

THÈSE

En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat en Sciences

Présenté par : DJELLOUL Abdelkader

Intitulé

Etude des propriétés morphologiques, structurales et optiques des couches de CdS, ZnS et CIS pour application cellules solaires de type métal/TCO/CdS/CIS

Faculté : *Physique*
Département : *Technologie des Matériaux*
Spécialité : *Physique*
Option : *Technologie des Matériaux et Physique des Dispositifs*

Soutenu le 23/02/ 2017 à 9H30.

Devant le Jury Composé de :

<i>Membres de Jury</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Domiciliation</i>
<i>Kadri Dahane</i>	<i>Professeur</i>	<i>Président</i>	<i>USTO (M B)</i>
<i>Adnane Mohamed</i>	<i>Professeur</i>	<i>Encadrant</i>	<i>USTO (M B)</i>
<i>Belhadji Maamar</i>	<i>Professeur</i>		<i>Univ. Es-Sénia</i>
<i>Baghdad Rachid</i>	<i>Professeur</i>		<i>Univ. Tiaret</i>
<i>Zerdali Mokhtar</i>	<i>Maitre de Conférence A</i>	<i>Examineurs</i>	<i>USTO (M B)</i>
<i>Belfedal Abdelkader</i>	<i>Professeur</i>		<i>Univ. Mascara</i>
<i>Hamzaoui Saad</i>	<i>Professeur</i>	<i>Invité</i>	<i>USTO (M B)</i>

Année Universitaire : 2016/2017

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

Mes chers parents

Toute ma famille

Tous ceux qui me sont chers, ils se reconnaîtront

DJELLOUL Abdelkader

Remerciements

L'œuvre que j'ai présentée a été réalisée au sein d'un laboratoire de recherche de haut niveau scientifique.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Microscopie Electronique, et des Sciences de la Matière, dirigé par Monsieur **Mohamed Boudiaf**. Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur **Boudiaf** pour son accueil et ses conseils.

Je tiens également à remercier Monsieur **Spad HAMZA OUI**, Professeur à l'Université de Boudiaf, pour son accueil dans son laboratoire, pour ses précieux conseils, et encouragements, qui a mis à ma disposition tous les moyens disponibles au laboratoire.

Je tiens à remercier énormément mon rapporteur Monsieur **Mohammed ADNANE**, Maître de Conférences à l'Université de Boudiaf, pour son accueil et ses conditions de travail.

Je tiens à présenter mes plus vifs remerciements à Monsieur **Dahane KADRI**, Maître de Conférences à l'Université de Boudiaf, pour son accueil et ses conditions de travail. Je tiens également à remercier Monsieur **Mokhtar ZERDALI**, Maître de Conférences à l'Université de Boudiaf, pour son accueil et ses conditions de travail. Je tiens également à remercier Monsieur **Rachid BAGHDAD**, Professeur à l'Université de Boudiaf, pour son accueil et ses conditions de travail. Je tiens également à remercier Monsieur **Belfedal ABDELKADER**, Maître de Conférences à l'Université de Boudiaf, pour son accueil et ses conditions de travail. Leurs critiques et suggestions me seront certainement utiles et constructives.

Je tiens à remercier également mes enseignants Messieurs **Toufik SAHRAOUI**, **Yamna BAKHA** du laboratoire LMESM, ainsi que Monsieur **H. Bouziane** ingénieur au laboratoire, et mes collègues de laboratoire LMESM (**Y. Larbah**, **K. Laid**, **C. Zegadi**, **K.**

Hamdani, M. Mellouki, S. Benghabrit pour leurs qualités humaines.

Wp g " r c t v k g " f g u " e c t c e v ² t k u c v k q p u " c " ² v ² " g h ma reconnaissance à Monsieur **Noureddine GABOUZE**, Directeur du personnel qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse, en particulier mon ami **Abdelghani MESSAOUD** collègues du CRTSE.

Mes collègues responsables de toutes mes recherches trouveront ici la plénitude du témoignage de ma gratitude. Pour les mesures optiques et pour la réalisation des contacts ohmiques des échantillons, un grand Merci à Monsieur **Hamid MENARI**.

Je remercie vivement Messieurs **Abderrahmane MOUSSI** « ESCA », **Djoudi BOUHAFS** mon chef de la division « DDCS » et **Yacine BOUKENNOUS**, pour leurs aides, et pour leurs qualités humaines.

Je remercie également Messieurs **A. MANSERI** pour les analyses MEB, **Youcef BELKACEM** pour les analyses SIMS et **A. AMROUCH** pour ses conseils concernant les mesures I(V).

Badis RAHAL et **Lakhdar GUERBOUS** pour les caractérisations DTZ Monsieur **Mohamed Lamine NAIT BOUDA**, Ingénieur au CDTA pour les analyses MEB.

Je tiens à remercier Monsieur **Denis CHAUMONT**, MCF-HDR, du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne ICB (Université de Bourgogne), ainsi que Messieurs **Nicolas GEOFFROY**, **Olivier HEINTZ** et **Frédéric HERBST** pour les analyses DRX, UV-visible, MEB et EDAX.

L g " x q w f t c k u " f g " v q w v " e ò w t " t g o g t e k g t " o c " h c parents. Votre amour a éclairé ma vie.

G p h k p . " k n " o g " g f u g " t v g t o ³ g u t " e k i g t t ² " c v d q w u " o g u " c o k u 0 " p ø q w d n k g t " r g t u q p p g 0 " W p " i t c p f " O G T E K " « " v q w u 0

Table des matières

Liste des figures.....	10
Liste des tableaux.....	16
Liste des symboles.....	18
Résumé.....	20
Abstract.....	21
Introduction générale.....	1
Chapitre I.....	3
Généralités sur les matériaux $CuInS_2$, CdS et ZnS	3
I.1. Introduction.....	3
I.3. Les avantages de la structure cristalline des composés chalcopyrites.....	4
I.4.1. La couche absorbante.....	6
I.4.2. La couche tampon.....	6
I.4.3. La couche d'oxyde transparent conducteur (OTC).....	7
I.5. Le matériau $CuInS_2$, et ses propriétés.....	7
I.5.1. Généralités sur les éléments de base.....	7
I.5.2. Structure cristalline de $CuInS_2$	8
I.5.3. Propriétés électroniques et optiques.....	10
I.5.4. Propriétés électriques.....	12
I.5.5. Propriétés chimiques.....	14
I.6. Le matériau CdS et ses propriétés.....	15
I.6.1. Le choix du CdS	15
I.6.2. Propriétés générales de sulfure de Cadmium (CdS).....	15
I.6.2.1. Propriétés physiques et chimiques de Sulfure de Cadmium.....	15
I.6.2.2. Propriétés cristallographiques (structure, morphologie et orientation).....	16
I.6.2.2.1. Structure et morphologie des couches minces de CdS	16
I.6.2.2.2. Orientation.....	18
I.6.2.2.3. Taux de croissance.....	18
I.6.2.2.4. Structure électrique de bandes.....	18
I.6.2.3. Propriétés optiques.....	18
I.6.2.4. Propriétés électriques et photoconductivité.....	20
I.6.3. Applications du CdS en couches minces.....	21
I.7. Le matériau ZnS , et ses propriétés.....	22
I.7.1. Le sulfure de zinc.....	22
I.7.2. Propriétés physiques et chimiques de Sulfure de Zinc.....	22
I.7.3. Propriétés générales de ZnS	23
I.7.3.1. Propriétés cristallographiques.....	23
I.7.3.2. Structure électrique de bandes.....	24

I.7.3.3. Propriétés optiques de ZnS	24
I.7.3.4. Propriétés électriques de ZnS.....	25
I.8. Les applications de ZnS	26
I.9. Conclusion	27
Chapitre II.....	28
<i>V g e j p k s w g u " f ø ² n c d q t c v k q p " g v " e c t c e . v . ² . t . k 2 8 c v k q p "</i>	
II.1. Introduction	28
II.2. Les couches minces	28
II.3. Les modes de croissance.....	28
II.3.1. Modèle de Volmer-Weber	28
II.3.2. Modèle de Frank Van der Merwe 2D.....	28
II.3.3. Modèle de Stranski-Krastanov	29
II.4. Techniques de dépôt	30
II.5. Processus physique	30
<i>K K 0 7 0 3 0 " N ø ² x c . r . q . t . c . v . k . q . p . " u . q . w . u . " x . k . f . g</i>	30
II.5.1.1. Evaporation par effet Joule.....	31
II.5.1.2. Evaporation par bombardement électronique.....	31
II.6. Processus chimiques	32
II.6.1. Technique de dépôt en bain chimique (Chemical Bath Deposition CBD).....	32
II.6.1.1. Principe du dépôt chimique	32
II.6.1.2. Types de mécanismes de dépôt chimiques (DC).....	33
<i>K K 0 8 0 3 0 4 0 " 3 0 " O ² e c p . k . u . o . g . " u . k . o . r . n . g . " f . ø . k . q 3 8 " r c t " k</i>	
II.6.1.2.0 " 4 0 " O ² e c p k u o g " u k o r n g " f . g . " i . t . q . w . r . g 3 4 f ø j { f t	
II.6.1.2. 3. Mécanisme de décomposition complexe.....	35
II.6.1.3. Cinétique de déposition	35
II.6.1.4. Avantages de la technique CBD.....	36
II.6.2. Technique de dépôt par SILAR	37
II.6.2.1. Avantages de la technique SILAR.....	37
II.6.2.2. Principe de la méthode SILAR.....	38
II.6.2.3. Etapes de la méthode SILAR.....	39
II.6.2.4. Les systèmes de dépôt utilisés	39
II.6.2.4.1. Système opérant manuellement	39
II.6.2.4.2. Système opérant par ordinateur	40
II.6.3. Spray pyrolyse	41
II.6.3.1. Principe de la méthode spray	43
II.7. Méthodes de caractérisation des couches minces.....	45
II.7.1. Caractérisation morphologique.....	45
II.7.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	45
II.7.1.2. Microscopie à force atomique (AFM)	45
II.7.2. Caractérisations structurales	47

II.7.2.1. Diffraction des rayons X.....	47
II.7.2.1.1. Principe	47
II.7.2.1.2.Appareillage.....	47
II.7.2.1.3. Taille des grains.....	48
II.7.2.1.4. Paramètres de maille.....	49
II.7.2.2. Analyse de la composition chimique.....	49
II.7.2.2.1. Spectrométrie EDS (Energy dispersive spectrometry)	49
II.7.2.2.2. Spectrométrie de masse secondaire (SIMS)	50
II.7.3. Caractérisations optiques	51
II.7.3.1. La spectroscopie optique	51
II.7.3.2. Détermination du gap optique	52
II.7.3.3. Détermination du gap optique	55
II.7.3.4. Détermination du gap optique	55
II.7.4. Mesures de photoluminescence	55
II.7.4.1. Principe de la photoluminescence	55
II.7.5. Caractérisation électrique	56
II.7.5.1. Détermination du type du semi-conducteur par la technique de la pointe chaude	56
II.7.5.2. Méthode de quatre pointes alignées.....	57
II.7.5.3. Méthode de quatre pointes alignées.....	58
II.8. Conclusion	59
Chapitre III.....	60
<i>Expériences, Résultats et Discussions</i>	60
III.1. Introduction	60
III.2. Réalisation expérimentale et caractérisation des dépôts	60
III.2.1. Préparation des substrats	61
III.2.1.1. Choix du substrat de dépôt	61
III.2.1.2. Préparation des substrats	61
III.3. Partie 1	62
<i>Etude des propriétés morphologiques, structurales et optiques des couches de CuInS₂ élaborés par spray pyrolyse</i>	62
Introduction	62
III.1. Elaboration et caractérisation des couches minces de CuInS ₂ par Spray pyrolyse.....	62
III.1.1. Préparation des solutions des précurseurs de CuInS ₂	62
III.1.2. Description du montage	64
III.1.3. Les conditions de dépôt.....	65
III.1.4. Propriétés morphologiques.....	65
III.2.1. Propriétés morphologiques.....	67
III.2.2. Propriétés structurales.....	68

III.3.1. Analyses MEB et EDAX.....	69
III.3.2. Analyse DRX	71
III.3.3. Propriétés optiques	72
K K K 0 6 0 " G w f e de la température de substrat sur les propriétés des couches de CuInS ₂	74
III.4.1. Caractérisation morphologique de la CuInS ₂	75
III.4.2. Analyses DRX de la CuInS ₂	76
III.4.3. Analyse EDAX de la CuInS ₂	77
III.4.4. Caractérisation optiques de la CuInS ₂	79
K K K 0 7 0 " G v w f g " f g u " f k h h ² t g p v g u " e élaboré dans les k u v k s w g conditions optimales de spray pyrolyse	81
K K K 0 7 0 3 0 " E q p f k v k q p u " g z r ² t k o g . p . v . c . n . g . u . . . f 8 0 ² n c d q t III.5.2. Caractérisation morphologique et composition chimique du film de CIS élaboré ..	81
III.5.2.1. Propriétés morphologiques.....	81
III.5.2.2. Analyse DRX	83
III.5.3. Etude de la réaction chimique de la formation du ternaire CIS	84
K K K 0 7 0 6 0 " N ø g h h g v " f w " t g e w . k . v . . . v . j . g . t . o . k . s . w . g 8 5 u w t " n c III.5.4.1. Analyse DRX	85
III.5.4.2. La spectrométrie de o c u u g " f ø k q p u " u . g . e . q . p . f . c . k . t . g 8 7 " * U K O U III.5.4.3. La photoluminescence du CuInS ₂	90
III.5.4.4. Spectre XPS.....	90
K K K 0 7 0 6 0 7 . 0 . . . N . ø . g . h . h . g . v . . . J . c . n . n III.4. Partie 2	94
III.4. Partie 2	97
Etude des propriétés morphologiques, structurales et optiques des couches minces de CdS élaborées par CBD.....	97
Introduction	97
III.1. Elaboration des couches minces de CdS par CBD et sa caractérisation	97
III.1.1. Montage expérimental utilisé	98
K K K 0 3 0 4 0 " N ø k p h n w g p e g " f w " v g o r u ". f . g . . . f . ? . r 9 2 v " u w t " III.1.2.1. Etude des propriétés structurales.....	100
III.1.2.2. Propriétés morphologiques.....	101
K K K 0 3 0 5 0 " N ø k p h n w g p e g " f g " n c " v g o r ² t c v . 1 0 5 g " f g " n III.1.3.1. Propriétés morphologiques.....	105
III.2. Effet du recuit sur les propriétés des couches minces de CdS	110
III.2.1. La préparation des échantillons	110
III.2.2. Résultats et discussion.....	110
III.2.2.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)	110
III.2.2.2. La microscopie à force atomique (AFM)	111
III.2.2.3. La diffraction des rayons X.....	112
III.2.2.4. La spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS).....	113

III.2.2.5. Transmissions Optiques	114
III.2.2.6. La photoluminescence du CdS	115
KKK 0 4 0 4 0 9..0..."N.ø.g.h.h.g.v..."J.c.n.n.....	116
III.5. Partie 3	118
<i>Etude des propriétés morphologiques, structurales et optiques des couches minces de ZnS déposées par SILAR et SPRAY pyrolyse</i>	118
Introduction	118
III.1. Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnS déposée par SILAR.....	118
III.1.1. Réalisation expérimentale de dépôts	118
III.1.1.1. Préparation des solutions.....	118
III.1.2. Élaboration du matériau par SILAR.....	119
III.2. Etude morphologique, structurale et optique des couches minces ZnS préparées par SILAR	123
III.2.1. Propriétés structurale.....	124
III.2.2. Propriétés morphologiques et chimiques	125
III.2.3. Analyses XPS	127
III.2.4. Propriétés optiques	130
KKK 0 4 0 7 0..."N.ø.g.h.h.g.v..."J.c.n.n.....	132
III.3. Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnS déposée par Spray pyrolyse	132
III.3.1. Influence de la distance bus-substrat sur les propriétés des couches de ZnS.....	133
III.3.1.1. Propriétés Morphologiques	133
III.3.1.2. Analyse chimique	134
III.3.2. Influence de la température du substrat sur les propriétés des couches de ZnS.....	136
III.3.2.1. Propriétés morphologiques.....	136
III.3.2.2. Les propriétés structurales.....	138
III.3.2.3. Propriétés optiques	140
KKK 0 5 0 4 0 6..0..."N.ø.g.h.h.g.v..."J.c.n.n.....	142
III.6. Conclusion.....	143
Chapitre IV.....	144
<i>Réalisation des cellules solaires de type métal/TCO/CdS/CIS</i>	144
IV.1 Introduction	144
KKX 0 4 " T ² c n k u c v k q p " f ø w p g " e g n n.w.n.g..."u.q.n.c.k. 144 " f g " v {	144
KKX 0 4 0 3 " G v c r g u " f g " t ² c n k u c v k.q.p..."f.ø.w.p.g..." 145 n n w n g "	145
IV.2.2 Effet de la couche fenêtre ZnO:Al sur la cellule solaire en CIS	148
IV.2.3 Caractérisations morphologiques (MEB).....	148
IV.2.4 Caractérisations électriques.....	149
IV.2.4.1 Mesure de la caractéristique courant-tension.....	149
1) Principe de la technique I(V)	150
a. Mesure I(V) sous obscurité.....	151
b. Mesure I (V) sous éclaircissement.....	151

2) Caractéristiques I(V) de la cellule avant et après dépôt ZnO:Al.....	152
IV.3 Conclusion	157
<i>Conclusion générale</i>	159
<i>Perspectives</i>	162
<i>Références bibliographiques</i>	163
Introduction générale.....	163
Références du chapitre I.....	163
Références du chapitre II.....	166
Références du chapitre III	168
Références du chapitre VI.....	173
<i>Liste des Publications et Communications</i>	174
A. Publications	174
B. Communications.....	174
<i>Annexes</i>	177
Annexe 1 : Filières du photovoltaïque	177
Annexe 2 : Para o ³ v t g u " r j { u k s w g u " f ø.w.p.g."...e.g.n.n.w.n178" r j q v q	
C p p g z g " 4 0 3 0 " E c n e w n " f w " t g p f g o g p.v."...f.g. 178 q p x g t u	
Annexe 2.2. Tension en circuit ouvert (V_{oc})	179
Annexe 2.3. Densité de courant en court-circuit (J_{sc}).....	179
Annexe 2.4. Facteur de forme (FF)	180
Annexe 3 : Description du logiciel SILAR	181
3.1. Programmation du « SILAR »	181
3.2. Réglage des paramètres des moteurs et les positions initiales	183

N k u v g " f g u " h k i w t g u

Figures Chapitre I

<i>Figure I. 1. Largeurs de bande interdite et paramètres de maille a du CIS et certains composés chalcopyrites.</i>	<i>4</i>
<i>Figure I. 3. Structure chalcopyrite (b) déduite de celle de la sphalérite (a) représentée ici en maille double [22].</i>	<i>9</i>
<i>Figure I. 4. Liaison entre les atomes S-Cu et S-In (a), Cu-S (b) et In-S (c) [22].</i>	<i>10</i>
<i>Figure I. 5. Structure de bande d'énergie du CuInS₂, avec l'indication des contributions orbitales atomiques [23].</i>	<i>11</i>
<i>Figure I. 6. Diagramme de phases Cu-In-S schématique indiquant la nature des défauts et les types de conductivité.</i>	<i>12</i>
<i>Figure I. 7. Diagramme de Gibbs du système Cu-In-S.</i>	<i>14</i>
<i>Figure I. 8. Structure blende de CdS (Structure HAWLEYITE, Source.Benjah-bmm27).</i>	<i>16</i>
<i>Figure I. 9. Structure wurtzite de CdS (Structure GRRENOCKITE, Source.Benjah-bmm27).</i>	<i>17</i>
<i>Figure I. 10. Les deux structures principales dans lesquelles cristallise le composé ZnS.</i>	<i>23</i>

Figures Chapitre II

<i>Figure II. 1. Schéma illustratif de la croissance suivant le modèle de Volmer-Weber. La</i>	<i>29</i>
<i>Figure II. 2. Croissance couche/couche suivant le modèle de Frank van der Merwe.</i>	<i>29</i>
<i>Figure II. 3. Modèle de Stranski-Krastanov.</i>	<i>29</i>
<i>Figure II. 4. Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces.</i>	<i>30</i>
<i>Figure II. 5. Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces.</i>	<i>30</i>
<i>Figure II. 6. Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces.</i>	<i>30</i>
<i>Figure II. 7. Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces.</i>	<i>30</i>
<i>Figure II. 8. Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces.</i>	<i>30</i>
<i>Figure II. 9. Interface électronique de commande de deux moteurs pas à pas.</i>	<i>40</i>
<i>Figure II. 10. Mécanisme utilisé pour la technique SILAR.</i>	<i>41</i>
<i>Figure II. 11. Le montage expérimental du dispositif de technique « SPRAY ».</i>	<i>42</i>
<i>Figure II. 12. Schéma représentatif du fonctionnement du système buse-substrat.</i>	<i>44</i>
<i>Figure II. 13. Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray selon la température de dépôt [30].</i>	<i>44</i>
<i>Figure II. 14. Schéma descriptif AFM (Source. LPSI).</i>	<i>46</i>
<i>Figure II. 15. Schéma de principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires (hkl).</i>	<i>47</i>
<i>Figure II. 17. Schéma de principe de la diffraction des rayons X.</i>	<i>48</i>
<i>Figure II. 18. Schéma des interactions électrons matière.</i>	<i>49</i>
<i>Figure II. 19. Schéma synoptique.</i>	<i>50</i>

H k i w t g " K K 0 " 4 2 0 " U e j ² o c " o q p v t c p v " n g " h q p e v k q p p g faisceau [40].	51
H k i w t g " K K 0 " 4 3 0 " O g u w t g " f g " n . φ . 2 . r . c . k . u . u . g . w . t	52
Figure II. 22. Ellipsomètre de type controlab (He- P g " ? 8 . 5 . 4	53
H k i w t g " K K 0 " 4 5 0 " O v g i j l q f g g ' f g g u " h q w p ' i g a " f	54
Figure II. 24. Schéma de principe de photoluminescence.	56
Figure II. 25. Schéma de principe de la photoluminescence.	56
Figure II. 26. Principe de la technique de pointe chaude.	57
H k i w t g " K K 0 " d i s p o s i t i f q u a t r e p i o t e s	58
H k i w t g " K K 0 " 4 : 0 " E q p h k i w t c v k q p	59

Figures Chapitre III

Figure III. 1. a) Solution de CuCl ₂ de couleur bleu, b) Solution de chlorure de cuivre avec la thio-urée de couleur verdâtre.	64
Figure III. 2. Montage expérimentant de spray pyrolyses utilisé au laboratoire LMESM.	65
H k i w t g " K K K 0 " 5 0 " K n n w u v t c v k q p " f w " r t q e g u u w u " f g " Spray pyrolyses.	66
Figure III. 4. Images (MEB) pour une couche mince de CuInS ₂ déposé par spray sur un substrat de verre selon la distance buse-substrat (a): D1=05cm, (b): D2=20cm, (c): D3=50cm).	67
Figure III. 5. La micrographie par MEB de surface des couches minces CuInS ₂ à différentes rapport de concentrations en solution [u]/[n] allant de 0.5 à 1.5: (a)0.5; (b)1; (c)1.5.	69
Figure III. 6. Spectre EDAX des couches minces CuInS ₂ à différentes rapport de concentrations en solution [u]/[n] allant de 0.5 à 1.5: (a)0.5; (b)1; (c)1.5.	70
Figure III. 7. Spectres de diffraction de rayon X des couches minces de CuInS ₂ à différents rapport de concentration en solution [u]/[n] variant de 0.5 à 1.5.	72
Figure III. 8. Spectres de transmission des couches minces de CuInS ₂ à différentes rapport de concentration en solution [u]/[n] variant de 0.5 à 1.5.	73
Figure III. 9. Spectres de réflexion des couches minces de CuInS ₂ à différentes rapport de concentration en solution [u]/[n] variant de 0.5 à 1.5.	73
Figure III. 10. Détermination du gap optique Eg pour le film de CuInS ₂ élaboré à différentes rapport de concentration en solution [u]/[n] variant de 0.5 à 1.5.	74
Figure III. 11. Echantillons de CuInS ₂ sur verre réalisés à LMESM.	75
H k i w t g " K K K 0 " 3 4 0 " O k e t q i t c r j k g u " q d v g p w g u " r c t " O CuInS ₂ déposées par la méthode spray par différentes températures de substrat : 300°C, 350°C, 400°C et 450°C.	76
Figure III. 13. Le spectre DRX de CuInS ₂ tel que mentionné dans la base de données de PDF (Powder Diffraction File) n# 01-075-0106.	76
Figure III. 14. Spectres de diffraction de rayon X des couches minces de CuInS ₂ en fonction de la température appliquée au substrat (300°C, 350°C, 400°C et 450°C).	77
Figure III. 15. Image MEB et cliché EDAX de la couche de CIS élaborée à température du substrat égal 350°C.	78
Figure III. 16. Image MEB et cliché EDAX de la couche de CIS élaborée à température du substrat égal 400°C.	78
Figure III. 17. Spectres de transmission et de réflexion des couches minces de CuInS ₂ en fonction de la température du substrat (Ts=300°C, 350°C, 400°C et 450°C).	80

Figure III. 18. Spectres de transmission et réflexion des couches de CIS élaborés à différentes températures des substrats.	80
Figure III. 19. La morphologie de la couche CIS élaborée avec un rapport de concentration $[u]/[n]=1$	82
Figure III. 20. Image AFM de CIS déposé par la technique spray pyrolyse à 40 min.	82
Figure III. 21. Image AFM de CIS déposé par la technique spray pyrolyse indiquant la $u v t w e v w t g \dots g.v \dots n.\phi.^2.r.c.k.u.u.g.w.t.O$	83
Figure III. 22. Le spectre DRX des couches minces de $CuInS_2$, avec un rapport de concentration en solution ($x=[u]/[n]=1$): a) avant recuit, b) après recuit.	83
Figure III. 23. Le spectre DRX de $CuInS_2$ tel que mentionné dans la base de données de PDF (Powder Diffraction File) n# 00-047-1372.	84
Figure III. 24. Le spectre DRX des couches minces de $CuInS_2$ élaboré sur un substrat chauffé à $T=400^\circ C$: a) avant recuit, b) après recuit à $400^\circ C$ (01h30min).	85
Figure III. 25. Le spectre DRX des couches minces de $CuInS_2$ élaboré sur un substrat chauffé à $T=400^\circ C$, après recuit à $400^\circ C$ (01h30min).	86
H k i w t g " K K K 0 " 4 8 0 " E q o r q u k γ akant pe'cuif, déposé sur un $q w e j g \dots o k p$ substrat en verre par Spray déterminée par SIMS.	88
H k i w t g " K K K 0 " 4 9 0 " E q o r q u k γ , après recuit sous $pirg < 400^\circ C$ $w e j g \dots o k p$ (1h30min), déposé sur un substrat en verre par Spray déterminée par SIMS.	88
H k i w t g " K K K 0 " 4 : 0 " E q o r q u k γ , après recuit sous $pirg > 450^\circ C$ $w e j g \dots o k p$ (1h30min), déposé sur un substrat en verre par Spray déterminée par SIMS.	89
Figure III. 29. Spectre d'émission de photoluminescence de $CuInS_2$ déposé par spray pyrolyse.	90
H k i w t g " K K K 0 " 5 2 0 " U r $gsur le verre$ obtenue $pirga$ $tefhoiz$ RS $prdy$ fi $g \dots E w K p U$ température de substrat $400^\circ C$	91
Figure III. 31. Détermination de la position du Cu, In et S $f g \dots n \phi^2 e j c p v k n n q p \dots f^2 r$ pyrolyse : Cu2p (eV):932,425 /952,258 ; In3d5 (eV):444,478 /452,035 ; S2p (eV): 161,545/162,884.	94
Figure III. 32. Circuit final couche mince CIS déposé sur verre-porte échantillon.	95
H k i w t g " K K K 0 " 5 5 0 " N $\phi^2 x q n w v k q p \dots f g \dots n c \dots t^2 u k u v c p e g$ fonction de la température appliquée au substrat.	96
Figure III. 34. Montage expérimental utilisé pour les dépôts de CdS par CBD.	98
Figure III. 35. Schéma de principe du montage expérimental utilisé pour les dépôts par CBD.	99
Figure III. 36. Echantillons de CdS sur verre réalisés à LMESM.	100
Figure III. 37. Spectres de rayons X des échantillons de CdS, déposés par sulfate de cadmium à une température de solution fixée à $80^\circ C$ et des temps de dépôt de 30, 50, 70 min.	101
Figure III. 38. Image MEB de CdS par CBD pour les échantillons CdS1: 30 min, CdS2: 50 min et CdS3: 70 min, correspondant à trois grossissements différents.	102
Figure III. 39. Image AFM de CdS déposé à 30 min.	103
Figure III. 40. Image AFM de CdS déposé à 50 min.	103
Figure III. 41. Image AFM de CdS déposé à 70 min.	104
Figure III. 42. Photographie des échantillons de CdS de différentes températures de la solution ($60, 70, 80$ et $90^\circ C$) sur substrat de verre déposé par la méthode CBD.	105
Figure III. 43. Image MEB des échantillons CdS déposée pendant 50min à différentes températures de solution (a : 60, b : 70, c : 80 et d : $90^\circ C$).	106
Figure III. 44. Analyse EDAX des couches minces de CdS de différentes températures de la solution : a) 60, b) 70, c) 80 et d) $90^\circ C$, sur substrat de verre pendant 50min.	107
Figure III. 45. Images AFM de CdS déposé à température de la solution ($60^\circ C$): a) 2D AFM, b) 3D AFM.	108

Figure III. 46. Images AFM de CdS déposé à température de la solution (70°C): a) 2D AFM, b) 3D AFM.	109
Figure III. 47. Images AFM de CdS déposé à température de la solution (80°C): a) 2D AFM, b) 3D AFM.	109
Figure III. 48. Images AFM de CdS déposé à température de la solution (90°C): a) 2D AFM, b) 3D AFM.	109
Figure III. 49. Images MEB des couches minces de CdS: (a) sans recuit; avec recuit (b) à 300°C, (c) à 400°C et (d) à 500°C.	111
Figure III. 50. Les images AFM (a) 2D et (b) 3D du film mince CdS après recuit à 400 °C.	112
Figure III. 51. Spectres de la diffraction des rayons X des films minces CdS: (a) sans recuit; (b) recuit à 400 ° C.....	113
Figure III. 52. Le spectre de masse SIMS des couches minces CdS élaborés par dépôt chimique (CBD).....	113
Figure III. 53. Les spectres de transmittance des couches minces CdS: (a) sans recuit, (b) à 300°C, (c) à 400°C et (d) à 500°C.	114
Figure III. 54. L'écart de bande des nanocristallins des couches minces CdS sous différent températures de recuit: (a) sans recuit, (b) à 300°C, (c) à 400°C et (d) à 500°C.	115
Figure III. 55. Spectres PL des couches minces CdS déposées par la technique CBD:	116
Figure III. 56. Circuit final couche mince CdS déposé sur verre -porte échantillon.	117
Figure III. 57. Les positions des substrats ainsi que celle des solutions précurseurs.	120
H k i w t g " K K K 0 " 7 : 0 " R j q v q i t c r j k g " f ø w p " 2 e j c p v k n n q méthode SILAR.	122
Figure III. 59. Effet de recuit sur les couches minces de ZnS, (a) Avant le recuit, (b) recuit à une température de 400°C.....	122
Figure III. 60. Variation de l'épaisseur de la couche de ZnS en fonction du nombre de cycles de dépôt à une concentration constante de l'acétate de zinc (0.1 M) et la concentration de thio-urée (0.1 M).	124
Figure III. 61. Diagramme DRX de dépôt de couche mince ZnS par le procédé SILAR sur le substrat de verre, a) avant le recuit, et b) après un recuit à 400°C dans l'air (2h).	125
Figure III. 62. Image MEB d'une couche ZnS telle que déposée sur un substrat en verre à température ambiante.	126
Figure III. 63. Analyse EDAX de la couche déposée ZnS sur le substrat en verre à température ambiante.	126
Figure III. 64. Des Images 2D et 3D AFM des films minces de ZnS déposé sur du verre par spray pyrolyse.	127
H k i w t g " K K K 0 " 8 7 0 " U r g e v t g " n e c p a r l a t e c h n i q u e S I L A R " . . . f 2 8 " \ p U " u	
H k i w t g " K K K 0 " 8 8 0 " F 2 v g t o k p c v k q p " f g " n c " r q u k v k q p	
Zn2p3 (eV):10.20 ; S2p (eV): 159.82/ 160.96.	129
Figure III. 67. Spectre de transmission des couches minces ZnS déposées pour différentes épaisseurs sur un substrat en verre à température ambiante.	130
Figure III. 68. G t c r j k s w g g' f' g h' q' p e j v k q p " f g " * j x + " f g " n ø 2 r c k ZnS déposées sur un substrat de verre à la température ambiante.....	131
H k i w t g " K K K 0 " 8 ; 0 " X c t k c v k q p " f w " i c r " q r v k s w g " g p " n ø 2 e j c . p . v . k . n . n . q . p . 0	
Figure III. 70. Morphologie de surface des couches minces de ZnS déposées sur des distances Base-substrat déférent : (a) 05 cm, (b) 15 cm, (c) 25 cm, (d) 35cm.	134
Figure III. 71. Analyse chimique (EDAX) des couches minces de ZnS déposées sur des distances Base-substrat déférent : (a) 05 cm, (b) 15 cm, (c) 25 cm, (d) 35cm.....	135

Figure III. 72. Morphologie de surface des couches minces de ZnS déposées pour différentes température du substrat à : a) 300°C, b) 350°C et c) 400°C.....	137
Figure III. 73. Des Images (a) 2D et (b) 3D AFM des couches minces de ZnS déposé sur du verre par spray pyrolyse.	137
Figure III. 74. Le spectre DRX de ZnS tel que mentionné dans la base de données de PDF (Powder Diffraction File) n# 00-005-0566.	138
Figure III. 75. Diagramme de diffraction des rayons X d'un film de ZnS pulvérisé à la température du substrat: a) 350°C, b) 350°C et c) 400°C.....	139
Figure III. 76. Les spectres de transmission et de réflexion des couches minces de ZnS pour les températures de substrat ($T_s = 350^\circ\text{C}$ et 400°C).	140
Figure III. 77. L'intervalle d'énergie optique des couches minces de ZnS préparés: a) à la température de substrat ($T_s=350^\circ\text{C}$), b) à la température de substrat ($T_s=400^\circ\text{C}$).	141
Figure III. 78. Circuit final couche mince ZnS -porte échantillon.	142

Figures Chapitre IV

H k i w t g " K X 0 " 3 0 " U e j ² o c " f g " r t k p e k r g " f w " r t q v q e q n cellule solaire à base de CIS.	145
H k i w t g " K X 0 " 4 0 " U e j ² o c " k n n w u v t c p v " n g u " f k h h ² t g p base de CIS.	146
Figure IV. 3. Photos MEB de la surface de ZnO non dopé d'une cellule solaire constituée à base de CuInS ₂	149
Figure IV. 4. Photos MEB de la surface de ZnO dopé Al d'une cellule solaire constituée à base de CuInS ₂	149
Figure IV. 5. Schéma du simulateur solaire.....	150
H k i w t g " K X 0 " 8 0 " E c t c e v ² t k u v k s w .g."*.K.X.+."f. 151 p g " e g n	
H k i w t g " K X 0 " 9 0 " E c t c e v ² t k u v k s w g ".*.K.X.+."f. 152 p g " e g n	
H k i w t g " K X 0 " : 0 " N c " o g u w t g " K * X + " u q w u " ² e n c k t g o g p Al/ZnO/CdS/CIS/Al.....	152
H k i w t g " K X 0 " ; 0 " N c " o g u w t g " K * X + " u q w u " ² e n c k t g o g p /CdS/CIS/Al.	153
Figure IV. 10. Banc de mesure, Suns-Voc.....	154
H k i w t g " K X 0 " 3 3 0 " E c t c e v ² t k u v k s w g " K * X + " u q w u " ² e n couche fenêtre en ZnO, mesurée par Suns-Voc.....	155
H k i w t g " K X 0 " 3 4 0 " X c t k c v k q p " f g " n ø k p v g p u k v ² " n w o k v g p u k q p " X q e " o g u w t ² g " c w z " d q t p g u " f g " n c " e g n n w n g la lampe Flash.	155
H k i w t g " K X 0 " 3 5 0 " E c t c e v ² t k u v k s w g " K * X + " u q w u " ² e n double couche en ZnO et ZnO:Al, mesurée par Suns-Voc.	156
H k i w t g " K X 0 " 3 6 0 " X c t k c v k q p " f g " n ø k p v g p u k v ² " n w o k v g p u k q p " X q e " o g u w t ² g " c w z " d q t p g u " f g " n c " e g n n w n g la lampe Flash.	156

Figures Annexes

Figure (Annexe) I. Diagramme montrant les différentes technologies et l'évolution des rendements des cellules au niveau de laboratoire (Source. NREL, Octobre 2014).	177
---	-----

<i>H k i w t g " * C p p g z g + " 4 0 " E c t c e v ² t k u v k s w g u " f ø w p g " e g illumination (bleue).</i>	178
<i>Figure (Annexe) 3. Fenêtre principale du logiciel SILAR.</i>	181
<i>Figure (Annexe) 4. Les différentes commandes pour la programmation de SILAR.</i>	182
<i>Figure (Annexe) 5. Réglage de paramètres des deux moteurs ainsi que la position des substrats par rapport aux béciers.</i>	183

N k u v g " f g u " v c d n g c w z

Tableaux Chapitre I

<i>Tableau I. 1. Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments Cu, In et S.</i>	<i>7</i>
<i>Tableau I. 2. Caractéristiques de quelques chalcopyrites ternaires à base de cuivre Cu-III-VI₂ observée à la température ambiante [16, 19].</i>	<i>9</i>
<i>Tableau I. 3. Sommaire des niveaux des défauts donneurs, et accepteurs du CuInS₂.</i>	<i>13</i>
<i>Tableau I. 4. Résumé des données électriques : résistivité, concentration de porteurs, et mobilité de Hall, pour des monocristaux, et des couches minces de CuInS₂ [49].</i>	<i>14</i>
<i>Tableau I. 5. Fiche technique de quelques propriétés physiques et chimiques de Sulfure de Cadmium [53].</i>	<i>15</i>
<i>Tableau I. 6. Résultats des caractéristiques optiques, électriques et morphologiques des couches minces de CdS préparés par CBD [71].</i>	<i>19</i>
<i>Tableau I. 7. Paramètres du sulfure de cadmium (CdS) à 300 K [82].</i>	<i>21</i>
<i>V c d n g c w " K 0 " : 0 " N g u " x c n g w t u " f w " i c r " g v " f g " n ø ² p g</i> <i>différentes températures.</i>	<i>21</i>
<i>Tableau I. 9. Fiche technique de quelques propriétés physiques et chimiques du Sulfure de Zinc [90].</i>	<i>22</i>
<i>Tableau I. 10. Caractéristiques structurales de structure ZnS Blende.</i>	<i>23</i>
<i>Tableau I. 11. Caractéristiques structurales de structure ZnS wuritzite.</i>	<i>24</i>
<i>Tableau I. 12. Caractéristique physico-chimique de ZnS.</i>	<i>26</i>

Tableaux Chapitre III

<i>Tableau III. 1 .Récapitulatif des valeurs des rapports de concentrations des solutions à r w n x ² t k u g t " r q w t " n ø ² n c d . q . t . c . v . k . q . p . " . f . g . u . " . e . q . w ø j g u " o k</i> <i>V c d n g c w " K K K 0 " 4 0 " V c d n g c w " t ² e c r k v w n c v k h ø f g u " e q</i>	<i>68</i>
<i>Tableau III. 3. Tableau récapitulatif des résultats obtenus liés à la caractérisation électrique et la composition chimique des couches minces de CuInS₂ élaborés à différents rapport de concentration de précurseurs.</i>	<i>68</i>
<i>Tableau III. 4. Tableau récapitulatif de la composition chimique des couches minces de CIS élaborées à différentes rapport de concentrations en solution [u]/[n].</i>	<i>71</i>
<i>Tableau III. 5. Tableau des valeurs de gaps optiques pour les films de CIS élaborées à différentes rapport de concentrations en solution u]/[n] variant de 0.5 à 1.5.</i>	<i>74</i>
<i>Tableau III. 6. Tableau récapitulatif de la composition chimique des couches minces de CIS élaborées aux températures (350 à 400°C).</i>	<i>79</i>
<i>Tableau III. 7. Tableau des valeurs de gaps optiques pour les films de CIS élaborées à différentes températures.</i>	<i>80</i>
<i>Tableau III. 8. Énergie de liaison des pics XPS pour les couches minces de CuInS₂, Cu₂S, CuS, CuIn, Avant par caractérisation par des couches de Cu élémentaires (en noir) et après par nettoyage sputter sous argon (en bleu) [29].</i>	<i>92</i>
<i>Tableau III. 9. Tableau de concentration atomique de Cu, In et S par XPS et EDAX.</i>	<i>92</i>
<i>Tableau III. 10. Résultats de la mesure hall pour différentes températures appliquées au substrat de CIS déposés sur verre.</i>	<i>95</i>
<i>V c d n g c w " K K K 0 " 3 3 0 " R c t c o ³ v t g u " f g " f ² r q u k v k q p " f ø</i> <i>dépôt (30, 50 et 70 min) sur substrat de verre.</i>	<i>100</i>

<i>V c d n g c w " K K K 0 " 3 4 0 " R c t c o ³ v t g u " f g " f ² r q u k v k q p " f ϕ</i>	
<i>températures de la solution (60, 70, 80 et 90°C) sur substrat de verre.</i>	105
<i>Tableau III. 13. Effet du recuit sur la bande interdite optique des films de CdS déposés sur des substrats de verre.</i>	115
<i>Tableau III. 14. Résultat de la mesure Hall pour la couche CdS déposé sur verre ayant subi un recuit sous vide de 400°C.</i>	117
<i>Tableau III. 15. Paramètres de dépôt de ZnS sur substrat de verre.</i>	120
<i>Tableau III. 16. Bloc de commandes pour le dépôt du ZnS.</i>	121
<i>Tableau III. 17. Paramètres optimisés des couches minces ZnS.</i>	123
<i>Tableau III. 18. Analyse élémentaire de la couche mince ZnS déposée.</i>	126
<i>Tableau III. 19. Tableau de concentration atomique de Zn et S par XPS et EDAX pour $n \phi^2 e j c p v k n . n . q . p . . . \backslash . p . l . l . x . g . t . t . g . 0 .$</i>	130
<i>Tableau III. 20. $G x q n w v k q p " f w " i c r " q r v k s w g " * G i + " c x g e " n \phi$ des couches de ZnS.</i>	131
<i>Tableau III. 21. Conditions expérimentales du dépôt de l'a couche mince de ZnS pour différentes distances (buse-substrat).</i>	133
<i>Tableau III. 22. Conditions expérimentales du dépôt de l'a couche mince de ZnS pour différentes température du substrat.</i>	136
Tableau III. 23. Tableau récapitulatif de la composition chimique des couches minces de ZnS pour les températures du substrat: 300, 350 et 400°C.	140
<i>Tableau III. 24. Résultat de la mesure Hall pour la couche ZnS préparé à la température..</i>	142

Tableaux Chapitre IV

<i>Tableau IV. 1. Les étapes expérimentales.</i>	147
<i>Tableau IV. 2. (a) Structure avec ZnO, (b) Structure avec ZnO+ZnO:Al.</i>	148
<i>Tableau IV. 3. Performances des cellules avant et après dépôt de ZnO:Al.</i>	153
<i>Tableau IV. 4. Paramètres photovoltaïques de deux cellules solaires en CIS : la première avec une couche fenêtre en ZnO et la deuxième avec ZnO+ZnO:Al.</i>	157

N k u v g " f g u " u { o d q n g u

AFM	Atomic Force Microscopy (Microscope à force atomique)
at.	atomic
CH	Chalcopyrite
CIGS	CuInGaS ₂
CIS	CuInS ₂
CVD	Chemical Vapor Deposition
DF	Dark Field
EDAX	Energy Dispersive X-ray Analysis (Energie de Dispersion des rayons X)
fcc	face centered cubic
HVPE	Hydride Vapor Phase Epitaxy
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MOCVD	Metalorganic Chemical Vapor Deposition
PL	Photoluminescence
PV	Photovoltaic (Photovoltaïque)
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry (U r g e v t q o ² v t k g " f g " (Secondaires).
RF	Radio Frequency
RMS	Root Mean Square
RT	Room Temperature
MEB	Microscope Electronique à Balayage
PVD	Physical Vapor Deposition
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Spectroscopie des photoélectrons).
DRX	X-Ray Diffraction (Diffraction des rayons X)
AZO	\ p Q " f q r ² " « " n ø C n
IZO	\ p Q " f q r ² " « " n ø K p
BHJ	Bulk Heterojunction (hétérojunction de volume)
DI	Déionisée
Eg	Bande interdite
ECD	Electrodéposition
FF	Fill Factor (facteur de forme)
FTO	SnO ₂ : F
Jsc	Densité de courant de court-circuit (short circuit current density)
NCx	Nanocristaux
NPs	Nanoparticules
PCE	Power Conversion Efficiency (rendement de conversion énergétique)
SILAR	Successive Ion Layer Absorption and Reaction (absorption successive de e q w e j g u " f ø k q p u " g v " t ² c e v k q p +
TCO	Transparent Conductive Oxyde (oxyde transparent conducteur)
TEA	Triéthanolamine
V _{oc}	Tension à circuit ouvert (open circuit voltage)
I _{ph}	Courant photoélectrique
μ _p	Mobilité des électrons
μ _r	Mobilité des trous
m [*] _n	Masse effective des électrons
m [*] _p	Masse effective des trous
ε _t	Permittivité relative
E ₀₀	G p g t i k g " f ø W t d c e j
UV	Ultraviolets
PVD	Physical Vapor Deposition
DC	Dépôt chimique
R _c	Rayon critique

ASTM	American Society for Testing Materials
TM1	Transmission du maxima
Tm	Transmission du minima
Rs _q	Résistance carrée
VH	Tension de Hall
AC	Alternating Current
AM	Air Mass
GPV	Générateur Photovoltaïque
I _{cc}	Courant de Court-Circuit
PPM	Point de Puissance Maximum
I _{opt} et V _{opt}	Courant et Tension Optimaux au PPM
MPPT	Maximum Power Point Tracking
" R X "	T g p f g o g p v " f ø w p " I R X
O R R V "	Rendement MPPT
e q p x "	Rendement de conversion
MLI	O q f w n c v k q p " f g " N c t i g w t " f ø K o r w n u k q
D	Rapport Cyclique
Si	Silicium
ZnO	Oxyde de Zinc
ITO	Indium Tin Oxide
HIT	Heterojunction with Intrinsic Thin Layer
SRH	Shockley-Read-Hall
SPV	Photo-voltage de surface
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
PECVD	Plasma-enhanced chemical vapour deposition
LPCVD	Low pressure chemical vapour deposition
APCVD	Atmospheric pressure chemical vapour deposition
MOVPE	Metal Organic Vapour Phase Epitaxy
ALD	Atomic Layer Deposition
LPE	Epitaxie en phase liquide
PLD	Pulse Laser Deposition
RTP	Rapid Thermal Processing

T u w o

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons élaborés des couches de CdS, de ZnS et de CIS sur des substrats en verre, ces dernières ont été élaborées par voie chimique en utilisant les techniques CBD (Chemical Bath Deposition), spray pyrolyse et SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction), pour des applications aux cellules solaires de type métal/TCO/CdS/CIS.

Dans la première partie de ce travail, nous avons mis au point les techniques de dépôt ; la deuxième partie, est consacrée « conditions de déposition en vue de films avec des bonnes propriétés optoélectroniques pour une éventuelle application dans le domaine photovoltaïque.

Nous avons élaborés par différentes techniques de caractérisation : DRX, MEB, AFM, EDAX, SIMS, XPS, mesures électriques et optiques, la photoluminescence (PL), ainsi que la caractérisation I(V) de la cellule solaire de type métal/TCO/CdS/CIS.

La réalisation des cellules solaires à base de CIS de type métal/TCO/CdS/CIS a permis de mettre en évidence le fonctionnement du dispositif.

Nous avons ensuite effectué des mesures de caractérisation des cellules solaires élaborées par différentes techniques de caractérisation : DRX, MEB, AFM, EDAX, SIMS, XPS, mesures électriques et optiques, la photoluminescence (PL), ainsi que la caractérisation I(V) de la cellule solaire de type métal/TCO/CdS/CIS.

La réalisation des cellules solaires à base de CIS de type métal/TCO/CdS/CIS a permis de mettre en évidence le fonctionnement du dispositif.

Mots-clés : CIS, CdS, ZnS, TCO, Cellule solaire, SILAR, CBD, Spray.

C d u v t c e v

As part of this thesis, we have developed layers of CdS, ZnS and CIS on glass substrates, these were developed chemically using techniques CBD (Chemical Bath Deposition), spray pyrolysis and SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction), for applications in solar cell type metal / TCO / CdS / CIS.

In the first part of this work an effort has been developed in order to set up the experiment. In the second part, a series of films were prepared using various deposition conditions in order to optimize the technique and prepare suitable films devoted to the photovoltaic applications.

The experimental part includes the development of thin films based on:

- < CIS (CuInS_2) as absorbent material made by spray pyrolysis;
- < CdS as buffer layer using technical CBD;
- < ZnS material used as buffer layer deposited by SILAR and spray pyrolysis. This layer was studied for comparison with the CdS.

Then, we conducted analyzes of samples prepared by different characterization techniques: XRD, SEM, AFM, EDAX, SIMS, XPS, electrical and optical measurements, photoluminescence (PL) and the characterization I (V) of solar cell type metal /TCO/CdS/CIS.

The realization of based CIS type metal/TCO/CdS/CIS solar cells has helped to highlight the device operation.

Keywords: *CIS, CdS, ZnS, TCO, Solar cell, SILAR, CBD, Spray.*

K p v t q f w e v k q p " i 2 p 2 t c n g

De nos jours, tous les progrès technologiques et industriels dépendent fortement de l'avancement du domaine de la recherche en sciences des matériaux. Ceci reflète les développements technologiques et industriels. Ceci reflète les techniques de croissance des couches minces.

Actuellement on peut fabriquer des matériaux avec de nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature. Ce que plusieurs chercheurs essaient de le faire lors de ces dernières années. Actuellement on peut fabriquer des matériaux avec de nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature. Ce que plusieurs chercheurs essaient de le faire lors de ces dernières années.

Les couches minces semi-conductrices à nano structures représentent une nouvelle technologie qui est en pleine expansion. Cette technologie est en pleine expansion. Cette technologie est en pleine expansion.

- On cherche à miniaturiser le dispositif le plus possible afin de rendre les appareils légers, performants et transportables ;
- Les propriétés physiques de ces matériaux sont extrêmement intéressantes: souvent elles s'écartent notablement des caractéristiques des mêmes matériaux à l'état massif. Ceci est dû en grande partie aux effets de surface dans les nano structures, qui ne peuvent pas être négligés.

Les couches minces présentent, en ce sens, un intérêt particulier dans la résolution des problèmes de miniaturisation. Les couches minces présentent, en ce sens, un intérêt particulier dans la résolution des problèmes de miniaturisation. Les couches minces présentent, en ce sens, un intérêt particulier dans la résolution des problèmes de miniaturisation.

F c p u " e g " v t c x c k n . " p q w u " p q w u " u q o i g c e s " d e k p v 2 t g CdS, ZnS et CIS sur des substrats à faible cout (verre) avec une structure et une morphologie visée par voie chimique (CBD, spray, SILAR, etc.) pour application cellules solaires de type métal/TCO/CdS/CIS et à l'étude des propriétés électriques par les mesures I(V).

Ce rapport de thèse est organisé de la façon suivante :

- Le premier chapitre constitue une mise au point bibliographique sur les matériaux CuInS₂, CdS et ZnS et où nous résumerons les principales applications technologiques de chaque couche.
- Le deuxième chapitre comporte en premier lieu quelques différentes techniques de dépôt de CdS et ZnS. Nous présenterons également dans ce chapitre les techniques de caractérisations utilisées pour analyser les différentes couches que nous avons déposées sur nos échantillons.
- Le troisième chapitre est consacré à différentes caractérisations (structurales, morphologiques, optiques et électriques) des couches minces obtenues par différentes techniques : Spray, CBD et SILAR sur des substrats en verre.

Les couches élaborées ont été caractérisées par les techniques suivantes :

- < CIS (ou CuInS₂) comme matériau absorbant déposé par la technique spray pyrolyse ;
- < CdS comme couche tampon en utilisant la technique CBD (Chemical Bath Deposition) ;
- < ZnS, matériau utilisé comme fenêtre optique et déposé par SILAR et Spray. Cette couche a été étudiée à titre de comparaison avec le CdS.

Les couches élaborées ont été caractérisées par les techniques suivantes :

- < La microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM) ont permis de quantifier les éléments présents dans chaque couche la morphologie de surface et les liaisons chimiques.
- < Les techniques de spectroscopie SIMS, XPS et photoluminescence ont permis de quantifier les éléments présents dans chaque couche la morphologie de surface et les liaisons chimiques.
- < La spectroscopie UV-visible pour mesurer la bande interdite des échantillons et ainsi déterminer la valeur de leur bande interdite.
- < Les mesures électriques pour la détermination des propriétés électriques des couches par les mesures IV.
- Le dernier chapitre est consacré à la réalisation des cellules solaires de type métal/TCO/CdS/CIS et à la discussion des différents résultats des caractérisations électriques (mesures IV).
- Nous terminerons cette thèse par une conclusion générale où un bilan des travaux réalisés sera présenté. La partie perspectives clôturera cette thèse.

$$E_j c r k v t g " K$$

$$I^2 p^2 t c n k v^2 u " E_w K_4 \{E_{kf} g U u " " g o v c " v \}^2 p t U k c$$

I.1. Introduction

Au cours des dernières décennies, la recherche s'est focalisée, dans le domaine de photovoltaïque, sur les composés semi-conducteurs binaires ternaires I-III-VI₂ de structure chalcopyrite tels que CuInS₂, les composés binaires de structure chalcogénure tels que CdS et ZnS (les chalcogénures II-VI), ainsi que les oxydes métalliques II-VI.

W p g " e g n n w n g " u q n c k t g " g p " E K U " g u v " h q t o ^2 g " f q couches minces déposés successivement sur un substrat.

Dans ce chapitre nous allons présenter les propriétés des semi-conducteurs en structure chalcopyrite (CIS), et chalcogénures (CdS et ZnS) constituant la cellule solaire. On trouve dans la famille des matériaux chalcopyrite, le disulfure de cuivre et d'indium (CuInS₂) qui a été le plus particulièrement é v w f k ^2 " r q w t " r n w u k g w t u " t c k u q p u 0 " inférieure à celle de certains matériaux chalcopyrites comme le CuInSe₂. Et cela, grâce à sa n c t i g w t " f g " d c p f g " k p v g t .54keV.g Il est considéré actuellement w t " f ø g comme étant très bien adapté à la conversion photovoltaïque. Ceci est dû aussi à son coefficient d'absorption élevé, avec une valeur voisinant le 10⁵ cm⁻¹, implique que 99 % de la n w o k ^3 t g " u g t c " c d u q t d ^2 g " « " n)-conducteur [Uk g w t " f g " 3 " o "

K 0 4kp'vNøt ' v " f g " n ø ^2 v w f g " f w " E K U " g v " u g u " c r

Les matériaux semi-e q p f w e v g w t u " u q p v " f g u " e q o r q u ^2 u " e j élément de la première colonne, un élément de la troisième colonne et élément de la sixième colonne du tableau périodique de Mendeleïev. Les semi-conducteurs I-III-VI₂ se cristallisent dans la structure tétragonale chalcopyrite.

On compte 36 composés ternaires chalcopyrite connus, qui sont des combinaisons de ces éléments chimiques : (A = Cu, Ag). (B = Al, Ga, Ti) et (C = S, Se, Te). En outre ces semi-conducteurs couvrent une large gamme de mobilités des porteurs et des gaps optiques qui varient entre 1eV pour le (CuInTe₂ + " l w u s Vwpøuklé' (CuAlS₂) [2].

La figure I.1 récapitule les paramètres de maille a et les énergies de gap E_g de ces composés [3,4].

W p " k p v ^2 t ' v " r c t v k e w n k g t ^2, en raison de ce qui a été " « " n ø mentionné précédemment concernant ses différentes propriétés intéressantes. Il présente,

f ø w p g " r c t v . " w p g " n c t i g w t e " 1.5 e V , " v a l e u r p a r a l l e l e p o u r l a g t f k v g e q p x g t u k q p " f g [5] g ø ? p f ø i k w g ' t g d r c k t v g " w p * e q 5 g h b k e k c m ⁻¹) [6] 0 " N ø w p g " f g u " c r r n k e c v k q p u " o c l g w t g u " f g " e f ø c d u q t d g w t u " r q w a i q u e s g u " e g n n w n g u " r j q v q x q n v

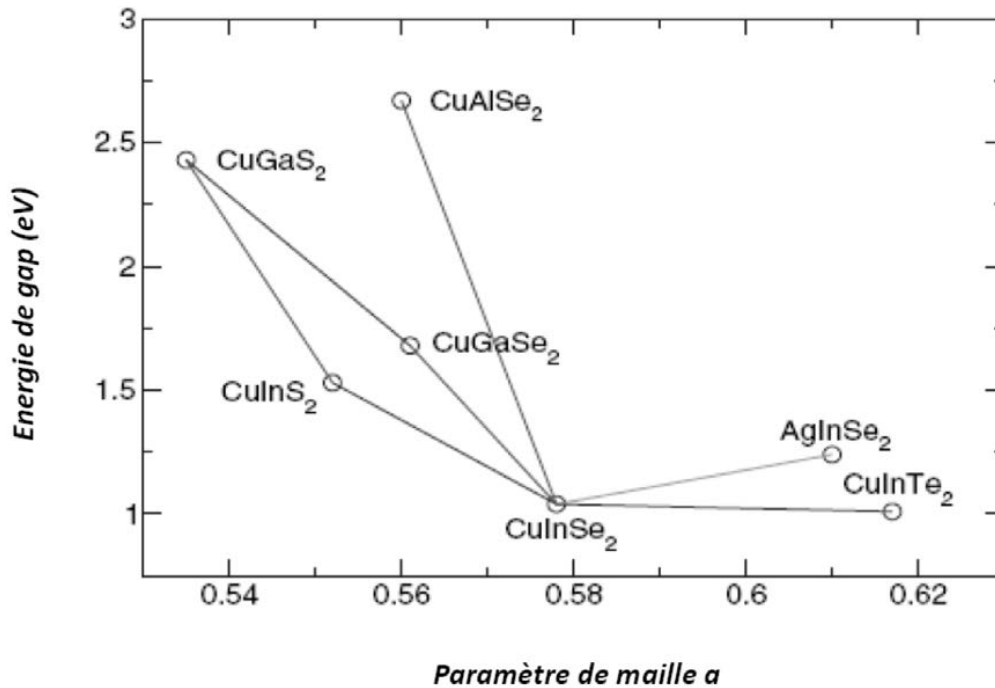


Figure I. 1. Largeurs de bande interdite et paramètres de maille *a* du CIS et certains composés chalcopyrites.

N ø g h h g v " r j q v q x q n v c ¹ s w g " ² v c k [7] 0 ' f K a d w ø g t i k v f conversion de la lumière en électricité. Ce phénomène peut être simplement défini comme la v t c p u h q t o c v k q p " f g " n ø ² p g t i k g " f g u " r j q v q p u " g p " par la matière.

Les premiers panneaux photovoltaïques ont été réalisés dans les années 1950 pour des applications spatiales.

I.3. Les avantages de la structure cristalline des composés chalcopyrites

Les principaux avantages de ce type de semi-conducteurs sont les suivants [8]:

- Leur gap direct avec des valeurs leur permettant d'absorber une large gamme du spectre solaire ;

- Leur coefficient d'absorption qui est très élevé dans le domaine du visible et du proche infrarouge ;
- La possibilité de changement de type de conduction (n ou p) et de son gap sans avoir besoin de les doper par des atomes étrangers ;
- La possibilité de leur élaboration par plusieurs techniques et sur différents types de substrat ;
- Ils présentent des paramètres de maille et des affinités électronique compatibles avec ceux des matériaux utilisés dans la fabrication des couches minces constituant de la cellule solaire à savoir le CdS, ZnO, etc. ;
- Leur stabilité électrique et thermique est excellente sous les conditions d'opérations.

K 0 6 0 " N g u " f k h h ² t g p v u " e q o r q u c p v u " f ø w p g " o

La figure (I.2) [9] présente une cellule solaire à base de CuInS₂. Comme nous pouvons le voir sur la figure ci-dessous (cas du CIS), il existe six éléments principaux dans la cellule solaire en couches minces, à savoir :

Figure I. 2. Structure et conception s e j ² o c v k s w g " f ø w p " ² n ² o g p v " r j q v q

- **Le substrat** : le plus utilisé est le verre sodé ; on peut aussi utiliser des substrats flexibles (type Upolex) ou métalliques ;
- **Un contact ohmique inférieur** : souvent le Molybdène (Mo) ;
- **Une couche absorbante** : dans le cas présenté, le CuInS₂, de type p ;
- **Une couche tampon** : u q w x g p v " n g " E f U . " q w " d k g p " n g " \ p U interface (CdS/CuInS₂) que se situe la jonction p-n ;
- **Un oxyde transparent conducteur (OTC)** : ITO, ZnO ;

