)2 (123)
CuInS2 (312)
(c)
Intensity (a.u.)
2θ (°)
CuInS2 (112)
SnO2 (110)
CuInS2 (200)
ZnS (200)
SnO2 (200)
ε-Zn(OH)2 (022)
CuInS2 (220)
ε-Zn(OH)2 (123)
CuInS2 (312)

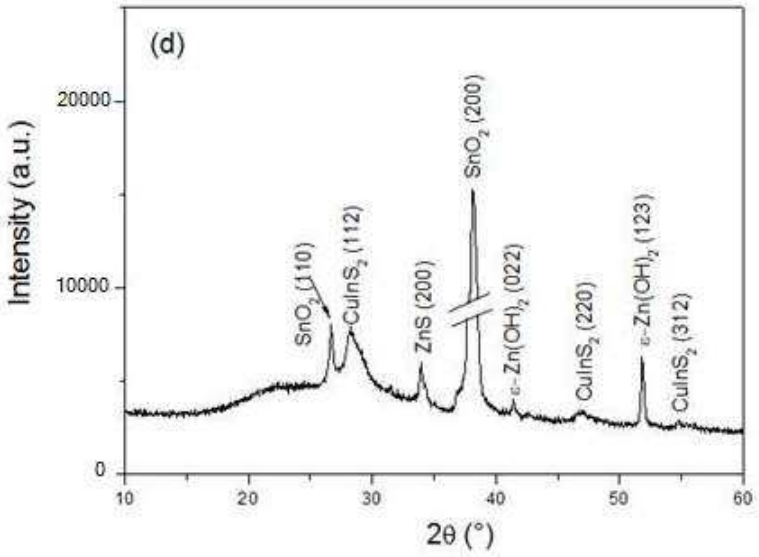


Figure IV-41. Spectres de diffraction des rayons X de la cellule $CuInS_2$ / ZnS:In/SnO_2/pyrex élaborée par spray avec z = $[In^{3+}]/[Zn^{2+}]$ = 10% (a), 20 % (b), 30% (c) et 40 % (d)

Les spectres de transmission et de réflexion des structures $CuInS_2$/ZnS:In/SnO_2/pyrex pour des taux d'indium dans la couche de ZnS variant de 10 à 40% sont reportés sur la figure IV-42. Le taux de transmission de la structure change avec le taux d'indium, il est le plus faible pour 10 % d'In. Le taux de réflexion varie peu alors que le front d'absorption intrinsèque varie avec le taux d'indium. On ne remarque pas de franges d'interférences ce qui peut être dû à la rugosité de l'interface air/$CuInS_2$.

La valeur déduite de l'extrapolation des courbes $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ au voisinage du seuil d'absorption montre que l'énergie de gap du $CuInS_2$ est aussi affectée par la variation du taux d'indium dans le ZnS, de 1,41 eV à 1,49 eV (Tableau IV-5). Ces valeurs fluctuent autour de celle enregistrée pour la couche de $CuInS_2$ déposée sur verre, 1,48 eV.

Tableau IV-5 : Energie de gap du $CuInS_2$ déposé sur ZnS:In/SnO_2/pyrex en fonction du taux d'inclusion d'indium

z=[In]/[Zn] (%)	10	20	30	40
Eg (eV)	1,41	1,49	1,47	1,46

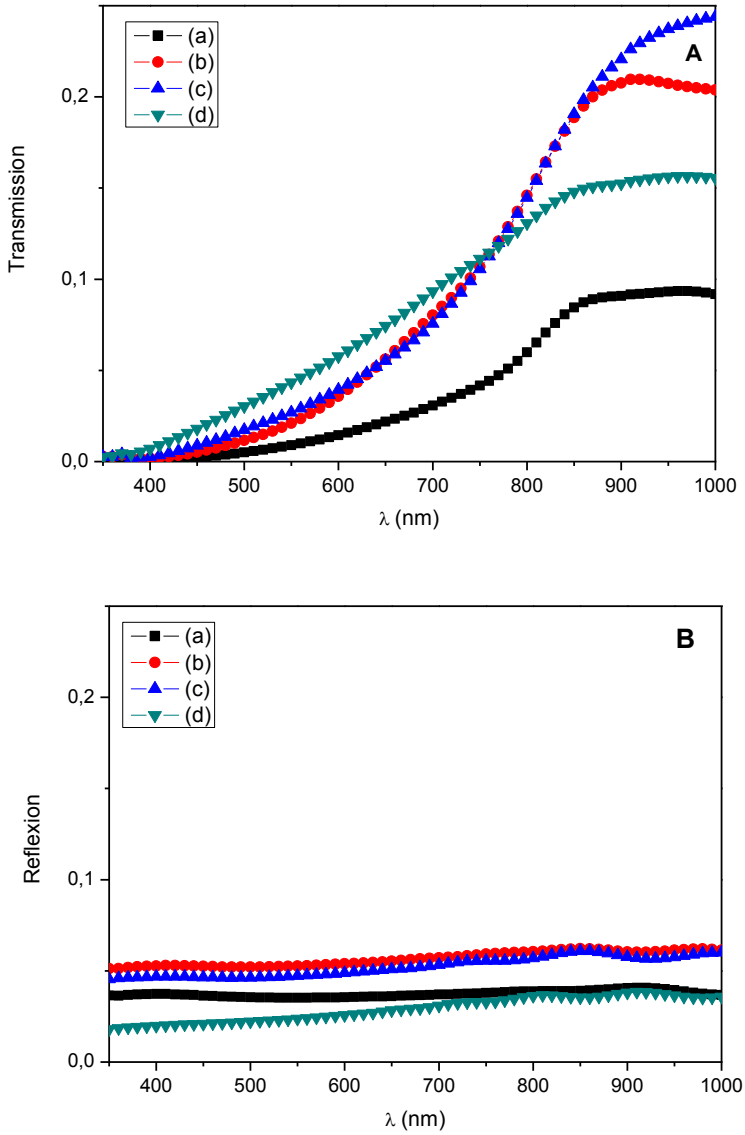


Figure IV-42. Spectres de transmission (A) et de réflexion (B) de la structure $CuInS_2/ZnS:In/SnO_2:F/Pyrex$ avec $[In^{3+}]/[Zn^{2+}]$= : (a) 10 %, (b) 20 %, (c) 30 % et (d) 40 % .

La figure IV-43 représente les caractéristiques expérimentales directe et inverse de la structure $CuInS_2/ZnS$: $In/SnO_2:F/Pyrex$, dans l'obscurité (en rouge et bleu) et sous illumination (en vert et jaune), dans les deux représentations, linéaire (en haut) et semi-logarithmique (en bas). On constate un faible effet de la lumière sur l'intensité du courant et sur la tension.

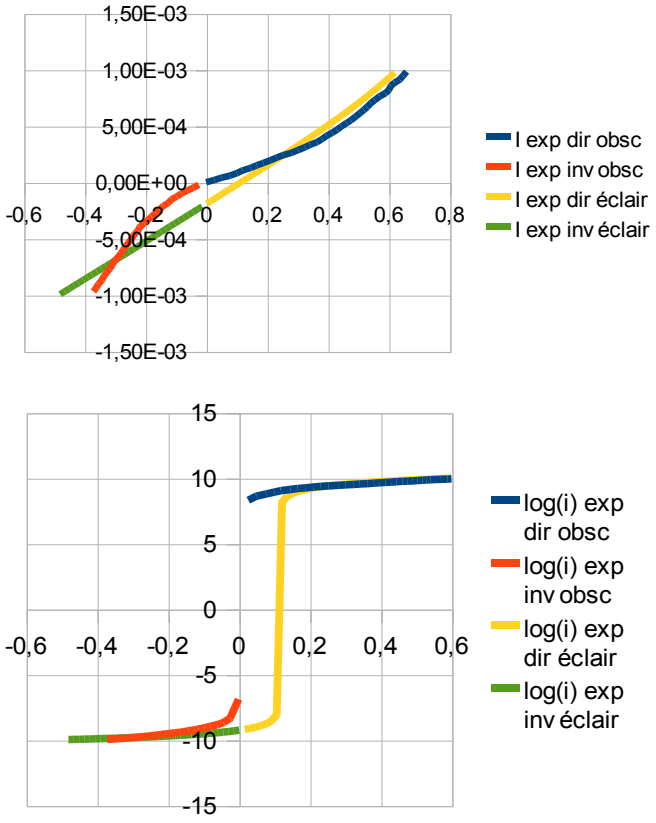


Figure IV-43 : Caractéristiques directe et inverse de la structure $CuInS_2$/ZnS:In/SnO_2 :F/Pyrex, en représentation linéaire et semi-logarithmique.

Les paramètres de la simulation sont d'abord ajustés sur la caractéristique directe, comme le montre la Figure IV-44. La courbe expérimentale est représentée en bleu, le résultat de la simulation en rouge, pour les valeurs des paramètres : a = 7,6 V^{-1}, $I_s = 10^{-5}$ A, R_s = 25 Ω, R_p = 1,15x10^3 Ω. Ces valeurs correspondent à un dispositif intéressant, exception faite pour R_p qui est relativement faible, et qui donc limitera le courant du côté des faibles tensions.

Sous illumination, on constate sur la figure IV-45, que la simulation est ajustée correctement aux caractéristiques expérimentales pour les valeurs des paramètres a = 7,6 V^{-1}, $I_s = 10^{-5}$ A, R_s = 25 Ω, Il = 2x10^{-4} A. La valeur de R_p est bien encadrée, comprise entre 570 et 630 Ω, ce qui est relativement limitatif pour le dispositif.

A partir de l'analyse des caractéristiques I-V à l'obscurité et sous éclairement par l'appareil de mesure Keithley, présentée dans le tableau IV-6, on constate la présence d'un photocourant et d'une tension de circuit ouvert. Cette dernière dépend fortement du taux d'inclusion d'indium dans le substrat ZnS:In.

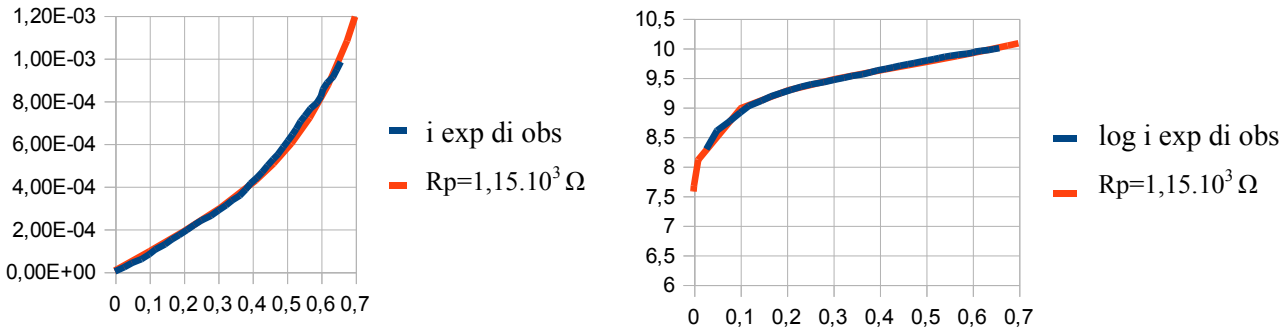


Figure IV-44 : Caractéristiques directes expérimentale (en bleu) et simulée (en rouge).

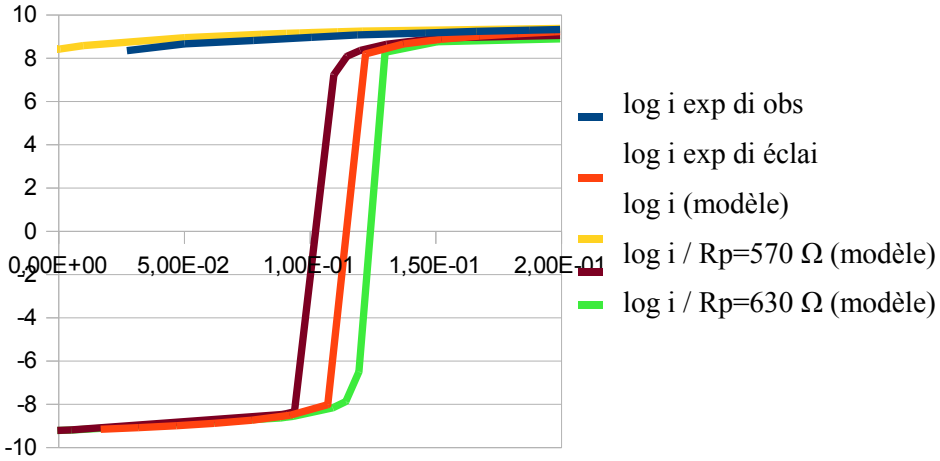


Figure IV-45 : Caractéristiques directe dans l'obscurité et sous illumination, en représentation semi-logarithmique, expérimentale (en bleu et en orange) et simulations (jaune, vert et rouge foncé)

Tableau IV-6 : I_{ph} et V_{oc} des cellules $CuInS_2/ZnS:In/SnO_2/Pyrex$ pour $[In^{3+}]/[Zn^{2+}]$= 10 %, 20 %, 30 % et 40 %

z=[In]/[Zn] (%)	10	20	30	40
Iph (µA)	78	39	30,3	40
Vco (mV)	2,8	3,2	11	2,4

III- Conclusions relatives aux cellules élaborées sur In_2S_3:Al et sur ZnS:In.

Dans cette série de mesures, on constate que, même si les caractéristiques structurales, morphologiques et optiques sont satisfaisantes, la caractéristique électrique correspondant à celle d'une diode est finalement peu rencontrée. Ici, nous ne nous en sommes rapprochés que

pour les troisièmes points de contact sur la cellule $CuInS_2$/ In_2S_3:Al (20 %)/SnO_2/verre. Nous avons mis en évidence dans les autres cas le rôle prépondérant des résistances série ou parallèle, suivant l'allure du courant à fortes ou à faibles tensions respectivement.

D- Conclusion :

Du point de vue des propriétés structurale, morphologique et optique, toutes les cellules présentées ici sont satisfaisantes. Du point de vue des propriétés électriques, nous allons comparer et interpréter les paramètres de la simulation utilisant le modèle de la diode simplifié. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV-7. On constate que

- les valeurs du paramètre a sont toujours faibles ; On trouve peu d'indications sur les propriétés qui influencent ce facteur a, si ce n'est qu'il vaut près de 40 V^{-1} dans le cas d'une diode parfaite au silicium, et il peut diminuer jusqu'à 20 V^{-1} dans des cas de fort dopage de la diode [4]. Il signe des propriétés physiques intrinsèques au matériau de la jonction.

- les cellules fabriquées sur In_2S_3:Al ont un courant de saturation Is très faible, de 1 à 30 pA ; les autres un courant Is plus élevé, jusqu'à 10 µA. L'expression de ce courant Is regroupe, outre des propriétés géométriques du dispositif (l'aire de sa section), des paramètres de conduction du matériau (coefficients de diffusion et durée de vie des porteurs, concentration des dopants et concentration des porteurs intrinsèques). Il est difficile à ce stade de donner une tendance pour un de ces paramètres.

- La valeur de R_s change beaucoup d'une cellule à l'autre, de 25 Ω à 3 MΩ. Cette résistance a peu d'influence à faibles courants mais limitera le fonctionnement des cellules du côté des fortes tensions (>0,5 V). R_s correspond physiquement à l'ensemble des grains et joints de grains traversés par le courant. Ils peuvent se situer dans le plan de la couche la plus conductrice, ainsi que transversalement entre deux couches. On comprend bien qu'une faible résistance série sera plus favorable au bon fonctionnement du dispositif final, et dans ce cas, il semble que le dispositif élaboré sur ZnS:In soit le plus indiqué.

Tableau IV-7 : Paramètres obtenus pour la simulation la plus proche de la caractéristique expérimentale de chaque cellule testée.

Méthode de fabrication	Structure de la cellule	a	I_s	R_s	R_p	PhotoI
spray	CIS/InS:Al/SnO/pyrex 2%	4	10^{-11}	3.10^6	7.10^8	10^{-10}
spray	CIS/InS:Al/SnO/pyrex 2%	10	10^{-12}	4.10^5	$5{,}5.10^8$	$1{,}5.10^{-10}$
spray	CIS/InS:Al/SnO/pyrex	7	3.10^{-11}	10^4	4.10^8	-
spray	CIS/ZnS:In/SnO/pyrex	7,6	10^{-5}	25	6.10^2	2.10^{-4}
PSA	CIS/ZnO/SnO/verre	10	7.10^{-8}	$2{,}5.10^4$	10^5	non
PSA	CIS/InS/ZnO/SnO/verre	10	4.10^{-6}	$4{,}5.10^2$	6.10^3	non

- La valeur de R_p change aussi beaucoup avec le type de cellule, de 600 Ω à 700MΩ. Cette résistance limite le fonctionnement du dispositif du côté des faibles courants, et donc principalement lors du fonctionnement de la cellule sous éclairement. Il faut cependant pondérer la valeur de R_p avec le courant Is qu'est capable de fournir la « diode » : un courant Is de 1 pA et une résistance R_p de 550 MΩ correspondent à un dispositif plus performant que I_s = 70 nA dans R_p = 100 kΩ. Le courant photo créé est relativement plus important dans le second (200 µA) que dans le premier cas (150 pA). Dans tous les cas cependant, la résistance R_p est faible, par rapport à I_s. Concrètement, les charges sont mal séparées dans la jonction et elles se recombinent rapidement, soit parce que la jonction est mal positionnée par rapport à la localisation de la séparation électron-trou, soit parce qu'il y a peu de déplacement des porteurs de charges. La résistance R_p signe aussi « les courants de fuite », c'est-à-dire toutes les possibilités de chemin de conduction qui n'aboutissent pas à la collection des charges, et qui est un phénomène courant dans le mécanisme de conduction par percolation.

A ce sujet, il est intéressant de noter que les caractéristiques obtenues en continu, point par point en mesure statique, sont différentes de celles obtenues en régime impulsionnel, typiquement par un traceur de courbes. Le trajet de conduction peut donc changer sous l'effet de la polarisation du dispositif.

Références bibliographiques

[1]. T. Ben Nasr, thèse de doctorat (2006).

[2]. E. Karatepe, M. Boztepe, M. Colak, Energy Conversion and Management, 47 (2006) 1159-1178.

[3]. N. Kamoun, S. Belgacem, M. Amlouk, R. Bennaceur, K. Abdelmoula and A. Belhadj Amara, J. Phys. III France 4 (1994) 473-491.

[4]. S. M. Sze, Physics of semiconductors, eds Wiley, 264.

[5]. N. Turki Kamoun et L. Hassine, Physique des semiconducteurs, Centre des publications universitaire, 2003.

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la recherche d'une amélioration des conditions de réalisation des dispositifs photovoltaïques à base du matériau semiconducteur ternaire $CuInS_2$, qui doit constituer la couche absorbante dans la cellule solaire.
Différentes techniques économiquement rentables ont été retenues pour l'élaboration de ce matériau : nous avons sélectionné le dépôt chimique en solution (CBD), la pulvérisation chimique réactive avec air (spray) et la pulvérisation chimique réactive sans air (PSA).

Concernant la méthode de CBD, nous avons choisi d'élaborer d'abord le binaire Cu_2S, sur des substrats de verre et de SnO_2/verre, puis d'introduire de l'indium afin d'obtenir le ternaire $CuInS_2$. Des couches minces de Cu_2S ont donc été réalisées avec succès par CBD ; l'analyse structurale aux rayons X a révélé que le matériau Cu_2S cristallise dans une structure monoclinique. Nous avons optimisé les paramètres de dépôt (nature du substrat, temps de dépôt, pH de la solution et nombre de couches) en se basant sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches réalisées, leur composition chimique en volume et en surface, ainsi que leur potentiel de surface. L'étude de l'effet du temps de dépôt t_D montre que la meilleure cristallinité est obtenue pour t_D = 32,5 min et t_D = 35 min. Les orientations préférentielles sont (132) et (124) pour une croissance sur verre, et changent en (204) sur SnO_2/verre. Sa stœchiométrie est correcte. Le pH de la solution de dépôt de Cu_2S est optimisé à 10,2 pour t_D = 32,5 min et 10,6 pour t_D = 35 min. La superposition de plusieurs dépôts successifs pour augmenter l'épaisseur totale de la couche de Cu_2S est limitée à trois dépôts pour une croissance sur verre, ou six dépôts sur SnO_2/verre [1], valeurs au-delà desquelles la couche se détache du substrat.
Notre tentative d'élaboration par CBD du ternaire $CuInS_2$ à partir du Cu_2S a consisté à intercaler de fines couches de Cu_2S et d'In_2S_3, pour un temps de dépôt de chaque couche de 5 min, puis de 10 min. Le Cu_2S étant élaboré dans une solution basique (pH=10,2) chauffé à 40 °C et l'In_2S_3 dans une solution acide (pH=2) chauffé à 70 °C, les difficultés d'élaboration ont été surmontées en faisant un rinçage de l'échantillon à l'eau distillée et un recuit à 80 °C pendant 15 min entre chaque dépôt. L'analyse cristallographique révèle que les phases cristallines caractéristiques des composés Cu_2S et In_2S_3 sont présentes dans la couche

obtenue. Un recuit sous vide à 250 °C pendant 2 h, ou à l'air à 400 °C pendant 1h, n'a pas permis de réaliser l'interdiffusion escomptée, mais a conduit plutôt à la détérioration de la couche.

Des couches minces de $CuInS_2$ ont été élaborées avec succès par P.S.A. Les couches obtenues cristallisent dans la structure chalcopyrite d'orientation privilégiée (112) ; elles sont homogènes et peu rugueuses. Ce composé ternaire entrant dans la fabrication des dispositifs photovoltaïques de type $CuInS_2/In_2S_3/ZnO/SnO_2$/verre, et $CuInS_2/ZnO/SnO_2$/verre, nous avons par ailleurs élaboré le binaire In_2S_3 par CBD, et le ZnO et SnO_2 par P.S.A.

Enfin, des couches minces de $CuInS_2$ ont été élaborées par pulvérisation chimique réactive avec air (spray). Un nouveau dispositif de spray a été conçu, fabriqué, mis en place et testé, durant cette thèse, dans le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de Tunis. L'effet du dopage à l'aluminium du $CuInS_2$ a été étudié avec cette méthode de dépôt, pour [Al]/[In]= 0 ‰, 1 ‰ et 2 ‰, et sur différents substrats SnO_2/verre, In_2S_3/verre, ZnO/verre [2]. C'est pour un taux de dopage égal à 1 ‰ que les couches minces de $CuInS_2$:Al sont les mieux cristallisées. L'inclusion d'aluminium affecte aussi les propriétés optiques des couches minces de $CuInS_2$/verre : le gap optique (Eg) varie de 1,44 à 1,48 eV quand le taux d'inclusion d'aluminium augmente de 1 à 2 ‰ ; le coefficient d'absorption augmente aussi avec le dopage.

Dans le cadre de l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques à base de l'absorbeur $CuInS_2$, on s'est intéressé à l'amélioration des propriétés des fenêtres optiques telles qu'In_2S_3 et ZnS. Nous avons donc étudié également l'effet du dopage, par la méthode de spray, de l'Al dans In_2S_3, et par la méthode de CBD, de l'In dans ZnS.

Les matériaux élaborés ont été inclus dans des dispositifs photovoltaïques, pour lesquels le $CuInS_2$ est réalisé selon deux méthodes de dépôt:

- avec la méthode PSA : deux types de cellules:
  - $CuInS_2/ZnO/SnO_2$/verre
  - $CuInS_2/In_2S_3/ZnO/SnO_2$/verre
- avec la méthode de spray : deux types de cellules:
  - $CuInS_2/In_2S_3$:Al/SnO_2/pyrex
  - $CuInS_2$/ZnS:In/SnO_2/pyrex.

Globalement, les propriétés structurales, morphologiques et optiques sont satisfaisantes. La

cristallinité des couches est bien maitrisée, ce qui est confirmé par les mesures sous rayons X.
La microscopie électronique indique que les couches ont une bonne microstructure, avec des interfaces discernables et une adhérence correcte. Les couches ont des épaisseurs qui sont adaptables aux nécessités des dispositifs employés.
Les propriétés optiques sont cohérentes avec les matériaux et leurs épaisseurs déposées.
Le positionnement des zones de transmission et d'absorption de chaque couche est respecté pour s'adapter au mieux au rayonnement solaire, en particulier par le dopage de $CuInS_2$ avec l'aluminium à 1 ‰.
Les énergies de gap mesurées sur des couches élémentaires correspondent à celles de la littérature.
Les mesures par AFM montrent quelquefois une rugosité localement fluctuante, ce qui peut prédisposer à une dispersion des caractéristiques de la surface, et donc une inhomogénéité de surface : porosité ou trous. Ceci peut expliquer certaines des caractéristiques électriques suivantes.
Puisque le programme d'extraction des paramètres sous Matlab par la méthode de Newton Raphson ne peut pas s'appliquer à nos caractéristiques électriques, nous avons utilisé une méthode graphique plus visuelle pour analyser le comportement électrique de chaque dispositif réalisé, même lorsqu'il s'éloigne beaucoup des allures des photocellules les plus classiques.
La caractéristique principale attendue pour des dispositifs photovoltaïques est un courant sous éclairement, le courant de court-circuit par exemple.
Selon cette caractéristique, nous avons constaté que les deux types de cellules à base de $CuInS_2$ déposé par PSA ne donnent aucun courant photo-excité.
Par contre, pour les cellules incluant le $CuInS_2$ déposé par spray, ce photo-courant existe et atteint jusqu'à 200 µA dans le cas de la cellule $CuInS_2$/ZnS:In/SnO_2/pyrex, ou environ 4 A/cm^2.
Divers dopages d'Al dans In_2S_3, et d'In dans ZnS sont testés. Les caractérisations physiques, morphologiques et électriques donnent que 10 % d'In (dans ZnS) est proche de l'optimum.
Dans le cas du dopage à l'Al dans In_2S_3, c'est plutôt 2 % d'Al, bien que le résultat électrique soit médiocre: photo-courant de 0,15 nA ou environ 5 $\mu A/cm^2$.
Les autres caractéristiques électriques sont assez dispersées. Souvent une seule est médiocre, comme la résistance shunt trop faible dans le cas de $CuInS_2$/ZnS:In/SnO_2/pyrex, ou encore la résistance série trop grande pour $CuInS_2$/In_2S_3:Al/SnO_2/pyrex.
L'augmentation de la résistance série pourrait être interprétée comme la pénétration du $CuInS_2$

dans les joints de grain de l'In_2S_3, ce qui est une conséquence de la porosité de la couche d'In_2S_3.

On sait bien qu'il est nécessaire que toutes les caractéristiques soient correctes pour que le dispositif complet puisse fonctionner de façon optimale.

Les diverses techniques de dépôt de couches sont opérationnelles, mais il reste encore à étudier d'autres paramètres dans l'idée d'améliorer l'uniformité, l'homogénéité de chacune des couches ainsi que leurs interfaces.

Références bibliographiques

[1] N. Kamoun Allouche, T. Ben Nasr, C. Guasch et N.Turki Kamoun, Multi-deposition of Cu_2S thin films prepared by CBD, JIPMA, Gafsa, 20-24 Décembre 2009.

[2] N. Kamoun Allouche, N. Jebbari, C. Guasch, N. Kamoun Turki, Influence of aluminum doping in $CuInS_2$ prepared by spray pyrolysis on different substrates, Journal of Alloys and Compounds, 501 (2010) 85-88.

Annexe 1

Programme écrit avec Matlab en utilisant la méthode de Newton Raphson pour la détermination des paramètres (R_s, R_{sh}, I_{ph}, I_s, a) d'une photodiode à partir de sa caractéristique I(V) en appliquant la méthode simple exponentielle :

```
%Conditions initiales
x1(1)=3.6; x2(1)=12.29e-6; x3(1)=1.5; x4(1)=0.9258; x5(1)=177.35;
%Algorithme de Newton Raphson
%Nombre d'itérations
n=50;c=1;b=0.027; Ns=36.0; Ix=3.547; Ixx=2.214; Vx=9.4; Vxx=16.75; Isc=3.6;
Im=3.18; Vm=14.7; Vco=18.8;
for k=1:n
    diff=inv([-1.0,exp((Isc*x4(k))/(b*x3(k)*Ns))-1.0,((-
Isc*x2(k)*x4(k))/(x3(k).^2*Ns*b))*exp((Isc*x4(k))/(x3(k)*Ns*b)),((Isc*x2(k)
)/(Ns*b*x3(k)))*exp((Isc*x4(k))/(Ns*b*x3(k)))+Isc/x5(k),-
Isc*x4(k)/x5(k).^2;1.0,1.0-
exp(Vco/(Ns*b*x3(k))),((x2(k)*Vco)/(Ns*b*x3(k).^2))*exp(Vco/(Ns*b*x3(k))),0
.0,Vco/x5(k).^2;-1.0,exp((Vm+Im*x4(k))/(Ns*b*x3(k)))-1.0,(-
x2(k)*(Vm+Im*x4(k)))/(Ns*b*x3(k).^2)*exp((Vm+Im*x4(k))/(Ns*b*x3(k))),((Im*x
2(k))/(Ns*b*x3(k)))*exp((Vm+Im*x4(k))/(Ns*b*x3(k)))+(Im/x5(k)),-
(Vm+Im*x4(k))/x5(k).^2;-1.0,exp((Vx+Ix*x4(k))/(Ns*b*x3(k)))-1.0,(-
x2(k)*(Vx+Ix*x4(k)))/(Ns*b*x3(k).^2)*exp((Vx+Ix*x4(k))/(Ns*b*x3(k))),((Ix*x
2(k))/(Ns*b*x3(k)))*exp((Vx+Ix*x4(k))/(Ns*b*x3(k)))+(Ix/x5(k)),-
(Vx+Ix*x4(k))/x5(k).^2;-1.0,exp((Vxx+Ixx*x4(k))/(Ns*b*x3(k)))-1.0,(-
x2(k)*(Vxx+Ixx*x4(k)))/(Ns*b*x3(k).^2)*exp((Vxx+Ixx*x4(k))/(Ns*b*x3(k))),((
Ixx*x2(k))/(Ns*b*x3(k)))*exp((Vxx+Ixx*x4(k))/(Ns*b*x3(k)))+(Ixx/x5(k)),-
(Vxx+Ixx*x4(k))/x5(k)^2]);
    f1=Isc-x1(k)+(x2(k)*(exp((x4(k)*Isc)/(x3(k)*Ns*b))-
1)+(x4(k)*Isc)/x5(k));
    f2=x1(k)-x2(k)*(exp(Vco/(x3(k)*Ns*b))-1)-(Vco/x5(k));
    f3=Im-x1(k)+x2(k)*(exp((Vm+(x4(k)*Im))/(x3(k)*Ns*b))-
1)+((Vm+(x4(k)*Im))/x5(k));
    f4=Ix-x1(k)+x2(k)*(exp((Vx+(x4(k)*Ix))/(x3(k)*Ns*b))-
1)+((Vx+(x4(k)*Ix))/x5(k));
    f5=Ixx-x1(k)+x2(k)*(exp((Vxx+(x4(k)*Ixx))/(x3(k)*Ns*b))-
1)+((Vxx+(x4(k)*Ixx))/x5(k));
    sol=[x1(k) x2(k) x3(k) x4(k) x5(k)]'-c*diff*[f1,f2,f3,f4,f5]';
    x1(k+1)=sol(1);
    x2(k+1)=sol(2);
    x3(k+1)=sol(3);
    x4(k+1)=sol(4);
    x5(k+1)=sol(5);
    dx1(k)=x1(k+1)-x1(k);
    dx2(k)=x2(k+1)-x2(k);
    dx3(k)=x3(k+1)-x3(k);
    dx4(k)=x4(k+1)-x4(k);
    dx5(k)=x5(k+1)-x5(k);
    err(k)=sqrt(dx1(k)^2+dx2(k)^2+dx3(k)^2+dx4(k)^2+dx5(k)^2);
        Iph=x1(k+1);
        Is=x2(k+1);
        a=x3(k+1);
        Rs=x4(k+1);
        Rsh=x5(k+1);
        fprintf('Iph=%.4f',x1(k+1));
        fprintf(' Is=%.3e',x2(k+1));
```

```
        fprintf(' a=%.4f',x3(k+1));
        fprintf(' Rs=%.5f',x4(k+1));
        fprintf(' Rsh=%.5f\n',x5(k+1));
        fprintf('dIph=%.4f',dx1(k));
        fprintf(' dIs=%.3e',dx2(k));
        fprintf(' da=%.4f',dx3(k));
        fprintf(' dRs=%.5f',dx4(k));
        fprintf(' dRsh=%.5f\n',dx5(k));
        fprintf('err=%.4e\n',err(k));
Iph
Is
a
Rs
Rsh
f1
f2
f3
f4
f5
dx1
dx2
dx3
dx4
dx5
err
end
%Tracé des courbes d'évolution des différents paramètres
j=1:k;
figure(1);
semilogy(j,err(j),'-b',j,err(j));
xlabel('epochs');
ylabel('error');
grid on;
figure(2);
plot(j,x1(j),'-b',j,x1(j));
xlabel('epochs');
ylabel('Iph');
grid on;
figure(3);
plot(j,x2(j),'-b',j,x2(j));
xlabel('epochs');
ylabel('Is');
grid on;
figure(4);
plot(j,x3(j),'-b',j,x3(j));
xlabel('epochs');
ylabel('a');
grid on;
figure(5);
plot(j,x4(j),'-b',j,x4(j));
xlabel('epochs');norhen testén
ylabel('Rs');
grid on;
figure(6);
plot(j,x5(j),'-b',j,x5(j));
xlabel('epochs');
ylabel('Rsh');
grid on;
```