

N° d'ordre : 16/2007-E/PH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE (USTHB) / ALGER
FACULTE DE PHYSIQUE



THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de **DOCTORAT D'ETAT**

En : Physique

Spécialité : Semi-conducteurs

Par : **DJELLAL LYAKOUT**

Thème :

ELABORATION ET CARACTERISATION DE MATERIAUX
SEMICONDUCTEURS TERNAIRES ET QUATERNAIRES
A BASE DE Cu, In, Ga ET Se

Soutenue le 17/12/2007, devant le jury composé de :

Mr. M. BENDAOU, Professeur, USTHB.	Président
Mr. M. KADI-HANIFI, Professeur, USTHB.	Directeur de thèse
Mr. M. TRARI, Professeur, USTHB.	Co-Directeur de thèse
Mr. S. ABAIDIA, Professeur, Univ. BOUMERDES	Examineur
Mr. M. KECHOUANE, Professeur, USTHB.	Examineur
Mr. A. BOUGUELIA, Professeur, USTHB.	Examineur

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire des « Solutions Solides » de la Faculté de Physique de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB) et au laboratoire des énergies renouvelables de la Faculté de Chimie de l'USTHB dont la collaboration a été déterminante pour mener à bien ce travail.

Je remercie Mr M. Kadi-Hanifi, Professeur à la Faculté de Physique de l'USTHB de m'avoir accueillie dans son laboratoire. Ses conseils m'ont été utiles.

Ce sujet, orienté vers des applications énergétiques n'aurait pu être effectué sans la participation de mon co-directeur de thèse, Mr M. Trari, Professeur à la Faculté de Chimie de l'USTHB. Ses suggestions pratiques ont permis la réalisation d'une grande partie de ce travail. Je lui exprime mes profonds remerciements pour l'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de notre travail.

Je remercie Mr le Professeur M. Bendaoud qui me fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Je tiens à remercier Mr le Professeur S. Abaidia, bien que surchargé de travail a accepté de participer à ce jury, je suis particulièrement sensible à cette attention.

Je remercie Mr le Professeur M. Kechouane d'avoir accepté de juger ce travail. Je suis honorée par sa participation à ce jury.

Je suis particulièrement reconnaissante envers le Directeur du laboratoire des énergies renouvelables Mr. le Professeur A. Bouguelia dont la bienveillance et l'enthousiasme m'ont soutenue dès le début. Je le remercie vivement de m'avoir très aimablement accueillie dans son laboratoire, de m'avoir initiée aux différentes techniques en électrochimie et de toutes les discussions qui ont permis l'interprétation des résultats. Je le remercie également d'avoir accepté de participer à ce jury.

Mes remerciements chaleureux vont à tous les membres du laboratoire des énergies renouvelables, en particulier Mr S. Omeiri dont l'aide durant les expériences de production d'hydrogène m'a été d'un grand apport.

J'ai eu la chance de connaître Mr M. Boumaour, Directeur du centre de recherche de développement du Silicium (UDTS) qui m'a permis d'accéder à cette unité où j'ai fait une partie des synthèses et des caractérisations notamment les observations MEB, la réflexion diffuse et le SIMS. Qu'il trouve ici mes sincères remerciements.

Je désire témoigner ma reconnaissance envers Mr A. Menari et K. Mehdid de l'UDTS dont les discussions et les conseils amicaux m'ont été très bénéfiques.

Mes remerciements vont à mes collègues de la faculté de physique qui m'ont soutenue. En particulier Mr A/Hafid Kellou et A. Touati. Leurs encouragements m'ont aidée à m'accrocher malgré les difficultés rencontrées.

Je voudrais exprimer ma gratitude envers mes amies de l'USTHB et de l'UDTS dont je ne pourrais citer les noms, qui m'ont supportée dans les moments difficiles et qui ont surtout trouvé du temps pour m'écouter et me conseiller.

Enfin, je remercie mes parents pour leur patience et leur courage. Je leur exprime ma profonde affection et je leur dédie cette thèse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I: PARTIE THEORIQUE	5
I.A. PROPRIETES DES COMPOSES CHALCOPYRITES	6
I.A.1. PROPRIETES DES CHALCOPYRITES	6
I.A.1.1. Structure cristallographique des composés ternaires chalcopyrrites	6
I.A.1.1.a. Structure. Zinc blende ou sphalérite	6
I.A.1.1.b. Structure chalcopyrrites	7
I.A.1.2. Propriétés optiques	9
I.A.1.2.a. Structure de bande électronique des chalcopyrrites à base de cuivre ($CuB^{III}C^{VI}_2$)	11
I.A.1.2.b. Influence du caractère d du cuivre	15
I.A.1.3. Diagramme de phase	16
I.A.1.3.a. Diagramme de phase du $CuInSe_2$	16
I.A.1.3.b. Cinétique des réactions de synthèse du $CuInSe_2$	20
I.A.1.4. Défauts dans les semi-conducteurs	22
I.A.1.4.a. Généralités sur les défauts dans les ternaires $A^I B^{III} C^{VI}_2$	23
I.A.1.4.b. Energies de formation des défauts intrinsèques dans $CuInSe_2$	23
I.A.1.5. Propriétés électriques	25
I.A.2. FORMATION DU COMPOSE TERNAIRE $CuIn_3Se_5$	26
I.A.2.1. Domaine d'existence du $CuIn_3Se_5$	26
I.A.2.2. Propriétés de $CuIn_3Se_5$	28
I.A.2.3. Les alliages quaternaires du $CuInSe_2$ et du $CuIn_3Se_5$	29
I.B. FORMATION ET PROPRIETES DE LA JONCTION ELECTROLYTE-SEMICONDUCTEUR	30
I.B.1. FORMATION DE LA JONCTION	30
I.B.2. PROPRIETES DE LA JONCTION : COURBE DE POLARISATION ET LOIS DE TAFEL	33
I.B.3. PROPRIETES SOUS ILLUMINATION	34
I.B.4. INTERET DE LA JONCTION SOLIDE-LIQUIDE	37
CHAPITRE II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES	38
II.1. METHODES D'ELABORATION DE $CuInSe_2$ ET DE SES ALLIAGES	39
II.1.1. REVUE DES METHODES D'ELABORATION DU $CuInSe_2$	39
II.1.2. LIMITATIONS RENCONTREES LORS DE L'ELABORATION	41
II.2. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS	41
II.2.1. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE, STRUCTURALE ET COMPOSITIONNELLE	41

II.2.1.a. Observations morphologiques.....	42
II.2.1.b. Diffraction des rayons X (XRD).....	44
II.2.1.c. Mesures de la composition chimique.....	47
* La spectroscopie de dispersion d'énergie (EDX).....	47
* Fluorescence de rayon X (XRF).....	48
* La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (R.B.S.).....	48
* La spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS).....	50
II.2.1.d. Analyse thermique différentielle (ATD).....	50
II.2.2. MESURES OPTIQUES.....	52
II-2-2-a. Réflexion diffuse.....	53
II-2-2-b. Photoluminescence.....	55
II.2.3. MESURES ELECTRIQUES.....	57
II-2-3-a. Conductivité électrique.....	59
II-2-3-b. Pouvoir thermoélectrique (Seebeck).....	60
II.2.4. CARACTERISATION DE LA JONCTION SEMI-CONDUCTEUR- ELECTROLYTE.....	62
II.2.4.a. Stabilité chimique.....	62
II.2.4.b. Voltamétrie cyclique.....	62
* Détermination du potentiel de la bande plate Vbp.....	63
* Cellule de mesure.....	63
* Préparation de l'électrode de mesure.....	63
* Conditions expérimentales	63
II.2.4.c. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).....	65
* Représentation Nyquist.....	66
* Représentation Bode.....	66
II.2.4.d. Mesures de Capacité-Tension (traitement Mott-Shottky).....	69
* Détermination de la densité des porteurs de charges.....	69
* Détermination du potentiel de la bande plate.....	70
* Conditions expérimentales	70
II-2-4-e Mesure du facteur de forme (FF).....	70
CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	72
III.1. SYNTHESE DES COMPOSES PAR FUSION DIRECTE.....	73
III.1.1. PRODUITS DE BASE.....	73
III.1.2. TUBE DE SYNTHESE.....	74
III.1.3. CONDITIONS DE SYNTHESE.....	74
III.2. OPTIMISATION DES CONDITIONS DE SYNTHESE DU CuInSe₂.....	75
III.2.1. ETUDE DES LINGOTS SYNTHETISES: DETECTION DE PHASES SECONDAIRES.....	75
III.2.2. OPTIMISATION DES CONDITIONS DE SYNTHESE.....	82
III.3. SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPOSES TERNAIRES ET QUATERNAIRES.....	82
III.3.1. CARACTERISATION DU CuInSe ₂	82
III.3.1.a. Caractérisation structurale et morphologique.....	82
III.3.1.b. Caractérisation optique.....	90
III.3.1.c. Caractérisation électrique.....	92

III.3.1.d. Caractérisation photo électrochimique: caractérisation de l'interface CuInSe ₂ / électrolyte.....	95
III.3.2. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU CuIn ₃ Se ₅	108
III.3.2. a. Caractérisation structurale et morphologique.....	108
III.3.2. b. Caractérisation optique.....	110
III.3.2. c. Caractérisation électrique.....	112
III.3.2. d. Caractérisation photo électrochimique: caractérisation de l'interface CuIn ₃ Se ₅ / électrolyte.....	115
III.3.3. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES QUATERNAIRES	
Cu(In _{1-x} Ga _x) ₃ Se ₅	123
III.3.3.a. Analyse structurale et de composition.....	123
III.3.3.b. Caractérisation optique par Photoluminescence.....	127
CHAPITRE IV: PRODUCTION D'HYDROGÈNE SUR CuInSe₂	131
IV.1. CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES	132
IV.2. PRODUCTION D'HYDROGÈNE SUR CuInSe₂	134
IV.2.1. Conditions de mesures.....	136
IV.2.2. Evolution d'hydrogène sur CuInSe ₂	136
IV.2.1.a. Influence du couple rédox.....	138
IV.2.2.b. Influence du pH.....	141
CONCLUSION GÉNÉRALE	144
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	148
ANNEXES	161

INTRODUCTION GENERALE

La contribution au développement nécessaire à l'approvisionnement futur en énergie d'origine renouvelable, s'est focalisée ces dernières années sur l'investigation de nouveaux matériaux pour la conversion de l'énergie solaire.

L'intérêt est porté actuellement sur les piles solaires comme importantes source d'énergie pour des applications terrestres [1-2].

L'interface semi-conducteur/électrolyte constitue l'un des champs d'étude les plus prometteur dans le domaine énergétique. Le challenge est de développer des matériaux semi-conducteurs ayant la possibilité de répondre aux critères de sensibilité et d'efficacité pour un dispositif de conversion viable, par un processus photo électrochimique (PEC) [3].

Les semi-conducteurs ternaires chalcopyrites appartenant à la famille $A^I B^{III} C^{VI}_2$ ont fait l'objet d'un intérêt considérable pendant ces deux dernières décennies; en raison de leur application potentielle dans les diodes luminescentes, les circuits optiques non linéaires, les dispositifs optoélectroniques ainsi que dans les piles solaires[4-6]. En effet ces matériaux possèdent un coefficient d'absorption très élevé ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$) [7] et une bande interdite variant entre 1.02 et 1.6 eV [8] permettant l'absorption d'une grande partie du rayonnement solaire. Un autre attribut intéressant de ces composés chalcopyrites est la déviation par rapport à la composition stœchiométrique idéale. Cette déviation permet le contrôle du type de conductivité (n ou p) sans recours au dopage [9].

Les dispositifs à base de ces matériaux et leurs alliages $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ connaissent un progrès notable [10]. Ils ont déjà prouvé leur efficacité dans la conversion photovoltaïque. Un rendement proche de 19.2 % est actuellement atteint avec une bonne stabilité du dispositif [11].

Ce travail de thèse, axé sur la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés photo électrochimiques de matériaux du système $\text{Cu-In}(\text{Ga})\text{-Se}$, est une contribution aux travaux qui visent à développer de nouveaux composés susceptibles d'être utilisés dans le domaine énergétique. Il traite l'éventuelle possibilité de leur application dans la conversion de l'énergie solaire par un procédé chimique (production d'hydrogène).

Le chapitre I, consacré à des rappels théoriques est composé de deux parties. La Partie A comporte plusieurs études bibliographiques concernant les propriétés structurales, optiques et électriques des matériaux chalcopyrites, particulièrement de ceux à base de cuivre. Notre attention est concentrée sur le diagramme de phase et son étroite relation avec les conditions d'obtention de ces matériaux. Enfin les défauts de structure sont discutés comme principaux responsables des propriétés électriques dans ces composés. Dans la partie B, nous présentons la formation et les propriétés de la jonction électrolyte/semi-conducteur. Nous rappelons brièvement le phénomène d'absorption de la lumière et le comportement de la jonction sous obscurité et sous éclairage.

Dans le chapitre II, nous présentons les principaux procédés d'élaboration de ces composés chalcopyrites. Un aspect important de l'étude expérimentale est la caractérisation des lingots obtenus. Ainsi, les techniques de caractérisation structurale, optique, électrique et photo électrochimique sont décrites. Un accent particulier est mis sur ces dernières qui s'imposent dans le domaine de l'étude de la jonction semi-conducteur/électrolyte en permettant à la fois d'avoir accès de manière quantitative aux propriétés de conduction et à la structure de bande du semi-conducteur.

Les résultats expérimentaux sont présentés et discutés dans le chapitre III. L'observation de la morphologie par microscope électronique à balayage, la détermination de la structure et la détection de phases secondaires par la diffraction des rayons X et par l'analyse thermique différentielle, les mesures de composition par la spectrométrie de dispersion de l'énergie, par la fluorescence des rayons X et par la spectroscopie de rétro diffusion de Rutherford sont discutées et évaluées. La partie originale de ce chapitre est l'étude photo électrochimique. Les différentes mesures effectuées sur deux matériaux ternaires ; CuInSe_2 et CuIn_3Se_5 sont rapportées et discutées. Il est bon de signaler que très peu de travaux sont rapportés sur les propriétés photo électrochimiques de ces composés sous forme de couches minces.

Le chapitre IV est réservé à la production d'hydrogène utilisant la poudre CuInSe_2 comme microcellules photoélectrochimiques (PEC). Des considérations théoriques sont d'abord rappelées puis les résultats sont présentés et discutés. L'influence de certains paramètres notamment le pH de la solution et le capteur de trous est étudiée. Notons que la production de l'hydrogène sur la poudre CuInSe_2 est entreprise pour la première fois. Les résultats obtenus, sont originaux et très prometteurs.

Dans la conclusion, les principaux résultats sont résumés et des suggestions sont présentées pour des recherches futures.

CHAPITRE I :

PARTIE THEORIQUE

INTRODUCTION

L'étude bibliographique que nous présentons dans ce chapitre comporte deux parties A et B. La première (A) s'intéresse aux propriétés des composés chalcopyrites alors que la seconde (B) concerne la formation et les caractéristiques de la jonction électrolyte/semi-conducteur.

I.A. PROPRIETES DES COMPOSES CHALCOPYRITES

Cette partie comporte plusieurs aspects dont la structure cristalline, la structure de bandes électroniques des matériaux chalcopyrites et en particulier de ceux à base de cuivre, le diagramme de phase et les réactions chimiques qui se produisent durant la synthèse de ces matériaux. Les défauts de structure dans les composés ternaires et leurs influences sur les propriétés électriques sont aussi revus avec des détails concernant ceux du CuInSe_2 . Un dernier paragraphe est consacré à la fois à la formation du composé CuIn_3Se_5 , comme conséquence importante de la présence de défauts chimiques dans le réseau chalcopyrite, sa stabilité ainsi que la relation de ses propriétés avec celles du CuInSe_2 et aux alliages quaternaires du CuInSe_2 , obtenus par substitution de l'indium par le gallium.

I.A.1. PROPRIETES DES CHALCOPYRITES

Vu le domaine limité dans lequel les composés binaires sont utilisés, Goodman proposa en 1957 [1], une méthode de substitution pour l'obtention de composés ternaires. Il en a découlé un nombre important ayant la formule ABC_2 . Ces ternaires regroupent plusieurs familles dont les chalcopyrites ($\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$).

I.A.1.1. Structure cristallographique des composés ternaires chalcopyrites

L'intérêt de cette partie réside dans la relation étroite entre la structure et la compréhension de beaucoup de caractéristiques (optiques, électriques et photo électrochimiques) de ces matériaux. Nous focalisons nos rappels sur la structure des composés à base de cuivre dont dérivent CuInSe_2 et ses alliages qui sont l'objet de ce présent travail.

I.A.1.1.a. Structure Zinc blende ou sphalérite

La structure cristalline des ternaires chalcopyrates peut être déduite de celle de la Blende (ZB) des binaires dont le prototype est le ZnS.

La structure zinc blende (ZB) aussi appelée structure sphalérite, est formée par deux réseaux cubiques à faces centrées, décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale (direction [111]). Chaque sous réseau est occupé exclusivement d'atomes zinc (Zn) ou d'atomes soufre (S). Les liaisons chimiques, formées à partir d'orbitales atomiques hybridées de type sp^3 , sont fortement covalentes avec une mise en commun d'électrons entre les atomes Zn et S. Un faible caractère ionique existe dans ces liaisons en raison de la différence d'électronégativité entre les atomes [2].

I.A.1.1.b. Structure chalcopyrite

En remplaçant un atome Zn (cation bivalent) sur deux, par un cation de valence inférieure (cation monovalent) comme le cuivre (Cu) et un atome S sur deux par un cation de valence supérieure (cation trivalent) comme le fer (Fe), de telle sorte que le nombre moyen d'électrons de valence reste constant, on obtient un nouveau composé ($CuFeS_2$) ayant une structure chalcopyrite (CH). Dans ce cas, la cellule unitaire est doublée et contient huit atomes. La maille élémentaire est quatre fois plus grande que celle de ZB et par conséquent, la zone de Brillouin est quatre fois plus petite. La Figure I.1 montre la cellule unitaire de la chalcopyrite [3] (ex. $CuInSe_2$). La cellule zinc blende (ZnS) est également représentée pour comparaison.

La coordination tétraédrique de CH donne à la structure sa liaison covalente hybride sp^3 avec quelques propriétés ioniques en raison de la différence dans la nature chimique des atomes. Cette hybridation a pour effet de réduire l'énergie du gap optique (E_g) relativement à celle de la ZB comme il sera détaillé plus loin

La substitution du cation, dans le sous-réseau de ZB par deux atomes différents entraîne un changement du groupe spatial qui passe de T_d^2 ($F\bar{4}3m$) pour ZB à D_{2d}^{12} ($I\bar{4}2d$) pour CH [2-4].

La différence des électronégativités relatives aux deux cations A^I et B^{III} substitués, ajoutée à la différence des tailles des atomes provoquent un déplacement de l'anion (C^{VI}) le long de la ligne centrale du tétraèdre vers une position d'équilibre différente de celle occupée dans ZB [5, 6]. La liaison (III-VI) est plus covalente et par conséquent plus forte que la liaison

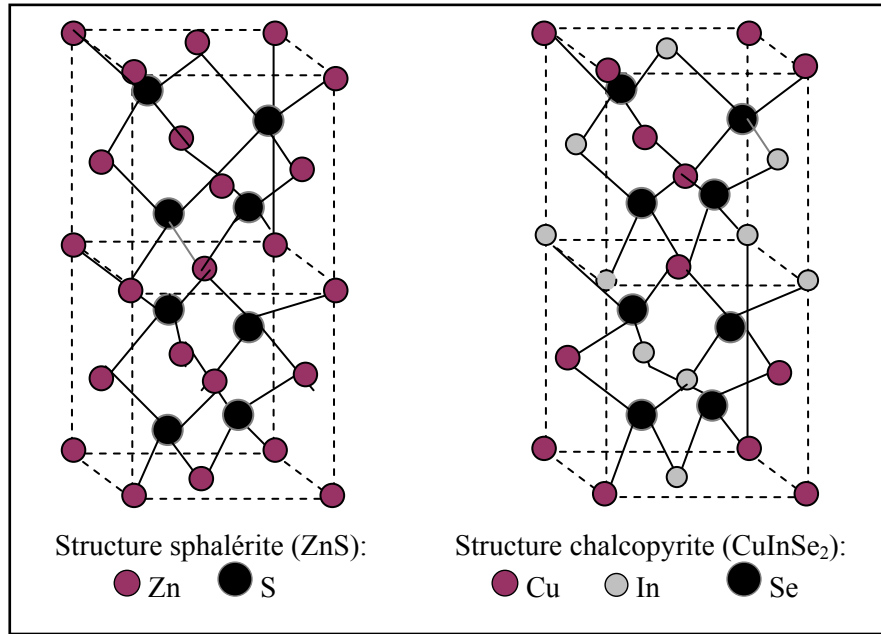


Figure I.1 : La Cellule unitaire de la zinc-blende (ZnS) et celle de la chalcopyrite (ex.CuInSe₂) [3].

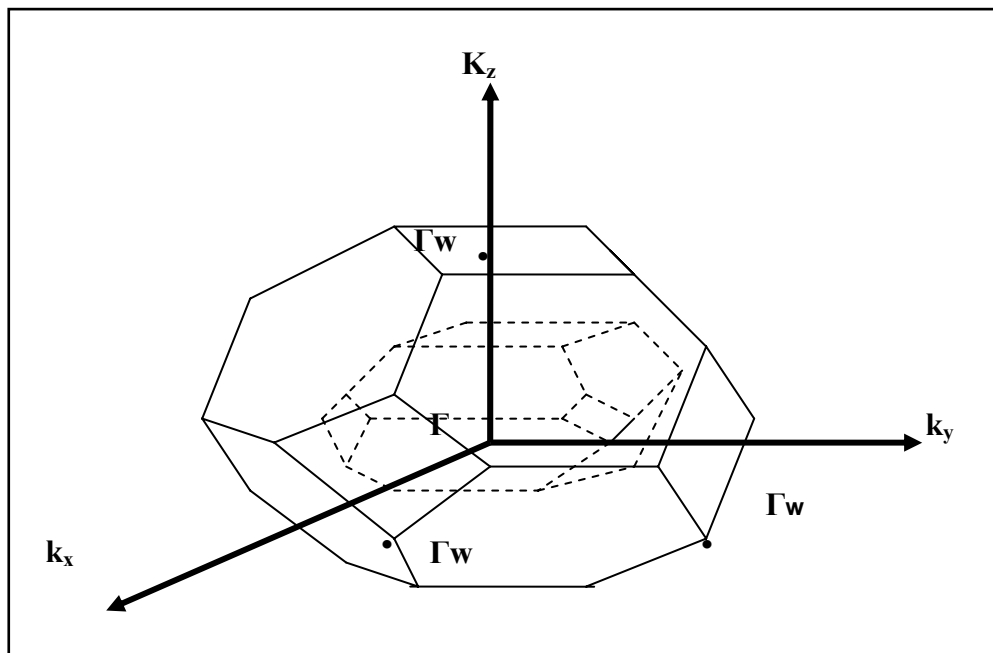


Figure I.2 : Zone de Brillouin de la chalcopyrite et sa relation avec celle de la zinc blende. Le volume de la première (trait discontinue) est quatre fois plus petit que celui de la dernière.

(I-VI). Ainsi, les atomes du groupe VI sont éloignés de la position tétraédrique symétrique vers une position plus près des atomes du groupe III [7].

La nouvelle position de l'anion, caractérisée par la distorsion tétragonale η est donnée par $a(u, 1/4, \eta/4)$ avec $\eta = c/2a \neq 1$.

La cellule unitaire de ces composés contient 8 atomes soit 4 motifs par unité [8]. Dans le tableau N° I.1, on donne les positions des atomes A^I , B^{III} et C^{VI} , dans la structure $A^I B^{III} C^{VI}_2$, avec et sans l'effet de la distorsion, désignées respectivement par position réelle et idéale [9].

La valeur de u est donnée par:

$$u = 1/4 + \beta/a^2 \quad (\text{I. A.1})$$

où $\beta = d_{I-VI}^2 - d_{III-VI}^2$, est l'écart des longueurs de liaisons entre les cations (A^I , B^{III}) et l'anion (C^{VI}).

Ces liaisons d_{I-VI} et d_{III-VI} sont différentes [5, 10]. Elles sont exprimées par les relations suivantes :

$$d_{I-VI} = a [u^2 + (1+\eta)^2 / 16]^{1/2} \quad (\text{I. A.2})$$

$$d_{III-VI} = a [(u-1/2)^2 + (1+\eta)^2 / 16]^{1/2} \quad (\text{I. A.3})$$

Jaffe et Zunger [4] ont remarqué que la valeur de u peut être estimée, pour tous les chalcopyrites en postulant que les trois paramètres (a , u , η) prennent les valeurs pour lesquelles l'énergie de contraintes microscopiques est minimale. Dans ce cas, u a la valeur:

$$u = 1/4 + 3/4 d_{I-VI}^2 - d_{III-VI}^2 / (d_{I-VI}^2 - d_{III-VI}^2)^2 \quad (\text{I. A.4})$$

avec $d_{I-VI} = R_I^\circ + R_{VI}^\circ$ et $d_{III-VI} = R_{III}^\circ + R_{VI}^\circ$ (R_I° , R_{III}° et R_{VI}° étant les rayons atomiques tétragonaux).

Dans une autre étude théorique, ces mêmes chercheurs [3] ont calculé les valeurs des longueurs de liaisons pour un nombre de matériaux chalcopyrites. Le tableau N°I.2 résume les paramètres structuraux des composés chalcopyrites à base de Cu, In, Ga, S et Se. Cette catégorie de matériaux semble très prometteuse dans des applications énergétiques, les composés étudiés dans ce travail en dérivent.

I.A.1.2. Propriétés optiques

Atome	Position idéale	Position réelle
B ^{III}	(0, 0, 0) a	(0, 0, 0) a
C ^{VI}	(1/4, 1/4, 1/8) a	(u, 1/4, η /4) a
A ^I	(1/2, 0, 1/4) a	(1/2, 0, η /2) a
C ^{VI}	(3/4, 1/4, 3/8) a	(3/4, 1/2-u, 3 η /4) a
A ^I	(0, 0, 1/2) a	(1/2, 1/2, 0) a
C ^{VI}	(1/4, 1/4, 5/8) a	(1-u, 3/4, η /4) a
B ^{III}	(1/2, 0, 3/4) a	(0, 1/2, η /2) a
C ^{VI}	(3/4, 1/4, 7/8) a	(1/4, 1/2+u, 3 η /4) a

Tableau N°I.1 : Positions des huit atomes A^I, B^{III} et C^{VI}, dans la cellule élémentaire de la structure chalcopyrite A^IB^{III}C^{VI}₂ [9].

Composé	a (Å)	u	η	d _{I-VI} (Å)	d _{III-VI} (Å)
CuInSe ₂	5.773	0.22	1.001	2.42-2.46	2.56-2.60
CuInS ₂	5.517	0.20	1.005	2.28 -2.33	2.46-2.51
CuGaSe ₂	5.607	0.25	0.980	2.38 -2.42	2.40-2.42
CuGaS ₂	5.394	0.25	0.979	2.31 -2.38	2.22 -2.29
CuIn ₃ Se ₅ ^[12]	5.766	0.253	0.997	2.50	2.48

Tableau N°I.2: Paramètres de la structure chalcopyrite pour quelques composés. Toutes les valeurs de a, u et η sont pris par Jaffe [3] de la référence [11] sauf pour CuIn₃Se₅ [12].

L'utilisation du matériau dans un dispositif est conditionnée par la connaissance de sa structure de bandes. Dans cette partie, nous allons décrire la structure de bandes des chalcopyrites et discuter l'influence du caractère d sur les bandes d'énergie.

I.A.1.2.a. Structure de bande électronique des chalcopyrites à base de cuivre ($\text{CuB}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$)

Peu de tentatives ont été enregistrées pour le calcul de la structure de bande électronique des chalcopyrites. La cause étant les difficultés dues à la structure complexe de la maille élémentaire contenant 8 atomes avec peu d'éléments de symétrie. La complexité est encore augmentée dans les composés $\text{CuB}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$, où les orbitales d du cuivre (Cu) participent fortement dans les liaisons hybrides avec les états s et p de l'anion [13, 14]. Ceci a rendu les approximations du pseudo potentiel local insuffisantes pour décrire les liaisons hybrides sp^3 dans ces matériaux ternaires ($\text{CuB}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$) alors qu'on les utilisait avec succès dans les binaires analogues.

En effet, dans les alliages ternaires à base de cuivre, l'existence du caractère d constitue la différence essentielle que l'on observe entre la structure de la bande de valence (BV) des ternaires et celle de leurs analogues binaires.

Les premiers calculs ont été entrepris par Poplavnoi et al [15]. Ils ont utilisé une méthode dite "méthode empirique non self consistante du pseudo potentiel" en négligeant les orbitales d de Cu. Ces calculs ont conduit à un gap optique indirect en contradiction avec les données expérimentales. Ce n'est qu'en 1982 que Bent et Zunger [16] publièrent les premiers résultats concernant la structure de bandes pour des chalcopyrites à base de Cu, en l'occurrence CuInSe_2 . Ils utilisèrent une approche basée sur la variation du potentiel mixte (Potential Variation Mixed Basis approach). La Figure I.3 montre la structure de bande donnée par Zunger [2, 16] pour CuInSe_2 . Il apparaît que le maximum de la bande de valence se trouve au point Γ_{4v}^2 du centre de la zone de Brillouin alors que le minimum de la bande de conduction est au point Γ_{1c} ce qui mène à un gap direct. Ceci est à la base de l'intérêt de ces matériaux pour l'optoélectronique puisque un gap direct favorise les phénomènes de recombinaisons des porteurs par émission de photons.

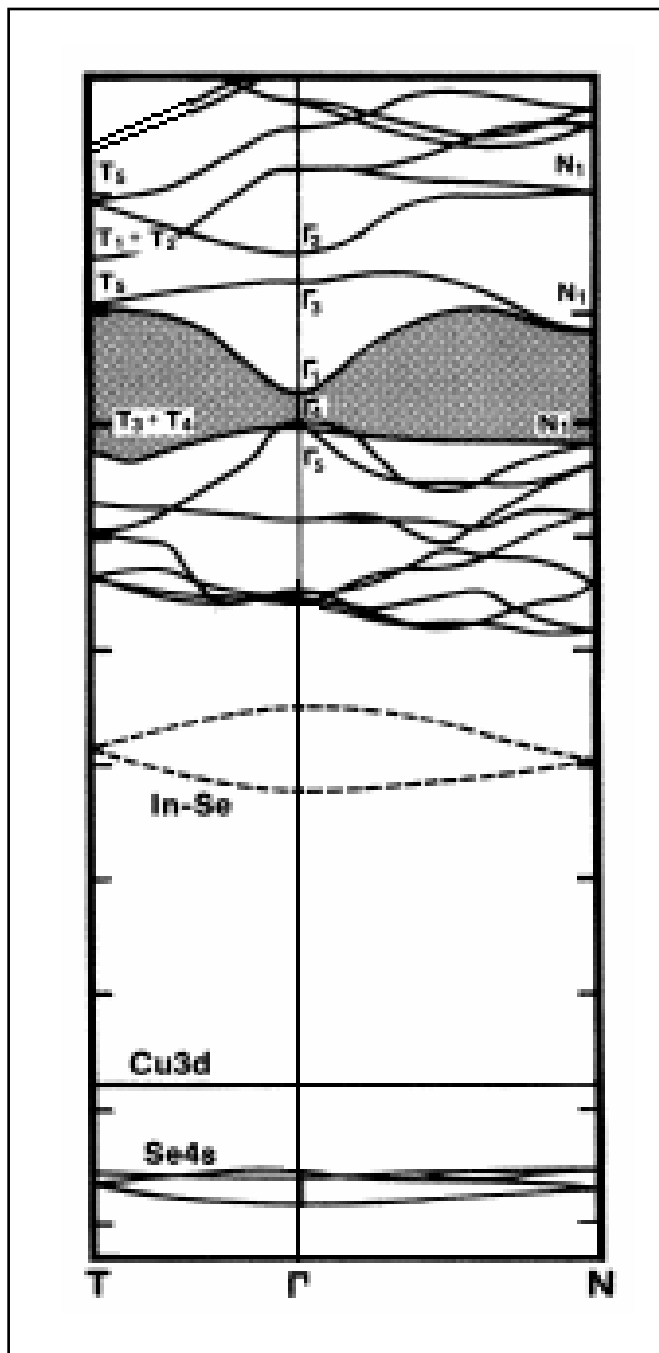


Figure I.3: Structure de bande donnée par Zunger pour CuInSe₂ [16].

Par la suite, grâce à une théorie reposant sur l'attribution à chaque ternaire, d'un binaire analogue, Shay et al [17] ont tenté de modéliser la structure de bandes des chalcopyrites ternaires. Ainsi, sous l'effet du champ cristallin non cubique, dû au passage de la structure ZB à la structure CH, le niveau Γ_{15} de la bande de valence, triplement dégénérée se dédouble en un niveau non dégénéré Γ_{4v} , et un autre niveau Γ_{5v} doublement dégénéré. De plus et à cause de l'interaction spin orbite, le niveau Γ_{5v}^2 de la bande de valence (BV) éclate en deux niveaux Γ_{6v}^5 et Γ_{7v}^5 tandis que Γ_{4v} se transforme en Γ_{7v}^4 .

Ils prévoient alors trois transitions directes notées A, B et C de BV vers la bande de conduction (BC). Sur la Figure I.4, on montre la structure de bande du binaire et l'éclatement des niveaux [18] dû à l'effet du champ cristallin et de l'interaction spin orbite.

Ceci reflète la présence de deux cations différents, la distorsion tétragonale η et le déplacement de l'anion u. On note que dans le cas de ZB, $A=B$, $\eta=1$ et $u=1/4$ ce qui donne $\Delta_{CC}=0$ et la paire $\Gamma_{4v}^2 + \Gamma_{5v}^2$ forme l'état Γ_{5v}^2 trois fois dégénéré au maximum de BV.

Dans la bande de valence, en se basant sur le modèle quasi-cubique, les énergies des deux niveaux Γ_{7v} (i.e. Γ_{7v}^4 et Γ_{7v}^5) relativement au niveau Γ_{6v} , sont exprimés par les relations suivantes [14, 18]:

$$E_{1,2} = -1/2 (\Delta_{CC} + \Delta_{SO}) \pm 1/2 [(\Delta_{CC} + \Delta_{SO})^2 - (8/3)\Delta_{CC} \cdot \Delta_{SO}]^{1/2} \quad (\text{I.A.5})$$

Expérimentalement, à partir des valeurs observées de E_{g1} , E_{g2} et E_{g3} , les niveaux $E_{1,2}$ peuvent être calculés et les valeurs de Δ_{CC} et Δ_{SO} peuvent alors être déduites.

Il est établi que Δ_{CC} peut être approximé en utilisant la distorsion tétragonale [19].

Dans ce cas, Δ_{CC} est donné par:

$$\Delta_{CC} = (3b/2)(2-c/a) \quad (\text{I.A.6})$$

Où b est le potentiel de déformation.

De la valeur observée du paramètre Δ_{SO} du composé ternaire, l'ampleur de l'hybridation peut être estimée de la relation [20]:

$$\Delta_{so} = \alpha \Delta_p + (1-\alpha) \Delta_d \quad (\text{I.A.7})$$

où Δ_p et Δ_d sont les dédoublements spin-orbite observés aux niveaux p et d dans le binaire analogue. α est la fraction du caractère p du haut de la bande de valence.

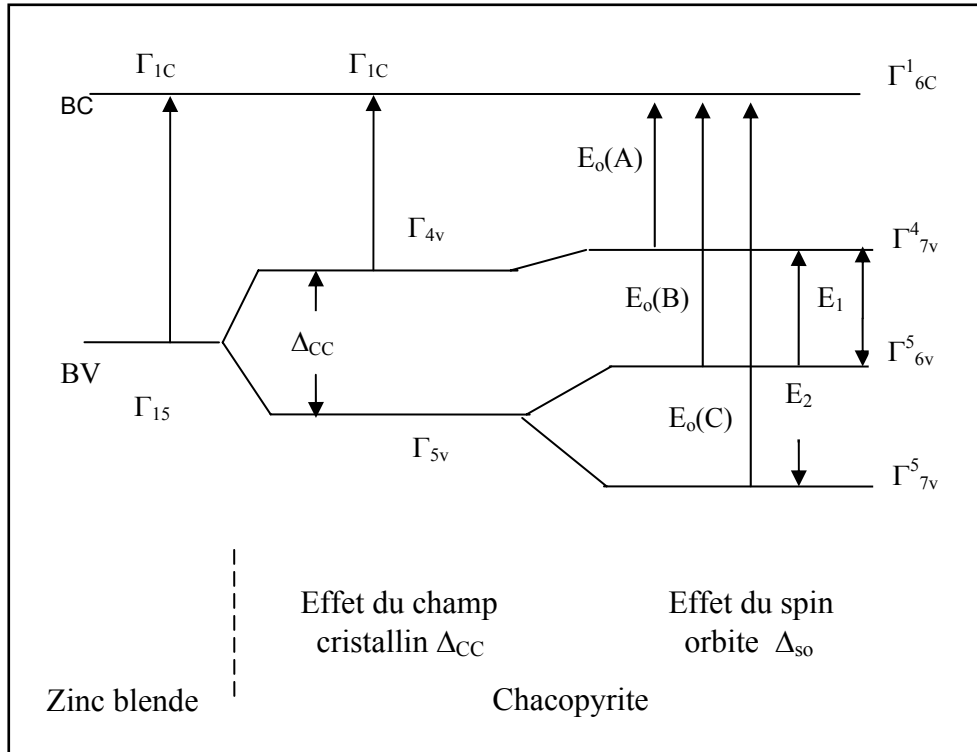


Figure I.4: Diagramme énergétique montrant l'effet du champ cristallin et de l'interaction spin orbite [18]. Eo(A), Eo(B) et Eo(C) sont les transitions fondamentales de la BV vers la BC.

composé	a (Å)	η	Δ _{cc} (eV)	Δ _{so} (eV)	E _o (A) (eV)	E _o (B) (eV)	E _o (C) (eV)	Réf.
CuInSe ₂	5.78	1.005	0.006	0.233	1.038	1.042	1.273	[21]
CuGaSe ₂	5.612	0.985	-0.112	0.231	1.729	1.813	2.016	[22]
CuIn ₃ Se ₅	5.741	1.006	-0.08	0.27	1.17	1.23	1.48	[18]

Tableau N°I.3: Les paramètres de la structure de bande pour quelques composés à base de cuivre.

Les ternaires donnent naissance à des niveaux additionnels dus à Δ_{SO} et Δ_{CC} . Dans le tableau N°I.3, on résume les paramètres Δ_{CC} , Δ_{SO} et les transitions additionnelles observées dans quelques composés chalcopyrites.

I.A.1.2.b. Influence du caractère d du cuivre

Les semi-conducteurs sont caractérisés par l'écart en énergie entre BC et BV appelée bande interdite ou gap optique (E_g). Plus cet écart est important, plus le matériau est isolant. Ce gap correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de BV à BC. L'apport énergétique indispensable à cette transition est le plus souvent fourni par un photon (lumière) ou par une excitation thermique. Inversement, ce gap équivaut à l'énergie du photon émis par le système lors de la recombinaison d'un électron avec un trou.

Dans les ternaires à base de cuivre, la largeur de E_g est très sensible à la présence du caractère d du cuivre [2]. En effet, presque toutes les orbitales d du cuivre se trouvent dans le milieu de BV (MBV) en hybridation avec les orbitales $4s$ de l'anion [23]. Le reste du caractère $3d$ de Cu est en interaction répulsive avec les états $4p$ de C^{VI} qui constitue la contribution principale à la formation du haut de la bande de valence (HBV). Ceci explique la stabilité des liaisons Cu- C^{VI} dans ces matériaux [24]. Cependant, le bas de BV (BBV) est essentiellement formé par les états S du cation métallique et ceux de l'anion (états liants B^{III} -Se) [25].

Si on considère l'interprétation des orbitales moléculaires [4], les états de même symétrie p du Se et d du Cu interagissent pour former un état liant inférieur et un état anti-liant supérieur. Les états p et d se repoussent d'une quantité, inversement proportionnelle à la différence entre ces états. Ainsi, dans le $CuInSe_2$, la différence d'énergie entre les états de valence Cu- $3d$ et Se- $4p$ est petite. Ce qui conduit à une augmentation de la répulsion et par conséquent réduit le gap par rapport au binaire analogue [24].

Le caractère d du Cu, présent dans le haut de la bande de valence interagit avec le caractère p du bas de la bande de conduction, contribué par les cations B^{III} et l'anion C^{VI} donnant un gap direct en Γ . Cette interaction dépend de l'énergie de séparation entre les orbitales $3d$ de Cu et les orbitales $4p$ de l'anion. Elle pousse le haut de BV vers des énergies plus élevées, réduisant le gap optique; quand le cation ou l'anion est changé par un atome plus lourd. Jaffe et Zunger [3] ont montré l'influence du poids moléculaire du deuxième cation

(B=Al, Ga, In) et de l'anion sur la bande interdite. Le gap se trouve diminué avec l'augmentation du poids moléculaire et augmenté dans les sulfures (C=S) par rapport aux sélénures (C=Se). Dans le tableau N°I.4, nous avons présenté les valeurs des bandes interdites trouvées expérimentalement pour différents composés de cette famille.

La bande interdite est donc fixée par les états d du cuivre. Par conséquent, la composition du matériau influe beaucoup sur le gap optique. La réduction de la teneur en Cu dans le réseau est vue comme une réduction des orbitales $3d$ du Cu donc une diminution de la probabilité de l'interaction $Se:3p-Cu:3d$. Ceci peut être une explication de l'augmentation de la conductivité dans les composés riches en Cu et de la diminution du coefficient d'absorption dans les composés pauvres en Cu. La Figure I.5 donne la dépendance du gap et du paramètre de maille pour quelques composés chalcopyrites.

Dans les composés pauvres en Cu, comme $CuIn_3Se_5$, l'hybridation $p-d$ est plus faible en comparaison avec le cas de $CuInSe_2$. Le résultat, $CuIn_3Se_5$ a un gap plus grand. que celui de $CuInSe_2$ comme il sera démontré.

I.A.1.3. Diagramme de phases

Dans ce paragraphe, nous allons tout d'abord rappeler le diagramme de phases, le domaine d'existence des alliages $CuInSe_2$ et $CuIn_3Se_5$ et en particulier les réactions qui se produisent pendant la synthèse de ces derniers composés. Ces réactions semblent jouer un rôle très important dans la détermination des propriétés de ces composés.

I.A.1.3.a. Diagramme de phase du système Cu-In-Se

Le diagramme de phases décrivant le système Cu-In-Se est trouvé dans la littérature sous plusieurs versions. Nous citons par exemple le diagramme de Palatnik [26], de Fearheiley [27], et celui de Boehnke [28]. Les modifications et les améliorations ont porté essentiellement sur l'étendue du domaine de la phase stoechiométrique $CuInSe_2-\alpha$ qui a été l'objet de controverses.

Le diagramme pseudo binaire $Cu_2Se-In_2Se_3$ établi par Fearheiley [27] a longtemps servi de référence. Boehnke [28] l'a reproduit et amélioré. Sur la Fig.I6, est représenté le diagramme récemment reporté [29]. Cette représentation montre les différentes phases susceptibles d'exister pour une composition x , à une température donnée.

composé	CuInSe_2	CuInS_2	CuGaSe_2	CuGaS_2	CuAlSe_2	CuAlS_2
E_g (eV)	1.04	1.53	1.68	2.43	2.67	3.49

Tableau N° I.4: Variation du gap optique (E_g) avec le poids moléculaire [3].

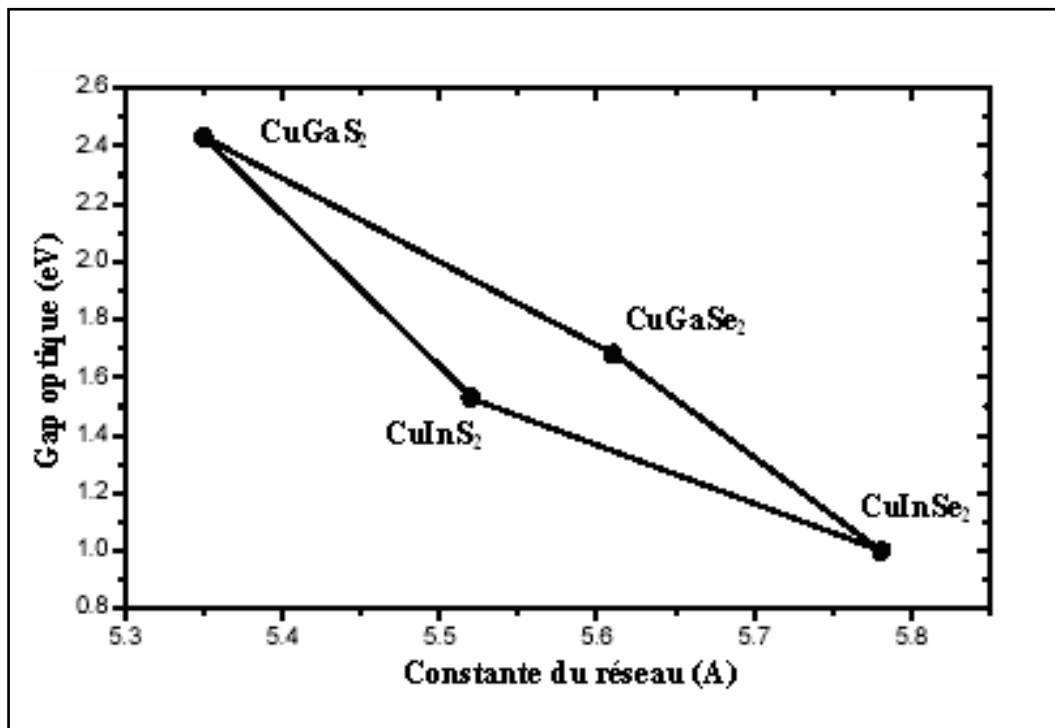


Figure I.5: Gap optique en fonction de la constante du réseau pour divers composés chalcopyrites [3].

Selon le diagramme $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$, les phases les plus communes sont la phase chalcopyrite CuInSe_2 - α qui s'étend d'une composition $x=0.5$ jusqu'à $x=0.52$ d' In_2Se_3 (x étant la fraction molaire de In_2Se_3) selon Palatnik [26] et jusqu'à $x=0.56$ selon Boehnke [28]. Cette tolérance en composition du côté riche en In est l'un des facteurs qui font du composé CuInSe_2 un candidat attractif pour l'utilisation dans les cellules solaires. La phase β (ou OVC; ordered vacancy compound) tels que CuIn_3Se_5 , $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ et CuIn_5Se_8 , avec une structure tétragonale s'étend de 0.66 à 0.79 de In_2Se_3 et la phase hexagonal δ , dans la gamme 0.82 - 0.90 de In_2Se_3 . Par ailleurs, plusieurs composés stoechiométriques distincts ont été identifiés dans ces marges de composition (comme CuIn_4Se_7 et CuInSe_4) [30-31].

Bien que le diagramme d'équilibre du système ternaire Cu-In-Se soit partiellement connu, en raison de sa complexité élevée, il est extrêmement important d'avoir une idée sur les phases qui peuvent surgir par suite de déviation par rapport à la stœchiométrie.

D'après les travaux relatés dans la littérature, un grand intérêt a été alors accordé aux phases existantes (à température ambiante) le long de la ligne d'attache $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$. Cette dernière représente la ligne selon laquelle, l'énergie de formation du CuInSe_2 à partir de ces deux binaires est minimale.

Le diagramme de composition rapporté [32], pour le système Cu-In-Se à température ambiante, indique la coexistence possible de CuInSe_2 avec d'autres composés à l'équilibre thermodynamique. Comme il peut être observé sur la figure I.7, plusieurs phases binaires sont présentes. Sur la ligne d'attache Cu-Se, les phases stables à température ambiante sont CuSe , Cu_2Se , $\text{Cu}_{1.96}\text{Se}$ et $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$. Sur la ligne Cu-In, les phases stables sont δ (Cu_7In_3), η ($\text{Cu}_{16}\text{In}_9$), Φ ($\text{Cu}_{11}\text{In}_9$) et CuIn_2 [33].

Selon la ligne d'attache $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$, la co-existence de CuIn_3Se_5 , CuIn_5Se_8 et de $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ avec CuInSe_2 est prévue et a été rapportée par plusieurs auteurs [26-31]. La formation de ces phases est due à l'énergie de formation des défauts complexes, extrêmement basse, impliquant un anti-site In et deux sites vacants de Cu. La répétition périodique de ce défaut à travers le cristal mène à la formation de plusieurs structures complexes peu communes qui sont celles des composés OVC. Le mécanisme de formation de ces OVC sera discuté plus loin.

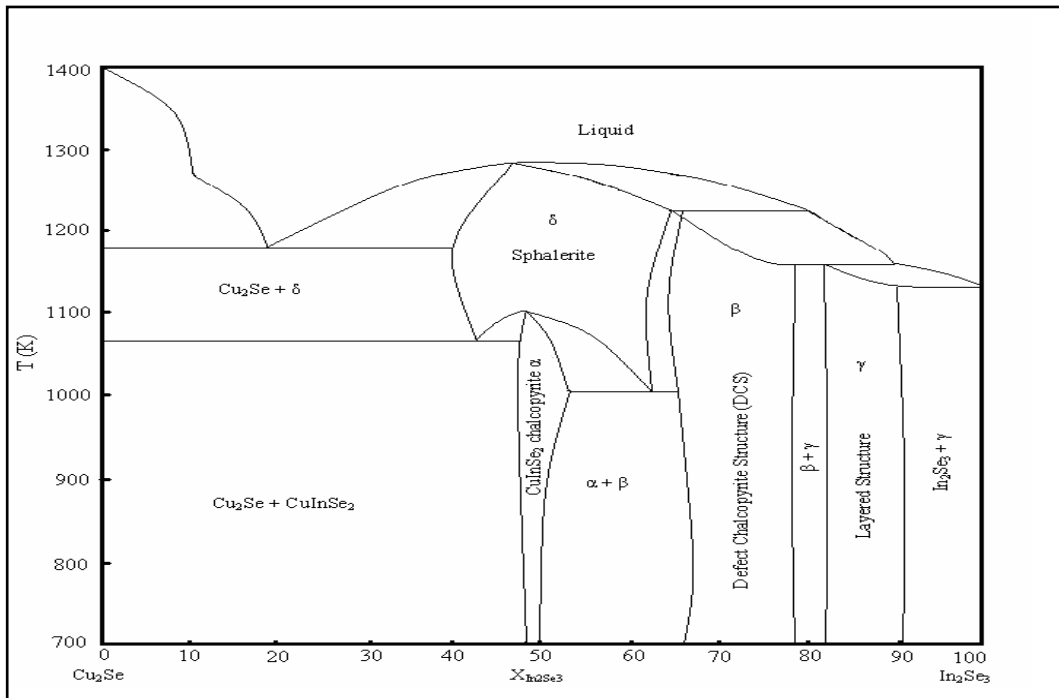


Fig.I.6: Diagramme de phase T-x pour le pseudo binaire $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ [28].

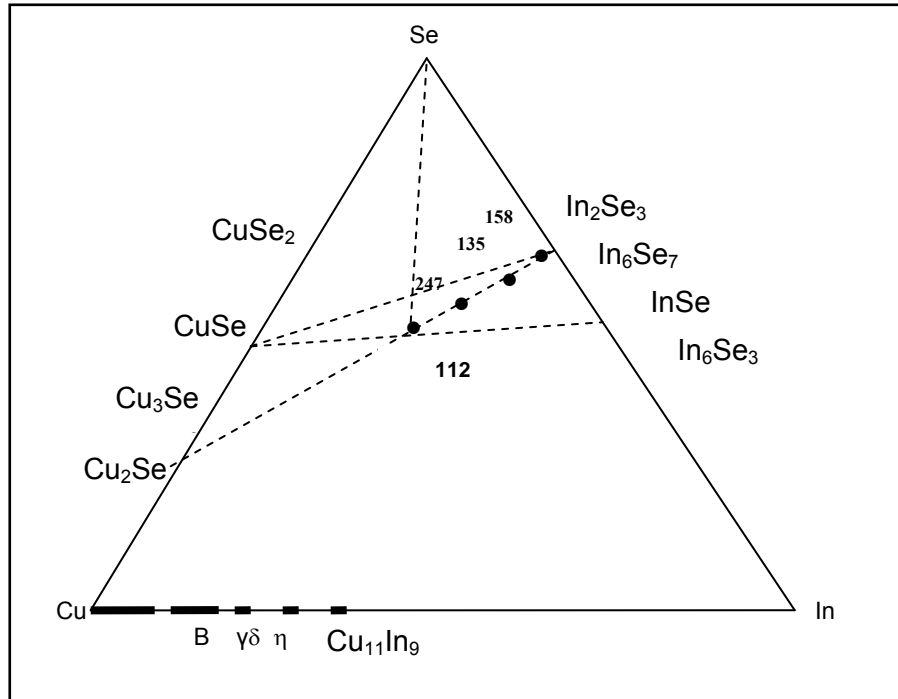


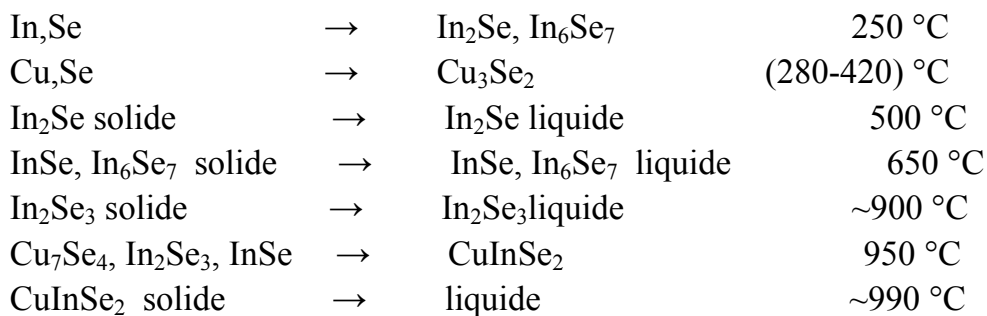
Fig.I.7: Diagramme de composition pour le système Cu-In-Se.

Il faut noter que parmi les lignes qui relient les composés binaires, si l'une ne passe pas par la phase CuInSe_2 comme c'est le cas de celle qui relie CuSe et In_2Se_3 cela signifie que dans un système fermé, la réaction entre ces deux binaires ne conduit pas seulement à la phase CuInSe_2 .

I.A.1.3.b. Cinétique des réactions de synthèse de CuInSe_2

Beaucoup d'efforts sont actuellement concentrés pour comprendre le mécanisme de formation de CuInSe_2 et la cinétique de ses réactions [34]. L'information est nécessaire pour une bonne compréhension des propriétés du matériau et pour un maximum d'efficacité dans son utilisation.

L'identification des réactions chimiques intervenant dans la synthèse de ce composé a été faite par Nomura et al [35] et par la suite par Matsushita et al [36-37]. Ce dernier proposa le modèle représenté par le schéma de la figure I.8, pour la formation de CuInSe_2 à partir des éléments de base. Les différentes réactions mises en jeu s'effectuent comme suite:



La sélénisation de Cu et de l'In (i.e. réactions simultanée entre In liquide et Cu avec Se liquide ou gazeux) dans une gamme de températures variant de 220°C à 320°C est une réaction exothermique. Ceci est dû à une augmentation soudaine de la pression de vapeur de Se [38], la conséquence étant l'explosion du tube de synthèse. Cette dernière peut être évitée par un choix rigoureux de la vitesse de chauffe ou par l'utilisation d'un four à deux zones pour séparer le mélange (Cu, In) de la source de Se [38]. Dans ce cas, Se est transporté dans la phase vapeur pour réagir avec le composé Cu-In fondu.

La décomposition de $\text{In}_2\text{Se}_{3-x}$ est observée pour des températures situées entre 500 et 900°C avec des réactions endothermiques. La formation de CuInSe_2 commence vers 950°C à

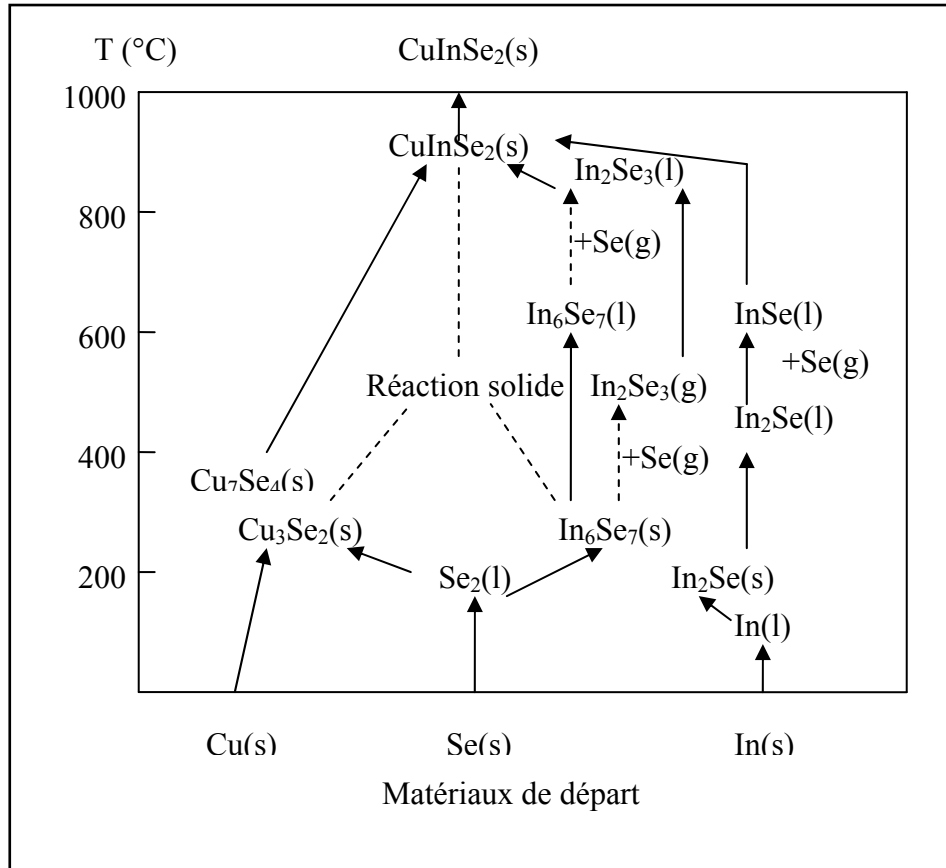
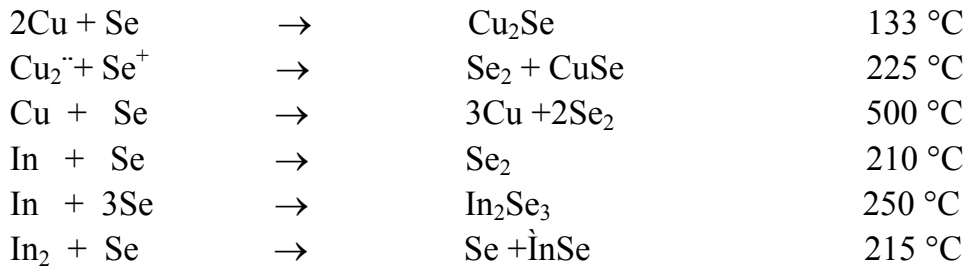


Fig.I.8: Réactions mises en jeu lors de la synthèse de CuInSe_2 à partir des matériaux de base [36].

partir des phases Cu_7Se_4 , InSe et In_2Se_3 . La réaction est exothermique et l'énergie de formation calculée est de $\Delta H_f = - 1.97 \text{ eV}$.

Récemment, le processus de formation de CuInSe_2 a été étudié en détails par Sachan et Meakin [39], quand les trois éléments de base (Cu, In et Se) réagissent directement dans un tube de synthèse. Les réactions étudiées donnent des binaires pour des températures inférieures à 500°C :



Les calculs de l'enthalpie de formation de CuInSe_2 ont donné $\Delta H_f = - 1.8 \text{ eV}$ [39].

* Transition de phase:

Il est bien établi que certains semi-conducteurs ternaires montrent des transitions d'ordre désordre (i.e. de la structure chalcopyrite à la structure zinc blende) en fonction de la température. Cette transformation est caractéristique de beaucoup de composés chalcopyrites dont le rapport $c/a > 2$ [40], comme c'est le cas de CuInSe_2 . Dans la structure désordonnée (sphalérite), les cations Cu et In sont aléatoirement distribués dans les sous réseaux cationiques, et la maille tétragonale devient cubique.

En conclusion, nous pouvons dire que la synthèse de ces matériaux rencontre de nombreuses difficultés dont la cause principale est la fusion non congruente de certains de ces composés (binaires ou ternaires) et la présence de la transition de phase (chalcopyrite \rightarrow sphalérite).

I.A.1.4. Défauts dans les semi-conducteurs chalcopyrites

CuInSe_2 montre une tolérance peu commune à des déviations par rapport à la stoechiométrie conduisant à des conductivités type n ou p. Pour comprendre la raison de cette étonnante tolérance électrique, une étude des défauts présents s'est avérée nécessaire.

I.A.1.4.a. Généralités sur les défauts dans les ternaires $A^I B^{III} C^{VI}_2$

Le mécanisme de formation des défauts dans les matériaux chalcopyrites n'est pas encore bien compris. [41], En 1978, en se basant sur le développement du modèle élaboré par Schmalzried [42] pour les spinelles, Groenink et Janse ont publié [43] une étude dans laquelle ils ont décrit une approche généralisée pour les composés ternaires. Cette approche a été appliquée, par la suite par Rincon et Wasim [44] aux composés chalcopyrites $A^I B^{III} C^{VI}_2$. Ceci leur a permis de développer les formules permettant d'estimer la déviation de la composition par rapport à la molarité (Δm) et par rapport à la stoechiométrie (Δs). Ces déviations sont respectivement décrites par les relations suivantes:

$$\Delta m = (|A^I| / |B^{III}|) - 1 \quad (\text{I. A.8})$$

$$\Delta s = (2 |C^{VI}| / (|A^I| + |B^{III}|)) - 1 \quad (\text{I. A.9})$$

L'écart par rapport à la molarité définit la quantité de $A^I_2 C^{VI}$ requise pour réagir avec $B^{III}_2 C^{VI}_3$ pour former le ternaire $A^I B^{III} C^{VI}_2$ et l'écart par rapport à la stoechiométrie définit la quantité de l'élément C^{VI} à l'état oxydé dans le composé formé.

L'intérêt de ces déviations, comme qualités intrinsèques spécifiant les mesures compositionnelles dans $A^I B^{III} C^{VI}_2$, sur les propriétés électriques sera discuté plus loin (propriétés électriques).

Dans un système ternaire, le nombre de combinaisons arbitraires des défauts possibles est très varié. Cette variété rend leur identification très difficile.

Dans les composés $A^I B^{III} C^{VI}_2$, les défauts ponctuels appelés lacunes ou défauts de Schottky, représentés par V_{AI} , V_{BIII} , V_{CVI} et les échanges de sites entre atomes ou antisites, représentés par A^I_{BIII} , A^I_{CVI} , B^{III}_{AI} , B^{III}_{CVI} , C^{VI}_{AI} et C^{VI}_{BIII} sont connues pour avoir les énergies de formation les plus basses E_{form} . Les sites interstitiels ou défauts de Frenkel, dans les quels un atome, au lieu d'être sur un site du réseau est sur une position qui ne devrait pas être occupée par un atome sont représenté par A^I_i , B^{III}_i ou C^{VI}_i et ont les énergies de formations les plus élevées.

I.A.1.4.b. Energies de formation des défauts intrinsèques dans $CuInSe_2$

Comparé à d'autres semi-conducteurs de la même famille, $CuInSe_2$ ternaire a des défauts de propriétés spécifiques. Les énergies de formations des différents défauts dans $CuInSe_2$, calculés par Neumann [45] sont résumées dans le Tableau N°I.5.

Défaut	Energie de formation (eV)	type de défauts
Lacune V _{Se} V _{Cu} V _{In}	2.6 2.9 2.8	Donneur-accepteur Accepteur donneur
Site Interstitiel Cui Ini Sei	4.4 9.1 22.4	Donneur Donneur accepteur
Antisite In _{Cu} Cu _{In} In _{Se} Se _{In} Se _{Cu} Cu _{Se}	1.4 1.5 5.0 5.5 7.5 7.5	Donneur Accepeur Donneur Accepteur Donneur accepteur

Tab. N° I.5 : Les défauts intrinsèques et leurs énergie de formation dans CuInSe₂ [45].

Dans la région de stabilité de CuInSe_2 et près de la région riche en Cu, le Cu_{In} est le défaut prédominant ce qui mène à la formation du composé binaire Cu_{2-x}Se . Dans la région riche en In, le défaut $(2V_{\text{Cu}} + \text{In}_{\text{Cu}})$ est le plus facile à se former ($2V_{\text{Cu}} + \text{In}_{\text{Cu}} < V_{\text{Cu}}$) ce qui explique la présence de composés à défauts ordonnés (telque le CuIn_3Se_5) sur les couches minces de CuInSe_2 [46]

Les calculs des énergies de formation des défauts dans CuInSe_2 [4] indiquent que V_{Cu} et V_{Se} sont les plus probables. Ils sont suggérés comme niveaux accepteurs et donneurs respectivement [47]. Les défauts accepteurs Cu_{In} et donneurs In_{Cu} , Se_{Cu} et In_i sont aussi fréquemment observés à cause de leurs basses énergies de formation [45-49].

I.A.1.5. Propriétés Électriques

Les semi-conducteurs polycristallins peuvent avoir des propriétés électriques différentes de manière significative de celles du monocristal. Généralement, la polycristallinité conduit à une concentration élevée de défauts électriquement actifs et par conséquent leur présence a un effet néfaste sur la performance des dispositifs. En effet; les considérations théoriques ainsi que les résultats expérimentaux indiquent que les paramètres importants, qui déterminent le comportement électrique sont: la microstructure (la taille des grains), la distribution de pièges dans les joints de grains qui induit des niveaux pièges dans la bande interdite et les défauts intrinsèques résultant de la déviation de la composition par rapport à la stoechiométrie. De plus, il a été rapporté que les propriétés électriques dépendent de la méthode de préparation et des traitements post élaboration [50].

Dans le cas de CuInSe_2 , une étude systématique de la résistivité et de la concentration des porteurs de charges en fonction de la composition a été effectuée par Noufi et al.[51]. Zhang [52], pour sa part a calculé les énergies de formation des défauts dans ce composé. Ainsi, il a démontré que la paire de défauts $(2V_{\text{Cu}}^{-1} + \text{In}_{\text{Cu}}^{+2})$ a une énergie de formation exceptionnellement basse, due à la fois à la facilité relative de former les lacunes en Cu (V_{Cu}^{-1}) et à l'interaction attractive entre V_{Cu}^{-1} et $\text{In}_{\text{Cu}}^{+2}$. Cette dernière mène à une annihilation électrique efficace des centres de recombinaison. La théorie prévoit que la paire de défauts est électriquement inactive. Ceci explique la tolérance électrique du CuInSe_2 à

une concentration de défauts intrinsèques jusqu'à 1% de sa concentration globale. Il est à souligner que dans CuInSe_2 , la plupart des défauts simples et complexes sont électriquement inactifs vis-à-vis de la recombinaison des porteurs. [53], ce qui fait de CuInSe_2 un bon matériau électronique à l'opposé du monocristal malgré la forte densité de défauts de structure.

L'effet du rapport $\text{Se}/(\text{Cu}+\text{In})$ est illustré sur figure I.9. CuInSe_2 ayant un excès de Se ou un défaut de Cu est généralement de type p puisque V_{Cu} agit comme niveau accepteur. Par contre un excès d'In devrait conduire au type n. In_{Cu} est un niveau donneur peu profond [54].

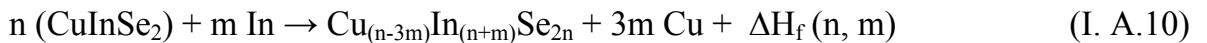
I.A.2. FORMATION DU COMPOSE CuIn_3Se_5

CuIn_3Se_5 est l'un des composés riches en Indium existant sur la ligne pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ [28]. La formation de ces composés est attribuée à l'ordre de la paire de défauts dont l'énergie de formation est très basse [52].

L'intérêt accordé au composé CuIn_3Se_5 a augmenté suite à sa découverte sur la surface du CuInSe_2 -p comme phase permettant l'augmentation du rendement de la cellule [55].

I.A.2.1 Formation et domaine d'existence de CuIn_3Se_5

L'étude complète de la physique des défauts dans CuInSe_2 , effectuée par Zhang et al [52], en utilisant le premier principe montrent que dans CuInSe_2 , la paire de défauts ($2V_{\text{Cu}}^{-1} + \text{In}_{\text{Cu}}^{+2}$) a une énergie de formation exceptionnellement basse, due à la fois à la facilité relative de former les lacunes de Cu et à l'interaction attractive entre le V_{Cu}^{-1} et le $\text{In}_{\text{Cu}}^{+2}$. Cette interaction attractive entre les paires de défauts est encore prévue pour mener les paires à un ordre cristallographique, expliquant ainsi la structure observée du CuIn_3Se_5 et d'autres composés comme CuIn_5Se_8 , et CuIn_4Se_7 . Ces matériaux peuvent être décrits comme une répétition périodique de m unités ($2V_{\text{Cu}}^{-1} + \text{In}_{\text{Cu}}^{+2}$) pour chaque unité de CuInSe_2 suivant le schéma suivant [17]:



Ainsi, il est peut être plus approprié d'appeler CuIn_3Se_5 , un composé à défauts ordonnés (ODC; ordered defect compound) plutôt qu'un OVC (ordered vacancy compound) puisque la formation de ce composé peut être rationalisée en termes d'unités de paires de défauts ($2V_{\text{Cu}}^{-1}, \text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$) au lieu d'une simple lacune en cation [56].

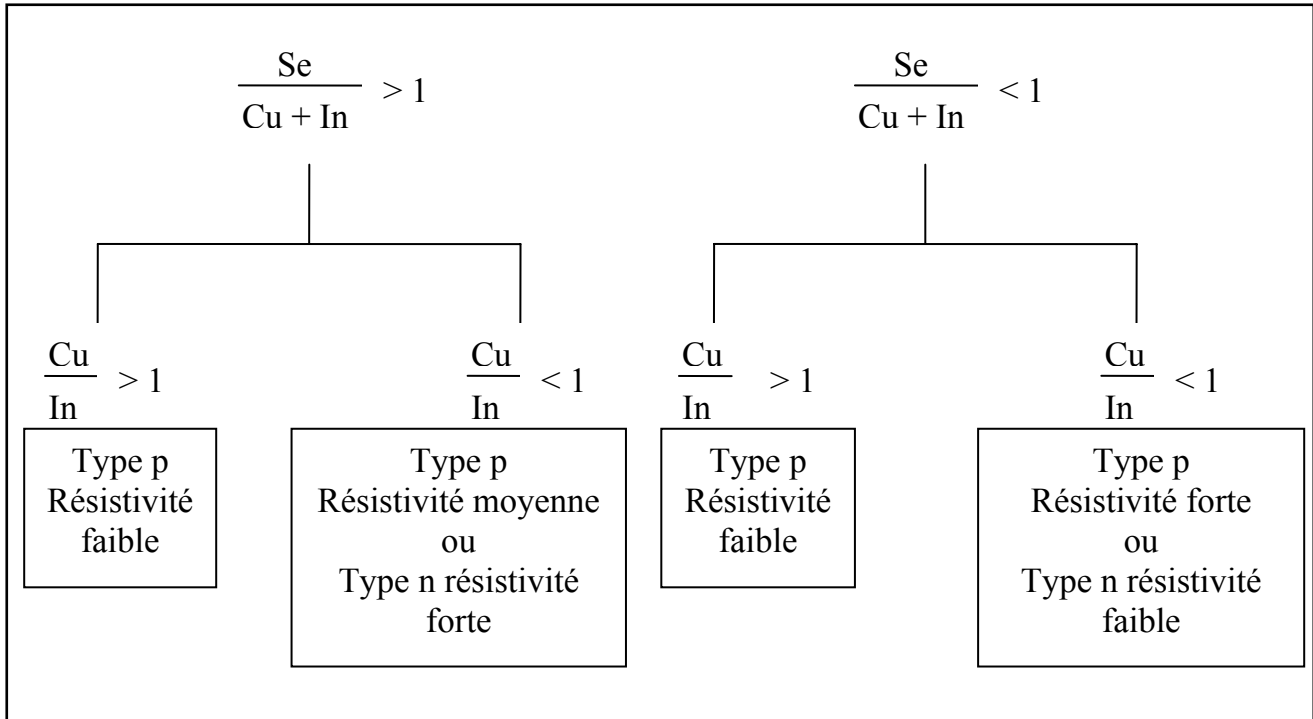


Figure I.9 Schéma des résistivités du système $CuInSe_2$ d'après Samaan et al [54].

I.A.2.2 Propriétés de CuIn_3Se_5

La structure cristalline dans laquelle cristallise CuIn_3Se_5 demeure un point de divergence entre les chercheurs. Ce matériau a toujours été considéré comme un composé à lacunes ordonnées (OVC; ordered vacancy compound) [27, 31, 57-59]. Cependant, le modèle de structure proposé dans ce cas est très complexe et les lacunes ne semblent pas occuper des positions particulières [60]. Hanada et al [61-62] ont proposé un modèle de structure basé sur la structure stannique avec le groupe spatial (G.S.) : $\bar{I}42m$. Des caractérisations structurales du matériau massif effectuées par Honle et al [57] et plus récemment par Marin et al. [63] ont indiqué que cette phase a une structure tétragonale avec G. S.: $\bar{P}42c$ appelée P-chalcopyrite. Bien que ce dernier n'est pas un sous-groupe de $\bar{I}42d$ du CuInSe_2 , le calcul des distances de liaisons dans cette structure (P-chalcopyrite, S.G. $\bar{P}42c$) donnait des résultats plus crédibles.

L'augmentation du gap optique de ce composé est provoquée par la création de V_{Cu} périodique, qui réduit la répulsion entre les bandes, par rapport au CuInSe_2 , dû à une diminution du caractère d . Cet effet abaisse le haut de la bande de valence (HBV) de CuIn_3Se_5 augmentant ainsi le gap [4].

Dans le CuIn_3Se_5 en plus des lacunes des cations (V_{Cu} , V_{In} et V_{Se}), interstitiels (Cu_i , In_i et Se_i), et antisites (In_{Cu} et Cu_{In}) observés dans le matériau chalcopyrite ordonné [4,64], l'occupation possible des sites vacants ordonnés par les cations (Cu_\square et In_\square), qui génèrent des niveaux donneurs, sont à considérer dans l'analyse des défauts physiques et chimiques dans ce matériau. Puisque ce composé est de type n, on peut penser que la présence du cuivre et/ou l'In sur les sites cristallographiques vacants joue un rôle décisif dans l'établissement des propriétés électriques dans ce matériau.

Les niveaux donneurs Cu_i et Cu_\square sont singuliers; le V_{Se} et l' In_{Cu} sont doubles, et In_i et In_\square sont triples [64]. Les niveaux accepteurs; V_{Cu} est singulier, Se_i et Cu_{In} sont doubles, et V_{In} est triple. Par conséquent, chaque défaut de ces derniers donne lieu, respectivement, à un, deux ou trois différents niveaux dans la bande interdite.

I.A.2.3. Les alliages quaternaires de CuInSe_2 et de CuIn_3Se_5

La substitution de l'indium par le gallium (Ga) dans le réseau de CuInSe_2 permet d'obtenir des alliages quaternaires ayant des propriétés comparables à celles du ternaire. Le but principal de cette substitution est l'augmentation du gap optique, dans l'espoir d'augmenter l'efficacité des dispositifs à base de ces matériaux. Jusqu'ici les cellules photovoltaïques utilisant les couches minces de Cu(In, Ga)Se_2 comme absorbeur, ont atteint une efficacité proche de 20 % [65] et pourrait potentiellement atteindre les 33% [66].

Le remplacement progressif de In par Ga, de rayon atomique inférieur, provoque la compression de la cellule unitaire. Un changement des longueurs de liaisons s'effectue, accompagné d'un déplacement de l'anion qui préserve la structure tétragonale. Dans un étude récente (2007), Chuan-Ming [67] rapporte l'influence de la teneur en Ga sur les longueurs de liaisons obtenus par l'analyse Raman. Les calculs théoriques prévoient la dominance de l'orientation (112) alors que l'expérience montre que les pics (220) et (204) peuvent être les plus intenses avec l'augmentation du Ga [68]. La taille des grains se trouve diminuée et les paramètres de maille (a, c) diminuent avec l'augmentation de Ga dans le matériau

La formation spontanée des paires de défauts $[(2V_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+})/\text{Ga}_{\text{Cu}}^{2+}]$ conduit à une variété de défauts de structure. Le gap optique des quaternaires Cu(In, Ga)Se_2 augmente de la valeur 1.03 eV pour CuInSe_2 à 1.68 eV dans le cas de CuGaSe_2 [69]

La présence des phases secondaires: Cu_2Se pour Cu(In, Ga)Se_2 riche en Cu et $\text{Cu(In, Ga)}_3\text{Se}_5$ et $\text{Cu(In, Ga)}_2\text{Se}_{3.5}$ pour Cu(In, Ga)Se_2 riche en In a été rapportée [68-69].

La conductivité de Cu(In, Ga)Se_2 tend à changer du type n vers le type p avec l'augmentation de Ga. Pour $x < 0.25$ où $x = \text{Ga}/(\text{Ga} + \text{In})$, Cu(In, Ga)Se_2 est de type n. Chu et al [68] ont trouvé une mobilité de $10^3 \text{ cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$ et une concentration de 10^{14} cm^{-3} à température ambiante, pour $x = 0.15$, alors que Aparna [70] trouve pour $x = 0.25$, un type p, de résistivité $\rho = 30\text{-}350 \text{ } \Omega \text{ cm}$, de concentration $n = 6\text{-}9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et de mobilité $\mu = 3\text{-}25 \text{ cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$.

I.B. FORMATION ET PROPRIETES DE LA JONCTION ELECTROLYTE/SEMI-CONDUCTEUR

Pour clore ce chapitre, nous allons voir les caractéristiques de la jonction semi-conducteur/électrolyte, nous commençons par un bref rappel sur la formation de la jonction et ses propriétés puis, nous allons rappeler les phénomènes d'absorption de la lumière et le comportement de la jonction éclairée. La jonction solide entre semi-conducteur et métal et ses propriétés sont présentées dans l'Annexe I.

I.B.1. FORMATION DE LA JONCTION:

Quand un semi-conducteur (SC) est immergé dans un électrolyte redox de potentiel $E_{\text{ox/red}}$, l'équilibre électrochimique s'établit quand le niveau de Fermi dans le matériau SC et $E_{\text{ox/red}}$ dans l'électrolyte sont alignés. Sachant que les niveaux d'énergies du SC sont donnés par rapport au niveau du vide et que le potentiel redox de l'électrolyte est compté par rapport à une référence (dans notre cas; électrode au calomel saturé), Gerisher [71] a relié ces deux échelles par la relation suivante :

$$E_F = - (E_{\text{ox/red}} + 4,75) \quad (\text{I.A.11})$$

E_F , niveau de Fermi, correspond au potentiel électrochimique dans le matériau SC, $- 4.75$ eV représente l'énergie de l'électrode au calomel saturé par rapport au vide.

Du côté de l'électrolyte, il s'établit immédiatement une double couche électrochimique. D'après Helmholtz, cette double couche qui forme l'interface semi-conducteur/liquide se comporte comme un condensateur plan de capacité:

$$C_H = \epsilon\epsilon_0/d_H \quad (\text{I.A.12})$$

avec d_H l'épaisseur de la double couche.

La charge sur le semi-conducteur est localisée sur une très fine couche à sa surface et la charge en solution est au voisinage de la surface de l'électrode.

Ce modèle ne permettant pas d'expliquer les résultats expérimentaux, a été amélioré par Gouy-Chapman en supposant que la charge du côté de la solution est décroissante en fonction de la distance à l'électrode, au lieu d'être localisée comme l'a supposé Helmholtz. Ainsi, la double couche devient une couche diffuse dans laquelle le potentiel diminue exponentiellement sur une longueur L_D . La capacité est donnée dans ce cas par:

$$C_G = (\epsilon\epsilon_0 / L_D) \cosh(zV_0/2V_t) \quad (\text{I.A.13})$$

avec V_0 le potentiel sur la surface de l'électrode et V_t le potentiel thermique ($=kT/q$).

La divergence entre l'expérience et la théorie étant toujours considérable, il a fallu d'un troisième modèle plus élaboré, établi par Stem [72] en combinant les deux modèles précédents. Dans ce modèle, l'interface est constituée de la couche de Helmholtz (la plus proche de l'électrode) et de la couche diffuse de Gouy-Chapman. Un schéma récapitulatif est représenté sur la figure I. 10.

Le champ à l'intérieur du semi-conducteur n'étant pas nul, les charges positives et négatives s'y distribuent à l'équilibre. Une zone de charges d'espace appelée aussi couche diffuse de Brattain-Garrett apparaît dans le semi-conducteur dans laquelle le potentiel électrique y varie selon la loi exponentielle suivante:

$$\Phi = \phi_s \exp(-x/x_0) \quad (\text{I.A.14})$$

Où ϕ_s désigne le potentiel à la surface de l'électrode et x_0 l'épaisseur équivalente de la couche diffuse de Brattain-Garrett, dépendant de la concentration des porteurs dans le semi-conducteur.

Pour un potentiel donné, l'interface est caractérisée alors par une capacité dite de la double couche C_{dc} . La capacité par unité de surface, définie par $d\sigma/de$ où σ est la charge totale contenue dans la couche diffuse, est donnée par:

$$C_{dc}^{-1} = C_B^{-1} + C_H^{-1} + C_G^{-1} \quad (\text{I.A.15})$$

La capacité de la couche diffuse C_B est très faible et par conséquent elle est souvent négligée.

Sous l'effet du champ dans le semi-conducteur, un électron situé à une distance x de potentiel ϕ , a une énergie potentielle plus grande que celle de son énergie en volume. Cette augmentation se traduit par une courbure des bandes de conduction (BC) et de valence (BV) au voisinage de la surface. Il a été établi qu'il existe une tension pour laquelle BV et BC ne sont pas courbées. Cette tension est appelée tension de bandes plates; V_{bp} (flat bande potential) [72]. Le degré de courbure B est relié à V_{bp} par la relation suivante :

$$B = | E_{ox/red} - V_{bp} | \quad (\text{I.A.16})$$

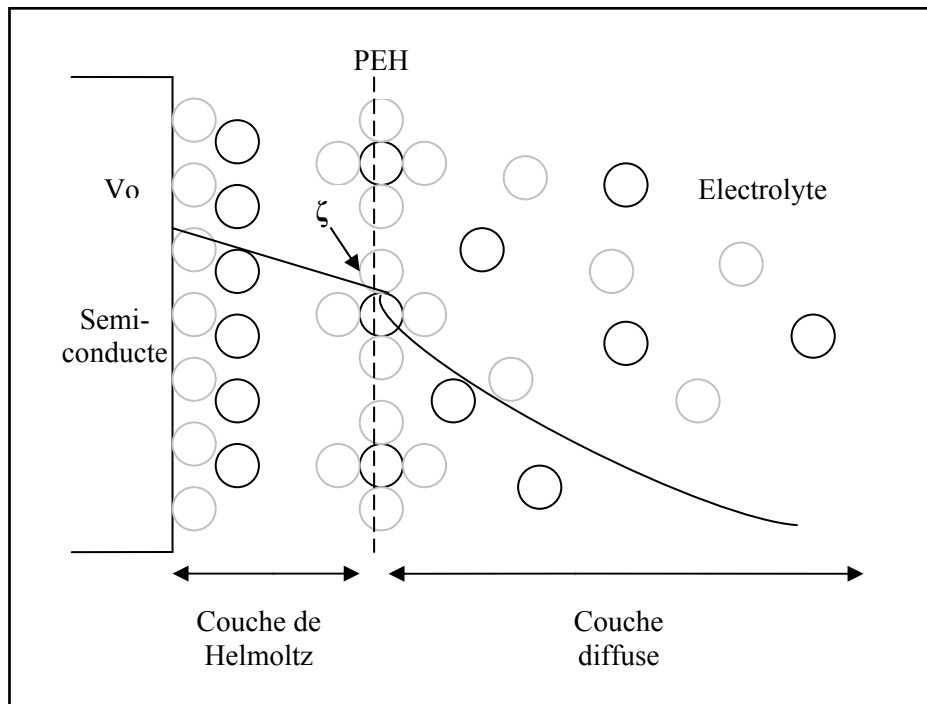


Figure I.10: Illustration du modèle de la double couche. Z est le potentiel zéta [72].

Rappelons que les électrons dans BC et les trous dans BV sont supposés être libres de se déplacer dans le semi-conducteur. Cependant, l'adsorption d'atomes au niveau de la surface conduit à des niveaux accepteurs. Par conséquent, certains électrons se trouvent piégés et ne participent pas à la constitution de la couche diffuse de Brattain-Garrett. Ces niveaux sont appelés états de surfaces. Ils peuvent former des centres électro-catalytiques pour le transfert indirect de charges quand l'écart entre BC et le potentiel redox est important.

I.B.2. PROPRIETES DE LA JONCTION: COURBE DE POLARISATION ET LOIS DE TAFEL

Le passage d'un courant dans une électrode semi-conductrice provoque des échanges électroniques entre l'électrolyte et les bandes BC et BV du semi-conducteur. De sorte qu'une polarisation cathodique (i.e. injection d'électrons dans BC) se traduit par un transfert électronique par effet tunnel entre BC et un niveau accepteur dans le complexe activé de réduction formulé par:



De même, une polarisation anodique (i.e. extraction d'électrons de BV) se traduit par un transfert électronique entre BV et un niveau donneur dans le complexe activé d'oxydation formulé par:



Les expressions simplifiées de i_e et i_t sont obtenues en supposant la tension de surface faible ce qui est le cas des électrodes semi-conductrices.

Le courant total traversant l'électrode, développé par Butler-Volmer dans le cas d'un système homogène est:

$$i = i_e + i_t = i_o [\exp((1-\alpha)nF n_t / RT) - \exp(-\alpha nF n_t / RT)] \quad (\text{I.A.17})$$

avec α le coefficient de transfert, F le nombre de Faraday (96484C), $n_t = E - E^0$ la surtension de transfert, n le nombre de moles, R la constante des gaz parfaits (8,32 J.mol⁻¹.K⁻¹) et T la température.

Au voisinage des tensions importantes, l'un des termes domine. Ainsi, quand le courant anodique prédomine sur le courant cathodique, i s'exprime par:

$$i \approx i_o \exp(-\alpha nF n_t / RT) \quad (\text{I.A.18})$$

ce qui est équivalent à :

$$\text{Ln} | i | = \text{Ln} | i_0 | - \alpha n F n_t / RT \quad (\text{I.A.19})$$

D'où

$$n_t = - RT \text{Ln} | i | / \alpha n F + RT \text{Ln} | i_0 | / \alpha n F \quad (\text{I.A.20})$$

qui est sous la forme générale dite de Tafel [72-73]:

$$n = a + b \ln(|i|) \quad (\text{I.A.21})$$

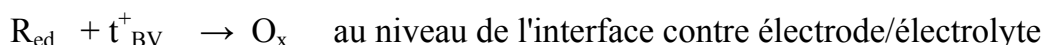
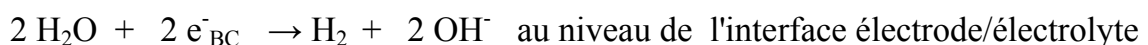
De même pour le courant cathodique. Le tracé semi-logarithmique i.e. logi-E donne des droites anodique ($i > 0$) et cathodique ($i < 0$). La détermination des constantes a et b permet d'atteindre le coefficient de transfert α et le courant d'échange i_0 .

I.B.3. PROPRIETES DE LA JONCTION SOUS ILLUMINATION

Des propriétés très intéressantes se manifestent quand la jonction semi-conducteur/électrolyte est éclairée par un rayonnement d'énergie supérieure au gap optique du semi-conducteur. L'étude de ces propriétés fait appel à la photo électrochimie. Celle-ci s'intéresse à tous les phénomènes résultant de l'interaction d'un rayonnement électromagnétique avec un système électrochimique.

Lors de l'illumination du semi-conducteur, les photons pénètrent sur une longueur $L=1/\alpha$ (longueur de pénétration de la lumière) où α est le coefficient d'absorption du semi-conducteur. Des paires électron-trou (e^-/t^+) sont alors générées. Ces paires peuvent être séparées par le champ électrique de jonction dans la zone de déplétion ou zone de charge d'espaces (W). Les électrons et les trous séparés migrent vers l'interface dans des directions opposées. Les électrons vont réduire les molécules d'eau pour donner de l'hydrogène au niveau de la contre électrode alors que les trous (lacunes dans BV) vont oxyder les espèces réductrices (X^{2-}) présentes dans l'électrolyte [74]. La présence de l'espèce réductrice (X^{2-}) prévient le phénomène de corrosion du semi-conducteur provoquée par les trous.

Les réactions photo électrochimiques entre les paires photo générées et les espèces réductrices à l'interface sont traduites par:



Le schéma présenté sur la figure I.11 illustre les réactions photo électrochimiques à l'interface.

La largeur de la zone de charges d'espace est donnée par [75]:

$$W = \sqrt{\frac{2 \varepsilon \varepsilon_0 B}{e N_i}} \quad (\text{I.A.22})$$

Avec ε_0 la constante diélectrique du vide ($8.85 \cdot 10^{-12} \text{ C.V.m}^{-2}$), ε la constante diélectrique du semi-conducteur, N_i la concentration de porteurs de charges et B le degré de courbure des bandes.

Au-delà de W , il y'a recombinaison des paires (e^-/t^+) accompagnée d'une émission de photons ou d'un dégagement de chaleur au réseau.

Il est utile de rappeler qu'un semi-conducteur de type n éclairé, présente un photocourant anodique avec une courbure de bandes ascendant. En revanche pour un semi-conducteur type p , la courbure de bandes s'effectue vers le bas et le photocourant est cathodique.

Dans le cas de la jonction éclairée, V_{bp} peut être prédit à partir de l'affinité électronique AE du semi-conducteur selon la relation empirique au $\text{pH}=\text{pzzp}$:

$$AE = 4.75 + V_{bp} + \Delta E + \Delta \text{pH} \quad (\text{I.A.22})$$

Où pzzp est le potentiel zéta pour lequel la charge adsorbée est nulle, ΔE est l'énergie d'activation et ΔpH est la chute de potentiel résultant de l'adsorption spécifique des ions H^+ et OH^- à travers la double couche. Ce dernier terme est nul si V_{bp} est indépendant du pH .

La relation théorique [76] donnant AE est:

$$AE = \chi(\text{Sc}) - E_g/2 \quad (\text{I.A.23})$$

Où E_g est le gap optique du semi-conducteur. $\chi(\text{SC})$ est l'électronégativité du semi-conducteur. Cette dernière est donnée en fonction des électronégativités des éléments qui constituent le Sc . L'électronégativité de chaque élément est donnée par :

$$\chi(\text{élément}) = (AE + \Delta E_{\text{ion}})/2 \quad (\text{I.A.23})$$

ΔE_{ion} est l'énergie de première ionisation.

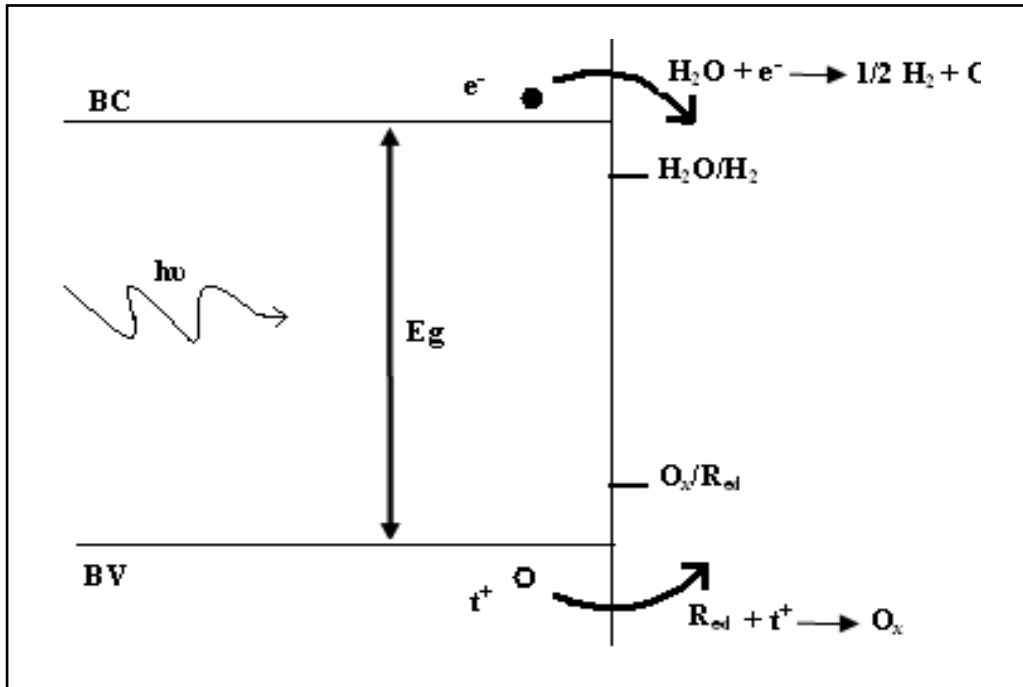


Figure I.11: Schéma représentatif de la réduction de l'eau par les électrons et l'oxydation de l'espèce réductrice par les trous.

I.B.4. INTERET DE LA JONCTION LIQUIDE/SEMI-CONDUCTEUR

La formation de la jonction électrolyte / semi-conductrice est spontanée et plus facile à réaliser que d'autres jonctions (métal/semi-conducteur, homo jonction, hétérojonction...). Bien qu'elle soit exposée aux phénomènes de corrosion, échange ionique et adsorption d'impureté qui peuvent l'altérer et affecter la durée de vie du dispositif, des modifications de la surface sont possibles pour améliorer sa performance.

La jonction électrolyte/ semi-conducteur et le transfert de charge induit à travers la jonction est un aspect important des cellules photo électrochimiques (PEC). Ces dernières se composent de deux catégories:

* PEC avec une énergie d'échange nulle dans l'électrolyte: cellules photovoltaïque électrochimique. Dans ce cas un seul couple rédox est présent dans la solution et les réactions d'oxydation et de réduction au niveau de l'anode et la cathode sont inverses. Le résultat est la circulation de charges produisant un photovoltage et un photo courant; c'est la cellule solaire à jonction liquide. Aucun échange chimique ne se produit dans l'électrolyte. Des rendements supérieurs à 12% sont déjà atteints [73].

* PEC avec une énergie d'échange non nulle dans l'électrolyte: cellule photo électrosynthétique. Il y'a présence de deux couples rédox dans l'électrolyte et un échange chimique se produit sous illumination. Ces cellules servent à déposer des matériaux par photo électrochimie [77-78].

Conclusion

Cette étude bibliographique sur les propriétés des chalcopyrites (structure cristalline, structure de bandes et propriétés électriques) ainsi que les propriétés de la jonction liquide/semi-conducteur nous a permis de faire ressortir les points essentiels qui seront plus particulièrement étudiés lors de la caractérisation et l'interprétation des résultats de l'étude électrique et photo électrochimique.

**CHAPITRE II:
TECHNIQUES
EXPERIMENTALES**

INTRODUCTION

Beaucoup d'efforts sont déployés pour la préparation du CuInSe_2 en couche mince pour des applications photovoltaïques en raison des avantages économiques sur le matériau massif [1-3]. Cependant, la synthèse de ce matériau sous sa forme massive connaît, ces dernières années un regain d'intérêt [4-7]. En effet; le besoin de compréhension plus complète des propriétés fondamentales fait que le matériau massif est plus approprié pour ces études que les couches minces. De plus, la qualité du matériau massif est un aspect important pour la conception de certains dispositifs électroniques.

Depuis la première synthèse effectuée par Haln [8], des améliorations significatives ont été apportées dans le domaine de la croissance de ce matériau massif d'un point de vue uniformité, reproductibilité, stabilité et contrôle d'impureté [9-11].

Ce chapitre passe en revue les techniques d'élaboration du CuInSe_2 et de ses alliages ainsi que les limitations rencontrés. Par la suite, les techniques de caractérisation sont exposées. Compte tenu de la renommée de certaines techniques, seulement, le principe et le montage expérimental sont rappelés. En revanche certaines techniques comme la photoluminescence et les techniques de mesures photoélectrochimiques sont présentées avec beaucoup de détails. Les conditions des mesures effectuées sur nos échantillons sont exposées pour chaque technique. Les résultats obtenus seront présentés et discutés dans le chapitre III.

II.A. METHODES D'ELABORATION DU CuInSe_2 ET DE SES ALLIAGES

II.A.1. REVUE DES METHODES D'ELABORATION DU CuInSe_2

La nature du matériau à élaborer conditionne pour une grande part la technique d'élaboration à utiliser. Certains matériaux peuvent être élaborés sous atmosphère ambiante alors que d'autres nécessitent une croissance sous vide ou dans une ampoule scellée. Ayant une température de fusion de 996°C , CuInSe_2 peut éventuellement être synthétisé par les techniques classiques de cristallogenèse en bain fondu.

La première méthode abordée est celle de Bridgman. Qu'elle soit horizontale ou verticale [12-14], cette méthode est la plus utilisée. Elle repose sur la technologie des hautes températures (jusqu'à 1400°C). Elle est adoptée pour les composés dont la phase fondue est toxique ou très réactive vis-à-vis de l'air ou présente une forte tension de vapeur;

la croissance est alors réalisée dans une ampoule scellée, ce qui constitue une difficulté supplémentaire. Le tube peut être en quartz, en silice ou en graphite, ayant une extrémité effilée et bien mise en forme pour permettre le développement d'un seul noyau de solidification. Il doit être inerte avec le mélange et de faible conductivité thermique pour éviter le transfert de chaleur. Le bain est refroidi par simple refroidissement du four quand l'échauffement est électrique ou par déplacement du creuset vers les zones froides (four à deux zones, Stockbarger) quand l'échauffement est par induction R.F.

La seconde méthode est celle de Czochralski [15]. Elle permet d'avoir des cristaux larges et sans dislocations en un temps relativement court, avec la possibilité de contrôler le diamètre du lingot obtenu. Elle consiste à faire fondre le matériau dans un creuset, un germe placé au bout d'une tige et animé d'un mouvement de rotation, est plongé dans le bain puis tiré lentement vers le haut. Le diamètre du lingot est modulé en agissant sur la température du bain et la vitesse de tirage. La rotation du germe permet la minimisation de la distribution asymétrique de la température dans le bain et le bon mixage de ce dernier. Ces trois paramètres influent sur l'uniformité et l'homogénéité du lingot.

La méthode dite THM (i.e. travelling heater method), utilisée par le l'équipe Miyake [16-18], consiste à faire fondre la charge dans un solvant généralement pris l'un des constituant de la charge, l'In dans le cas de CuInSe_2 , puis à faire translater cette solution d'un bout à un autre. Le déplacement de cette zone entraîne la mono cristallisation.

Enfin la dernière méthode est la fusion directe des constituants [11, 19-21]. Elle est simple et très adaptée pour la synthèse des matériaux destinés à être utilisés comme matière première pour la déposition des couches minces par évaporation flash ou par CSVT. Vu les moyens mis à notre disposition, cette méthode a été adoptée pour l'élaboration des lingots ternaires étudiés. Elle sera décrite lors de la présentation et discussions des résultats.

Récemment Haupt et Hess [22] puis Chichibu [23] rapportent une méthode différente utilisant l'iode comme agent transporteur. Cette méthode de transport de la vapeur chimique, s'effectue à des températures considérablement basses ($\sim 700^\circ\text{C}$) ce qui permet d'éviter la transition de phase chalcopryrite-sphalérite (à 810°C).

II.A.2. LIMITATIONS RENCONTREES LORS DE L'ELABORATION DU CuInSe_2

Durant l'élaboration par la cristallisation orientée, soit par Bridgman dans laquelle le four est fixe ou par Stockbarger dans laquelle l'ampoule est fixe, les difficultés suivantes ont été enregistrés:

- * Explosion du tube de synthèse et l'oxydation de la surface du lingot.
- * Adhérence du matériau synthétisé aux parois de l'ampoule.
- * Présence de trous et fissures dans le lingot.
- * Inhomogénéité du type de la conductivité et de la composition dans le lingot.

Pour la plupart, ces problèmes sont actuellement surmontés grâce aux efforts des chercheurs dont l'équipe de Chapnesse [13-14, 24-26] qui proposa des traitements spéciaux au tube de synthèse et aux matériaux de base, une élévation progressive de la température du four ainsi que l'agitation du bain pendant la croissance. Notons que le seul problème qui persiste est la présence de microfissures. Celles-ci sont dues à la différence entre les coefficients d'expansion du tube et du matériau [21].

II.B. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

Cette section décrit les méthodes de mesures utilisées pour la caractérisation des lingots élaborés. Nous commençons par rappeler succinctement le principe et le dispositif expérimental des techniques utilisées pour la caractérisation structurale, optique et électrique. Les méthodes électrochimiques sont présentées avec plus de détails. Ces techniques permettent non seulement d'étudier les propriétés de conduction des matériaux mais aussi de les caractériser d'un point de vue optoélectronique (structure de bande d'énergie).

II.B.1. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE, STRUCTURALE ET COMPOSITIONNELLE

La morphologie des lingots, la taille et la forme des cristallites ainsi que la présence des trous et des fissures sont observées par microscopie électronique à balayage (MEB). L'identification des composés élaborés est faite par la diffraction des rayons X (XRD), principal outil de caractérisation structurale. L'information sur l'uniformité de la composition en fonction de la profondeur est obtenue par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS)

alors que la composition est estimée par spectroscopie de dispersion d'énergie (EDX), spectrométrie rétro diffusion Rutherford (RBS) et quelques mesures par la Fluorescence des rayons X (XRF).

II.B.1.1. Observations morphologiques

La microscopie électronique à balayage (MEB) est utilisée pour l'étude morphologique des matériaux (solide, poudre...) sous fort grossissement. En plus de la bonne résolution fournie par ce dispositif (MEB), le MEB permet entre autre de fournir des informations intéressantes sur des phénomènes se produisant lors de l'interaction du faisceau électronique avec la matière.

Une représentation schématique du MEB est donnée sur la figure II.1. Le canon à électrons (cathode) émet, à l'aide d'un filament porté à haute température, un faisceau monocinétique d'électrons énergétiques (1 à 40 keV). Ce dernier passe à travers un système de lentilles électromagnétiques pour réduire son diamètre et le focaliser avant d'entrer en interaction avec l'échantillon à analyser. Les interactions produites sont détectées par un capteur couplé à un oscilloscope synchronisé. Suite à l'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon, les atomes présents dans le matériau sont excités. Le processus de désexcitation donne naissance à divers radiations (cathodoluminescence, électrons Auger, transmis, secondaires, rétrodiffusés, et rayons X). La figure II.2 résume les différents phénomènes d'interaction électron-matière. Parmi les radiations citées, nous considérons ici les trois dernières qui devront nous fournir des informations sur le matériau analysé.

Les électrons primaires ayant réagi élastiquement avec des noyaux d'atomes de l'échantillon, sont appelés électrons rétro diffusés. Ils fournissent, par contraste de phase, des informations sur la densité des phases présentes. Les électrons secondaires, produits par l'effet de répulsion des électrons primaires sur les électrons des couches électroniques des atomes ont une énergie inférieure à 50 eV. Ils sont détectés seulement s'ils ont été produits près de la surface de l'échantillon.

Les électrons secondaires et rétro diffusés sont à l'origine de la formation de l'image. Des cartographies par élément, très représentatives dans le cas d'échantillons hétérogènes, peuvent être obtenues en effectuant un balayage (acquisition point par point) sur une zone et en convertissant l'intensité des pics d'émission X en un gradient de couleur.

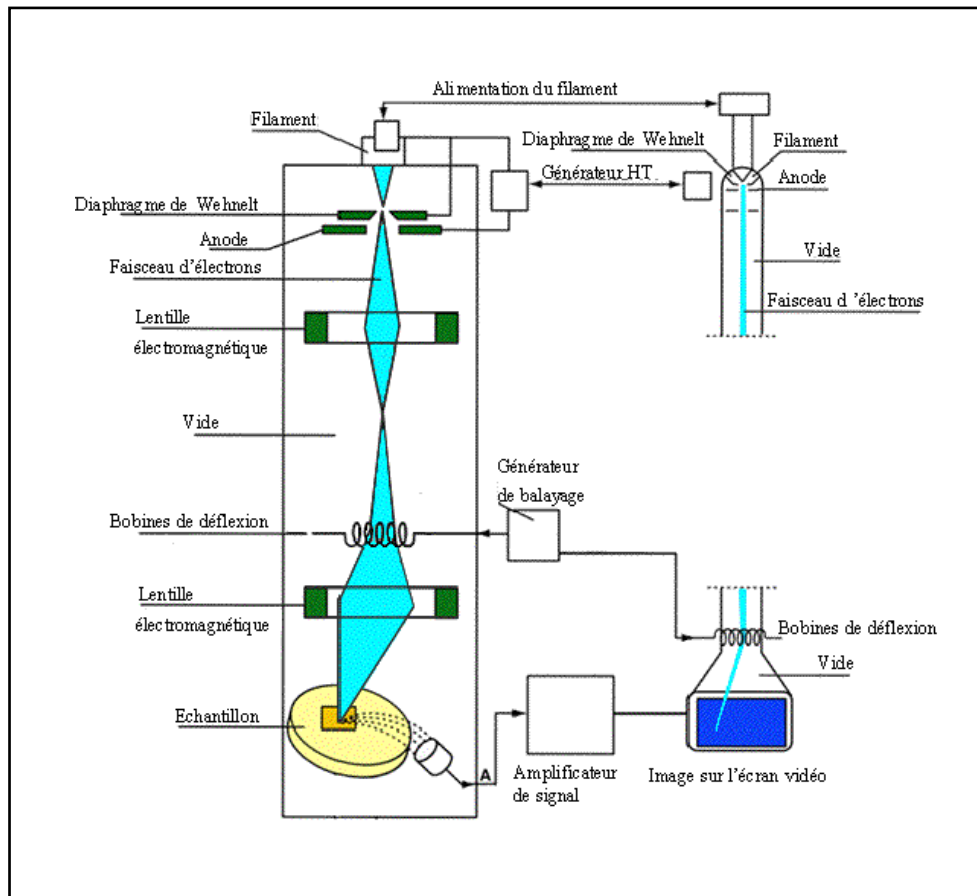


Figure II.1: représentation schématique du MEB

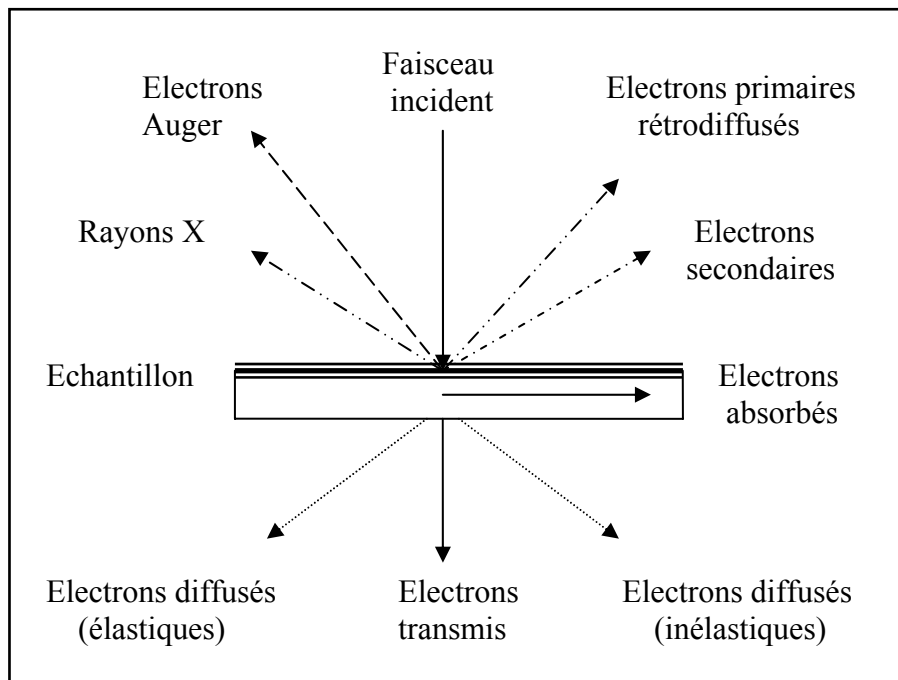


Figure II.2: Interaction électron-matière.

Ce genre d'analyse a été effectuée sur quelques échantillons de CuInSe_2 (voir résultats et discussion). Elle nous a permis de visualiser la répartition des trois éléments, de détecter et d'identifier une phase secondaire.

Les analyses par MEB ont été réalisées sur un Philips XL 30, couplé à un système d'analyse d'images de marque EDAX que nous décrirons ultérieurement. Les cartographies ont été obtenues avec une microsonde CAMECA SX 100 comprenant un spectromètre EDX. Le canon à électrons est un canon thermoélectrique constitué d'un filament de tungstène. Lors de nos analyses, le faisceau d'électrons est accéléré par une tension de 25kV et générant un courant de 30 mA au niveau de l'échantillon. Pendant l'analyse, la pression dans la chambre est de l'ordre de 10^{-3} Pa.

II.B.1.2. Diffraction des rayons X (XRD)

Un aspect important de l'analyse structurale est la diffraction de rayon X et l'information qu'elle donne particulièrement concernant la présence des phases secondaires dans les composés. Le principe de la diffraction des rayons X est simple. Lorsqu'un faisceau de rayons X frappe un cristal sous un angle θ , un pic est observé si la loi de Bragg est vérifiée (Fig.II.3). Cette loi relie la distance d entre les plans réticulaires parallèles, la longueur d'onde λ des rayons X et l'angle θ par:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad n = 1, 2, \dots \quad (\text{II.1})$$

où λ est la longueur d'onde de la source de rayons X ; n l'ordre de la diffraction ; θ l'angle de diffraction et d_{hkl} la distance interréticulaire entre les plans diffractants.

Un balayage en θ produit donc un ensemble de pics ou raies de diffraction. L'ensemble des raies constitue un spectre spécifique à chaque structure cristalline.

Les informations extraites de l'analyse de ces spectres permettent:

* l'identification de la poudre issue de la synthèse et l'estimation qualitative du taux de cristallinité et les défauts d'empilement par la forme et l'intensité des pics. En effet; pour une structure cristalline parfaite (cas d'un monocristal), les pics sont nombreux, fins et nets. Par contre si la structure est peu cristalline, les pics sont trop larges.

* La détermination de la structure par indexation des pics et des paramètres de maille par affinement de la structure.

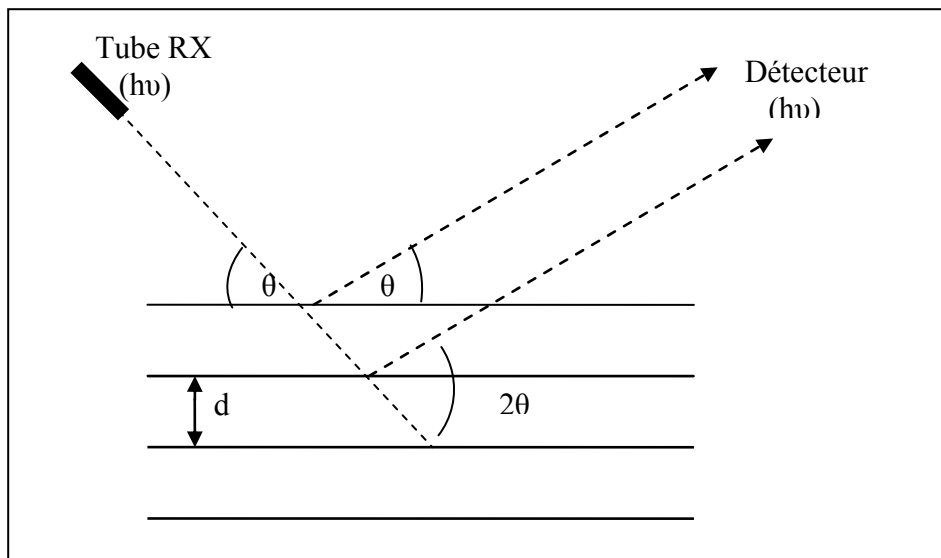


Figure II.3: Principe de la diffraction des rayons X

* La déduction de la présence de phases secondaires et leur teneur dans le matériau par la position des pics. En effet; dans un diagramme de poudre d'un mélange de plusieurs substances cristallines, les intensités relatives des spectres superposés sont en théorie proportionnelles aux concentrations des constituants dans le mélange.

* L'orientation des cristallites par la présence ou l'absence de réflexions:

* La détermination de la taille des cristallites par la mesure de la largeur des pics à mi-hauteur. La taille moyenne des cristallites (D_{hkl}) peut être calculée par l'utilisation de la relation de Scherrer [27] donnée par :

$$D_{hkl} = K \lambda / \beta \cos(\theta) \quad (\text{II.2})$$

où β est la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense (exprimée en rad), $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ et K une constante égale à 0.9.

La surface spécifique (surface par unité de masse) des grains S_{sp} , assimilées à des sphères de diamètre d, est calculée en utilisant la densité expérimentale à partir de l'expression [28]:

$$S_{sp} = 6 / d \cdot \rho_{exp} \quad (\text{II.3})$$

Dans le cas du système tétragonal auquel appartiennent les matériaux étudiés dans ce travail, les paramètres de maille sont déterminés à partir des données de diffraction, en utilisant les relations suivantes [29]:

$$d = \frac{a \cdot c}{\sqrt{c^2 (h^2 + k^2) + a^2 l^2}} \quad (\text{II.4})$$

où h, k l sont les indices de Miller, et a et c sont les paramètres du réseau.

La diffraction des rayons X est effectuée en utilisant un diffractomètre de poudre automatique Siemens modèle D5000 Bruker opérant en géométrie focalisante Bragg Brentano ($\theta / 2 \theta$). Il est équipé d'une anticathode de cuivre (Cu K λ ; $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur arrière. Le produit très finement broyé, est placé dans un porte échantillon assez profond (2 mm) afin d'absorber la totalité du rayonnement incident. Un compteur à scintillation assure l'enregistrement. L'acquisition standard permet un balayage continu de 2 à 80° par pas de 0,05° en unité 2 θ pour des durées d'acquisition de 5 secondes par pas.

Les diffractogrammes issus de l'expérience sont exploités pour l'identification de la phase principale et d'éventuelles phases secondaires au moyen des fiches JCPDS (Comité mixte des normes de diffraction des poudres) contenant les données de référence des matériaux considérés.

II.B.1.3. Mesures de la composition chimique

La composition chimique des couches minces étudiées dans ce travail est déterminée par plusieurs techniques :

*** Spectroscopie de dispersion d'énergie (EDX)**

Cette technique repose sur la mesure de l'intensité relative du rayonnement X émis par les atomes de l'échantillon suite à leur ionisation par un faisceau d'électrons énergétique (10 et 30kV). La profondeur de pénétration des électrons dans l'échantillon dépend de la tension d'accélération.

Le faisceau d'électrons est produit par un microscope électronique à balayage (MEB). Lorsqu'un échantillon est soumis à un bombardement électronique, les électrons des couches profondes des atomes sont expulsés. Les trous ainsi formés sont comblés par des électrons des couches extérieures engendrant l'émission de photons X. L'énergie de ce photon X est caractéristique de l'atome dont il est issu, ce qui permet de déterminer la composition élémentaire du matériau. La mesure de l'énergie (EDS, Energy Dispersive Spectrometer), des différentes raies du spectre X émis par l'échantillon et de leur intensité relative permet de déterminer la composition chimique locale si l'ensemble des interactions entre les électrons, les rayons X et les atomes sont pris en compte.

Les mesures effectuées sur les ternaires CuInSe_2 et CuIn_3Se_5 ont été réalisées au CRNA, par microanalyse X avec une sonde de type KEVEX implantée sur le microscope électronique à balayage (MEB). La composition des quaternaires $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})_3\text{Se}_5$ a été déterminée à Montpellier II, en utilisant un appareillage de marque Cambridge type S360 LEICA.

Pour vérifier l'exactitude de nos mesures, nous avons donc fait appel à d'autres techniques : XRF et RBS.

*** Fluorescence des rayons X (XRF)**

La spectroscopie de fluorescence X (Fig.II.4) est basée sur l'interaction d'un rayonnement primaire polychromatique, produit par un tube à rayons X avec les atomes constituant la matière. Les rayons X utilisés sont de longueurs d'onde comprises entre quelques dixièmes et quelques dizaines d'Angström. Comme ces longueurs d'onde sont de l'ordre de la taille d'un atome, les interactions avec les atomes sont relativement fortes. Elles se produisent avec les électrons fortement liés des atomes (couches profondes K, L, M...), et elles conduisent à l'expulsion de ces électrons (ionisation) par effet photoélectrique, ainsi qu'à la réorganisation interne des électrons, responsable de l'émission d'un rayonnement caractéristique des atomes étudiés, qui va permettre de les identifier (aspect qualitatif) : c'est le phénomène de fluorescence X. La mesure de l'intensité des raies caractéristiques va quant à elle permettre de déterminer la composition centésimale (aspect quantitatif).

Les mesures ont été effectuées au LMNC de l'université M'hamed Bougara, avec un spectromètre dispersif de longueur d'onde (SRS 3000, Bruker-AXS, Rhésus-anode, 60 kilovolts).

*** La spectrométrie rétro diffusion Rutherford (R.B.S.)**

Cette technique, désignée le plus souvent par RBS (pour Rutherford Backscattering Spectrometry), est une méthode d'analyse quantitative puissante et non destructive. Elle permet d'atteindre la composition d'un échantillon en surface et en profondeur (≈ 10 micromètres). Elle repose sur l'interaction entre un faisceau d'ions d'éléments légers (He^{2+}) accélérés et les atomes de l'échantillon bombardé. Ayant une énergie de l'ordre du MeV (0.1-3 MeV), les ions He^{2+} sont susceptibles de pénétrer dans le nuage électronique des atomes rencontrés. Pour un angle de diffusion donné θ , choisi généralement dans la gamme $150-170^\circ$ par rapport à la direction du faisceau, les particules α rétro-diffusées détectées sont analysés selon leur énergie après interaction avec les éléments constituant le matériau cible. Cette énergie dépend de la masse des atomes diffusant et de leur position. En outre, l'intensité du signal est proportionnelle à leur nombre.

Le spectre obtenu avec une cible épaisse présente une forme particulière constituée de marches successives ayant un front à une énergie caractéristique de chaque élément

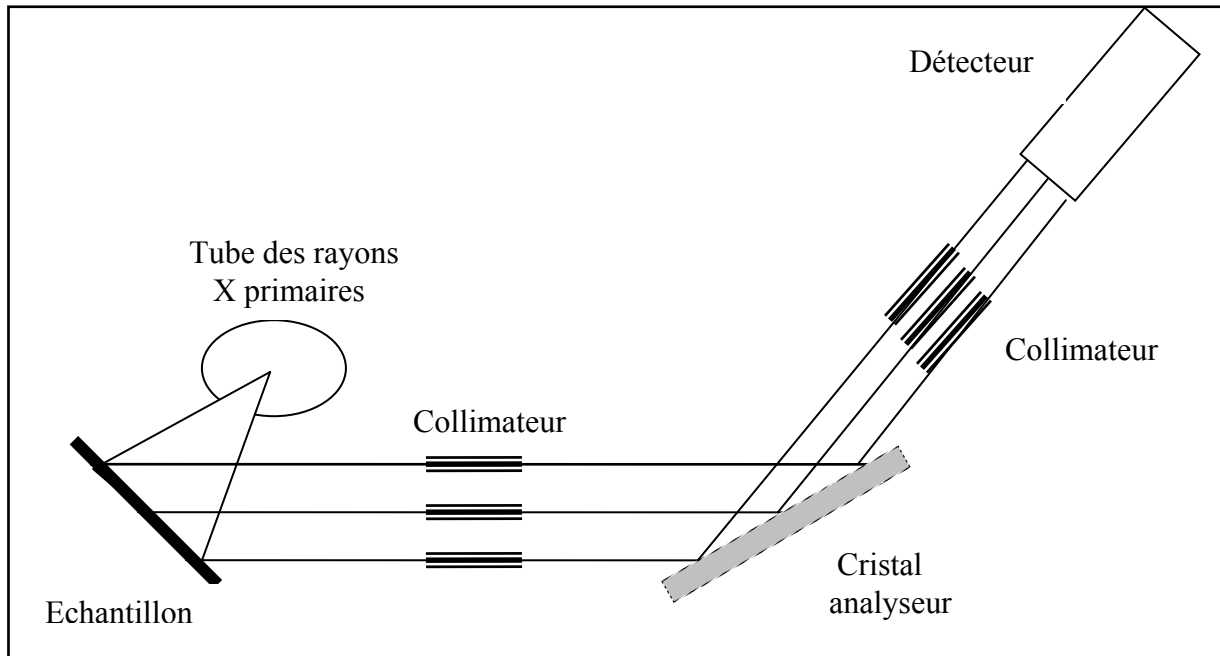


Figure II.4: Dispositif expérimental d'un spectromètre de Fluorescence des R.X (XRF).

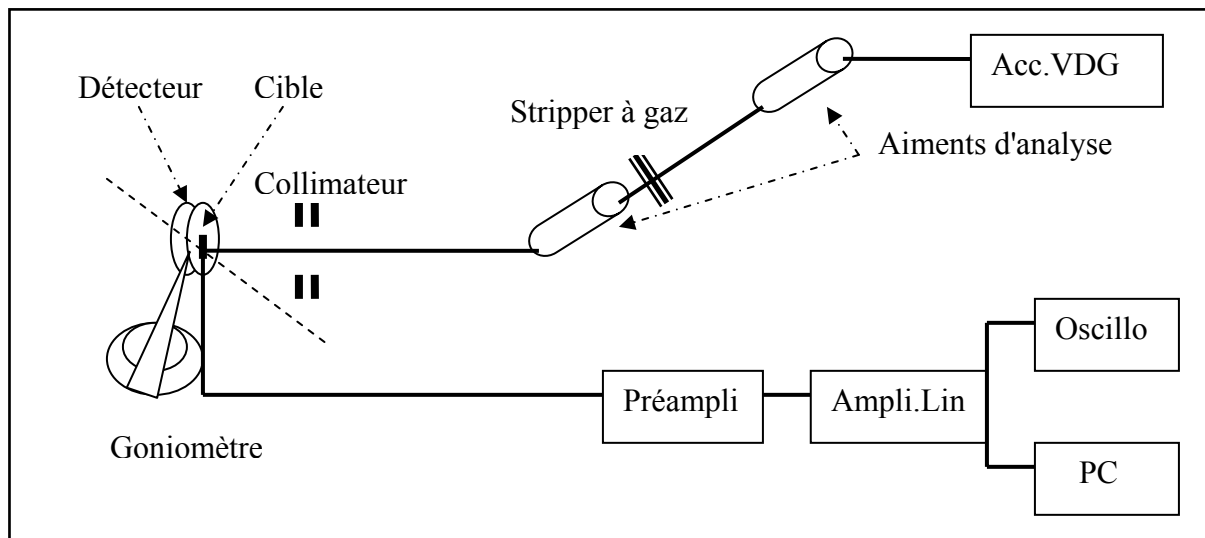


Figure II.5: Schéma simplifié du dispositif de mesure par spectrométrie rétro diffusion Rutherford (RBS).

constitutif et une hauteur en première approximation proportionnelle à la concentration atomique de l'élément. Un système RBS typique se compose d'un accélérateur et chambre de dispersion avec des manipulateurs témoin et des détecteurs de particules (Fig.II.5).

Toutes les mesures RBS présentées dans ce travail sont faites au CRNA utilisant un dispositif RBS d'accélérateur de particules linéaires, type Van De Graaff (VDG) 3.75 MeV. Le faisceau rétro diffusé fait un angle 160° . Le détecteur est une barrière Schottky (Au-Si).

*** La spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS)**

La spectrométrie de masse d'ions secondaires est une technique d'analyse chimique élémentaire de surface. C'est une technique destructive qui consiste à analyser les particules ionisées émises lorsque la surface d'un solide est bombardée par un faisceau d'ions primaires.

Les sources utilisées sont très puissantes, ce qui permet d'aller en profondeur dans la surface et d'avoir une très bonne résolution. Il est possible de savoir d'après la profondeur du cratère formé et d'après l'intensité du signal le nombre de particules en question présent à cet endroit.

La production des ions secondaires repose principalement sur les réactions chimiques entre le faisceau ionique primaire et les couches atomiques superficielles de l'échantillon. Les ions extraits sont guidés par des champs électrostatiques ou magnétiques et collectés dans un système de comptage (Fig. II.6). L'intensité ionique exprimée en coups par seconde est enregistrée en fonction du temps et de la profondeur. Pour pouvoir remonter aux concentrations des éléments, il est impératif de disposer de standards.

L'appareillage utilisé, disponible à l'unité de développement de la technologie du silicium (UDTS), est un CAMECA IMS-4F équipé de deux sources de faisceau primaires en O_2 et en Cs. Cette technique permet l'identification des éléments chimiques et leur profil de concentration en profondeur. La détermination de la composition n'a pu être effectuée, celle ci nécessite des standards non encore disponibles.

II.B.1.4. Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique est la première méthode physique qui fut utilisée pour la recherche et la détection des changements de phases au cours de l'évolution d'un système

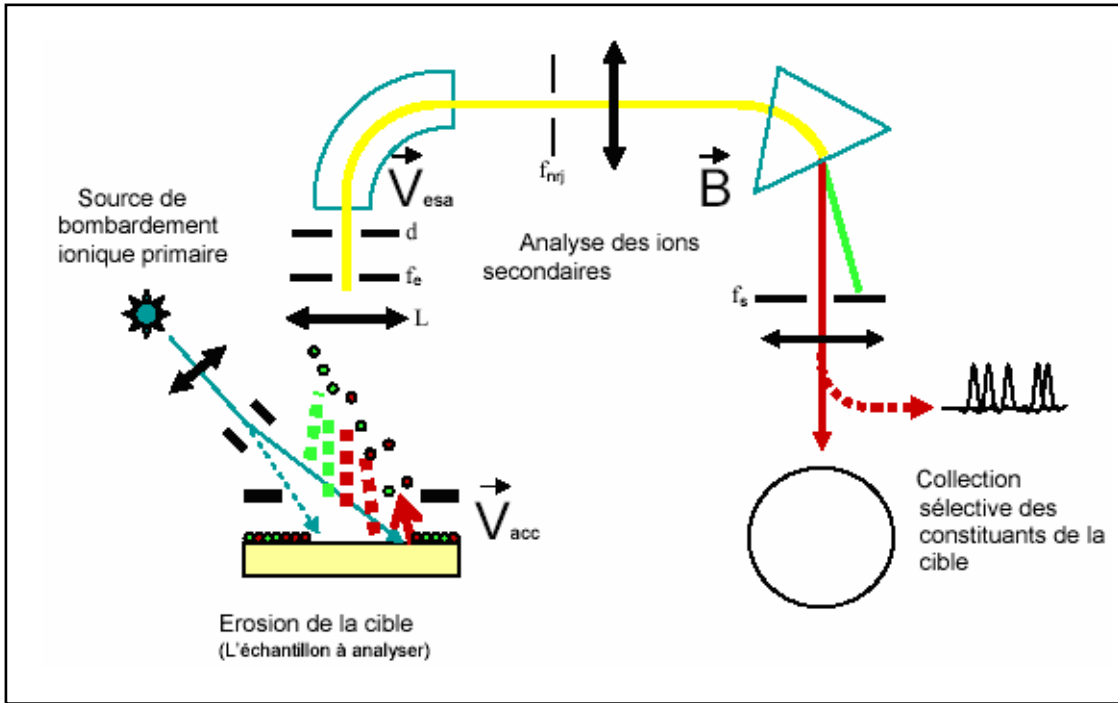


Figure II.6: Principe du SIMS.

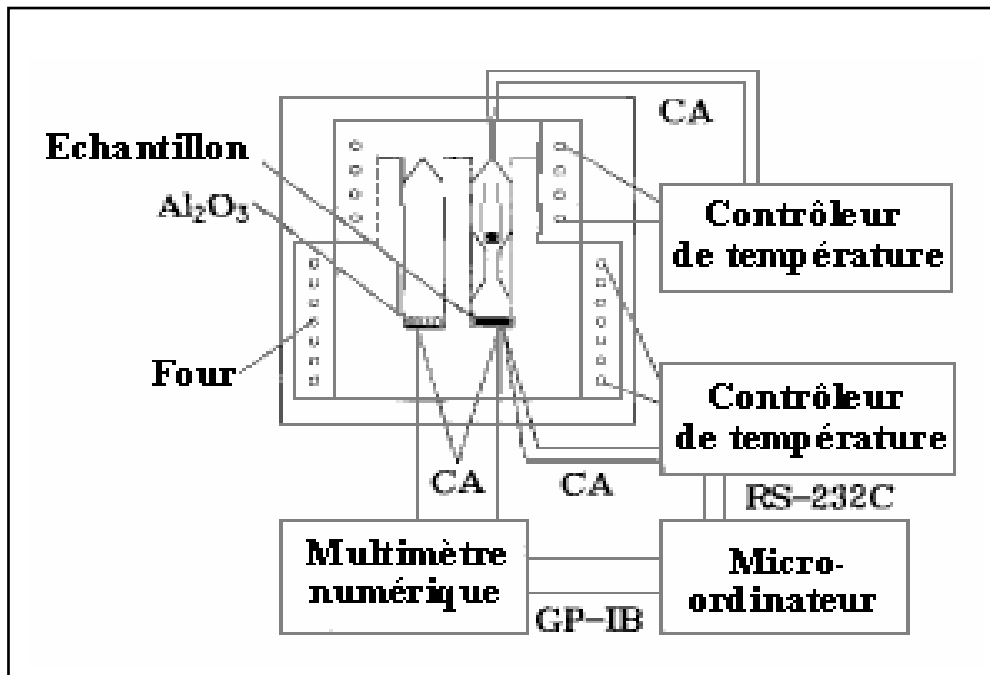


Figure II.7: Dispositif de l'analyse thermique différentielle (ATD).

chimique par variation de température. C'est une méthode calorimétrique mettant à profit les effets thermiques, positifs (émission) ou négatifs (absorption) selon les cas, qui accompagnent ces changements. Elle permet d'obtenir des informations précises sur les échanges de chaleur entre l'échantillon et son environnement. Les résultats sont obtenus par comparaison entre deux creusets, l'un contient l'échantillon à analyser et l'autre le témoin inerte.

L'intérêt de l'ATD pour l'étude des alliages porte sur les points essentiels suivants:

*La mise en évidence d'éventuelles transitions de phase impliquant un certain échange de chaleur minimal. Ce dernier est exothermique s'il s'agit d'une condensation et endothermique si c'est une fusion. La réversibilité thermodynamique des phénomènes peut être testée en effectuant les mesures en cycle.

*L'identification des phases cristallines mises en jeu après interprétation des phénomènes endothermiques ou exothermiques enregistrés (énergies mises en jeu) à des températures caractéristiques.

L'ATD dont le dispositif est représenté sur la figure II.7, consiste à suivre l'évolution de la différence de température (ΔT) entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte (i.e. dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié). Elle s'appuie sur la mesure de la chaleur libérée ou absorbée par la matière au cours des transformations physico-chimiques.

L'analyse de nos composés par cette technique est réalisée par un système Mettler TA3000 sur une gamme de températures de 20 à 2000°C disponible au Centre de Recherche Nucléaire de Draria. La masse initiale de l'échantillon est de 30 à 50 mg sous balayage d'azote. La vitesse de montée en température est de 10°C/minute. La différence instantanée des températures entre l'échantillon étudié et l'étalon de référence (Al_2O_3) est enregistrée.

II.B.2. MESURES OPTIQUES

La caractérisation des propriétés optiques des massifs absorbeurs requiert souvent des techniques de mesure spécifiques. La forte absorption est à l'origine de cette difficulté. La mesure du spectre d'absorption par la méthode traditionnelle transmission- réflexion exige des échantillons d'épaisseurs de quelques nm. Vu, les moyens modestes avec lesquels nous préparons nos échantillons, il nous a été impossible d'arriver à ces épaisseurs. Nous avons fait appel à deux techniques non destructives, notamment

la réflexion diffuse pour déterminer le seuil d'absorption du CuInSe_2 et du CuIn_3Se_5 et la photoluminescence (PL), méthode destinée essentiellement à l'étude de défauts, pour estimer le gap optique des quaternaires $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})_3\text{Se}_5$. Cependant, pour des limitations du dispositif expérimental, la PL n'a pas pu être utilisée pour caractériser les défauts dans CuInSe_2 .

II.B.2.1. Mesure de la réflexion diffuse

Les mesures de la réflexion diffuse donnent des informations sur l'énergie de bande interdite et le coefficient d'absorption qui sont des grandeurs essentiellement liées à la structure de bande du matériau et par conséquent à ses propriétés intrinsèques.

Les données de réflexion diffuse sont converties en absorptivité par la fonction de Kubelka-Munk [30]:

$$\frac{k}{s} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 R_\infty} = \alpha \quad (\text{II.5})$$

où $R_\infty = (I/I_0)$ diffuse, la réflectivité diffuse d'une couche de poudre infiniment épaisse (≈ 2 mm), k absorptivité en cm^{-1} , et s le facteur de dispersion en grande partie indépendant de la longueur d'onde lorsque les dimensions sont très grandes devant les longueurs d'onde de la lumière utilisée.

Une supposition de base en spectroscopie de réflexion diffuse est que la lumière est transmise à travers les particules en poudre plusieurs fois, combinées avec des réflexions multiples pendant le déplacement de la lumière d'un grain à un autre. Quand la poudre est fortement absorbante, la réflectivité de la surface des grains devient non négligeable. Pour cette raison, les mesures réflexion diffuse des matériaux d'absorption présentent un léger recourbement sur certains spectres près du dessus de la limite d'absorption.

Le spectrophotomètre est constitué d'une source lumineuse formée de plusieurs lampes (une lampe au deutérium, une lampe de tungstène, une lampe au xénon respectivement pour les domaines 190 à 400 nm, 350 à 800 nm et UV et visible), d'un monochromateur, d'un échantillon de référence, d'un détecteur (photodiode) et d'un photomultiplicateur (Fig.II.8). Le faisceau issu de la source est envoyé vers un monochromateur puis vers un rupteur qui envoie le faisceau une fois vers la référence et une autre vers l'échantillon. Un système de miroir permet d'envoyer ces deux faisceaux vers le même capteur qui reçoit donc alternativement le faisceau de puissance de référence et celui transmis par l'échantillon. Le signal du capteur est

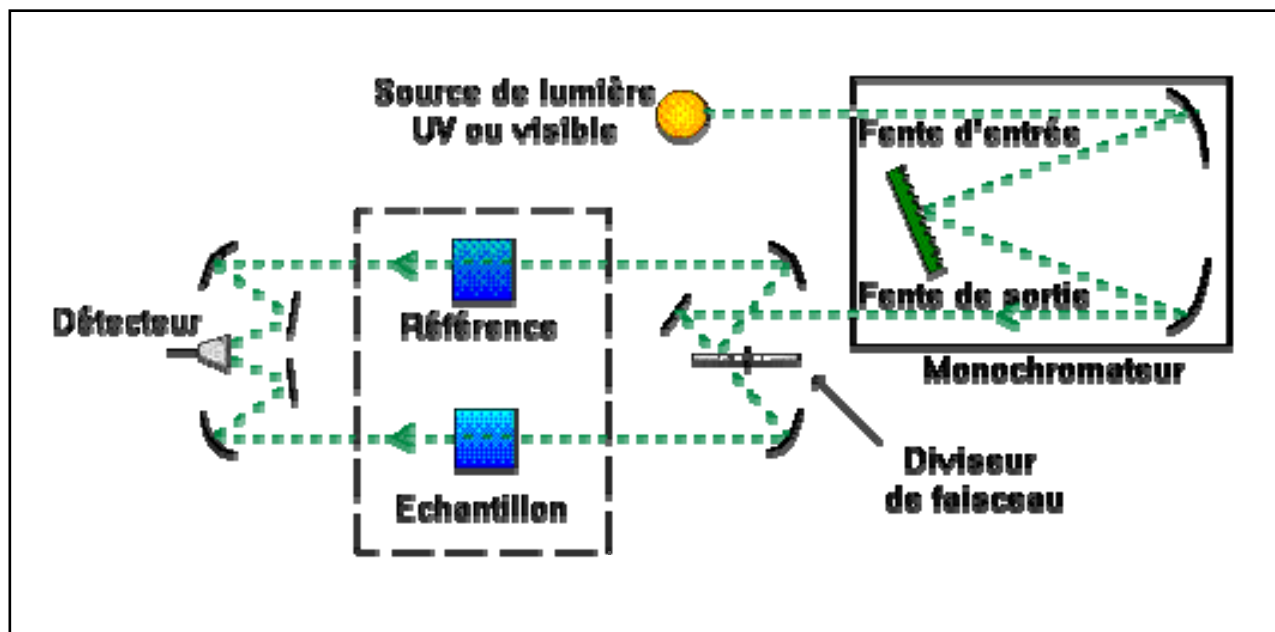


Figure II.8 : schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

alors traité par un microprocesseur qui permet d'afficher la transmittance, l'absorbance ou la réflectance.

Pour la réflexion diffuse, une sphère d'intégration fonctionnant dans la gamme de 250 nm à 2500 nm est indispensable. Elle permet en effet de prendre en compte la totalité de la lumière transmise (ou réfléchi) de façon spéculaire ou diffuse. Cet accessoire se place au niveau du compartiment échantillon ; Il est constitué de deux demi sphères jointes (115 mm de diamètre) recouvertes intérieurement d'une couche très réfléchissante. Les détecteurs sont positionnés à l'intérieure de la sphère.

Dans notre travail, les spectres de réflexion diffuse sont enregistrés à température ambiante avec un spectrophotomètre UV VIS PIR, Modèle CARY 500 DE VARIAN à double faisceaux qui permet d'explorer la gamme spectrale allant de 175 nm à 3300 nm, grâce à des lampes deutérium et halogène et doté d'une sphère d'intégration fonctionnant dans la gamme 250 nm à 2500 nm. Elle permet de prendre en compte la totalité de la lumière transmise ou réfléchi de façon spéculaire ou diffuse. Les deux sont souvent présentes lorsqu'on a à faire à des matériaux opaques comme c'est le cas de nos échantillons.

II.B.2.2. Mesure de photoluminescence

La photoluminescence (PL) est une technique de caractérisation optique [31]. Elle est très efficace pour la détermination des défauts natifs dans les semi-conducteurs (de concentration de porteurs de charges inférieure à 10^{15}cm^{-3}) mais ne peut quantifier la concentration exacte de ces défauts à cause de la compétition des processus radiatifs et non radiatifs existants.

Les mesures PL sont faites à la température de l'Hélium liquide. Ce choix est justifié par deux raisons:

* Les informations concernant les donneurs et les accepteurs, ne peuvent être obtenues que si les particules électriques sont gelées au niveau de ces centres. Une fois les électrons sont thermiquement libérés, c'ad à 300K dans un SC, les impuretés s'ionisent et on ne peut alors distinguer la nature de ces dernières.

* Pour réduire les vibrations du réseau qui sont à l'origine des transitions non radiatives, ce qui cause l'élargissement des raies sur le spectre. Ainsi, les niveaux excitoniques ne sont pas noyés.

Tous les semi-conducteurs peuvent produire des processus de recombinaisons radiatives particulièrement à basses T quand les électrons deviennent thermiquement stables c'ad occupent des niveaux fondamentaux. En plus ce sont les niveaux peu profonds (shallow levels) qui contribuent à la conduction électrique au voisinage de 300K.

Le type de recombinaison est défini par l'énergie et la forme des raies observées. Cette recombinaison peut être de deux types:

- * recombinaisons intrinsèques; bande à bande et excitons* libres.
- * recombinaisons extrinsèques dues aux impuretés et aux défauts.

La recombinaison bande à bande, observée à haute température permet d'obtenir le gap optique. Celle des excitons libres (interaction faible) ou de Wannier-Mott est observée à basse température (où la dissociation thermique de l'exciton est moins probable).

Elle est responsable de la luminescence située à haute énergie sur le spectre, très proche du gap [32], tel que:

$$E = h\nu = E_g - E_x \quad (\text{II.6})$$

avec E_x l'énergie de liaison de l'exciton libre.

L'exciton peut être lié s'il est en interaction avec une impureté. Celle-ci peut le piéger. Ainsi, en se recombinant, l'exciton lié donne naissance à des raies dont l'énergie, dépendant de l'impureté, est légèrement plus faible que celle de l'exciton libre.

La recombinaisons extrinsèques dues aux impuretés peut être entre bandes (BC ou BV) et niveaux impuretés ou entre niveaux impuretés c'ad entres donneurs et accepteurs.

Signalons que la PL montre ses limites dès qu'il s'agit des niveaux profonds (deep level), car ces derniers ne fournissent pas des transitions radiatives. Elle est donc particulièrement adaptée à la détection des impuretés de niveaux peu profonds (superficiels).

* C'est un état excité dans lequel la paire (e^- , t^+) sont liées à la manière de l'atome d'Hydrogène sous l'effet de l'attraction coulombienne.

Le principe de la technique repose sur l'excitation de l'échantillon à analyser, pris à une température déterminée, par un faisceau d'électrons ou d'autres particules chargées et la collection des photons émis suite à la recombinaison des porteurs créés. Ces photons sont sélectionnés suivant λ par un monochromateur et détectés par un détecteur en Ge refroidi à l'azote liquide.

La figure II.9 donne le schéma simplifié du banc de mesure de PL. La source d'excitation est en He-Ne de puissance 30 mV et de longueur d'onde 632.8 nm. Le diamètre du faisceau de 2 mm, est modulé par un obturateur (chopper) de fréquence négligeable. Le faisceau issu de la photo émission, tombe sur un réseau séparateur de 600 traits/mm. A la sortie du monochromateur, le signal est détecté à l'aide d'un photo détecteur placé dans un cryostat d'azote liquide. Après avoir traversé un convertisseur courant-tension (A/V) et un amplificateur, le signal qui a la même fréquence que le chopper est alors détecté. Les spectres obtenus donnent l'intensité en fonction de l'énergie.

Les spectres de PL sur les matériaux quaternaires ont été effectués à l'Université de Montpellier II à l'aide d'un laser d'Ar⁺ (514nm) pour l'excitation à des températures entre 4.2 K et 45 K. Le monochromateur est calibré avec la raie de 632.8 nm d'un laser de He-Ne et la détection utilise un détecteur en Germanium (Ge).

II.B.3. MESURES ELECTRIQUES

Les mesures "classiques" de conductivité et du pouvoir thermoélectrique (Seebeck) permettent d'avoir accès aux paramètres intrinsèques clés des semi-conducteurs tel que le type de porteurs de charges et la mobilité. Cependant, le fait que les matériaux synthétisés soient polycristallins entraîne des complications quant à l'interprétation des résultats expérimentaux.

Rappelons qu'un matériau polycristallin est constitué de cristallites séparées par des joints de grains. Ces derniers, créant un désordre cristallin, induisent des niveaux pièges dans la bande interdite. La capture des électrons au voisinage des joints de grains crée une région de déplétion dans le grain ce qui engendre une courbure de bande. Celle-ci constitue une barrière de potentiel de hauteur Φ_B et d'épaisseur x_B . Les électrons peuvent franchir cette barrière par émission thermoïonique ou par effet Tunnel. Si le semi-conducteur n'est soumis à aucune

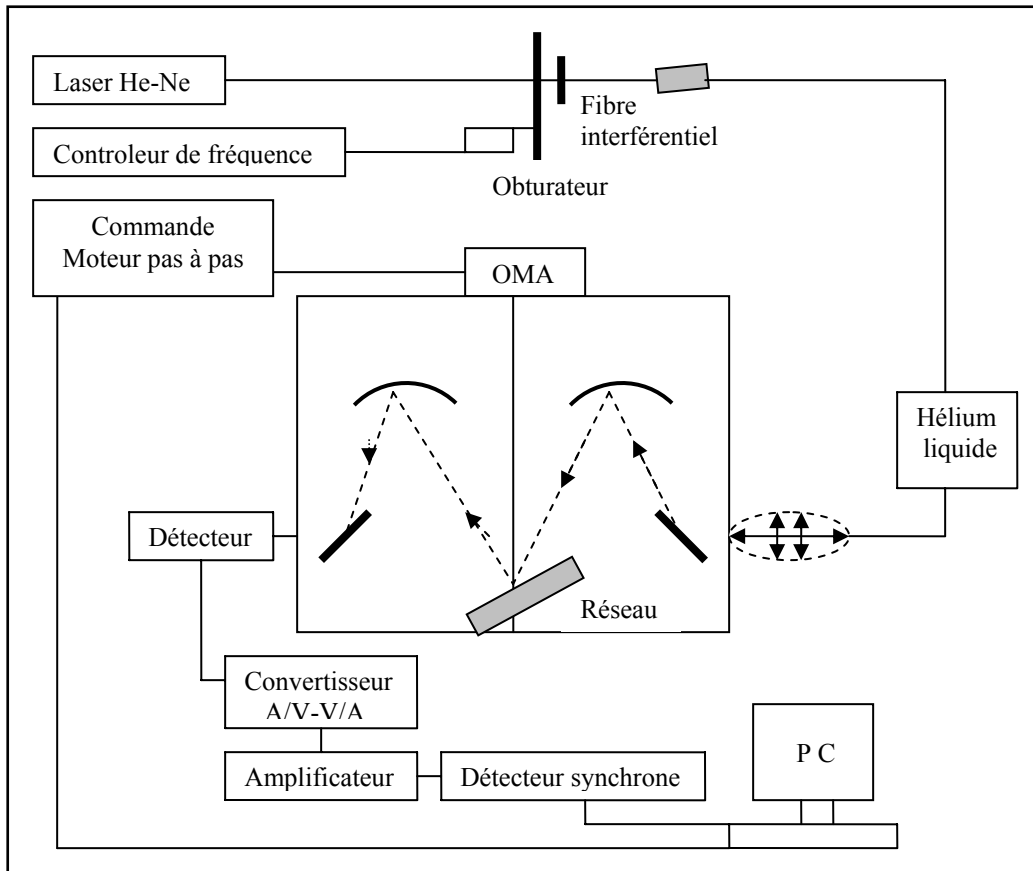


Fig.II.9 Banc de mesure de photoluminescence

excitation extérieure, la barrière est la même de part et d'autre du grain et les électrons peuvent passer dans les deux sens ainsi, le courant résultant est nul (Fig.II.10.a).

*** Cas de l'application d'une tension extérieur.**

Si une tension est appliquée, la barrière augmente d'un coté ce qui favorise le passage d'électrons dans un seul sens (Fig.II.10.b). Le courant résultant s'écrit alors :

$$J = q N v_{th} \exp(-q\Phi_B/k_B T) [\exp(qV_B/k_B T) - 1] \quad (II.7)$$

avec v_{th} , la vitesse thermique des électrons et V_B la chute de tension à travers la barrière.

A partir de là, le modèle théorique de la résistivité a été établi en la ramenant à celle des barrières [30]. La résistivité, dépendant de Φ_B et de la taille des cristallites, s'écrit :

$$\rho = \rho_0 \exp(q\Phi_B/k_B T) \quad (II.8)$$

La dépendance de la conductivité avec la température est caractérisée par l'énergie d'activation ΔE et suit la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E / k_B T) \quad (II.9)$$

***Cas de l'application d'un gradient de température.**

Alors que dans le cas de l'application d'une tension, l'effet des joints de grains a dominé, dans le cas d'un gradient de température tout se passe dans le grain. En effet, sous l'effet d'un gradient de T , les électrons diffusent de la région chaude vers la région froide (Fig.II.10.c). Les électrons n'ayant pas l'énergie suffisante pour traverser la barrière, vont s'accumuler dans le grain, à proximité du joint de grain laissant une charge positive de l'autre coté du grain. Cette nouvelle distribution de charge crée le champ Seebeck, indépendant des électrons énergétiques qui franchissent la barrière et des joints de grains.

II.B.3.1. Conductivité électrique

La conductivité électrique σ est obtenue par la mesure de son inverse soit la résistivité, au moyen d'un dispositif conçu au laboratoire. L'énergie d'activation est déduite de la pente de la courbe $\ln \sigma = f(10^3/T)$.

II.B.3.2. Pouvoir thermoélectrique (Seebeck)

Le pouvoir thermoélectrique est mesuré en fonction de T au moyen d'un dispositif aussi conçu au laboratoire. L'échantillon sous forme de pastille est serré entre deux blocs métalliques en cuivre disposés verticalement. L'une des faces est maintenue à la T_F au moyen d'une circulation d'eau froide, l'autre à T_c plus élevée et variable, grâce à une résistance électrique. Une différence de potentiel ΔV (effet Seebeck) est ainsi engendrée. Celle-ci est mesurée grâce à un millivoltmètre, le ΔT est mesuré au moyen d'un thermocouple de type K (Fig.II.11).

Le pouvoir thermoélectrique est donné par :

$$S = \Delta V / \Delta T \quad (\text{en } \mu\text{VK}^{-1}) \quad (\text{II.10})$$

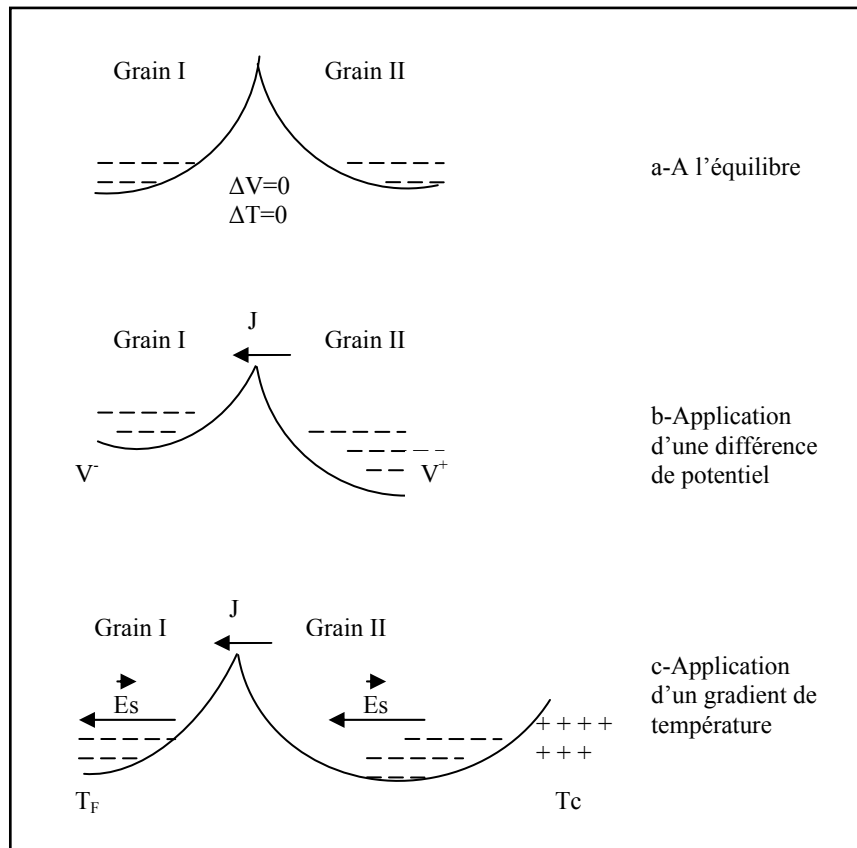


Figure II.10: Transport de charges dans le cas de l'application d'une différence de potentiel ΔV et d'un gradient de température ΔT .

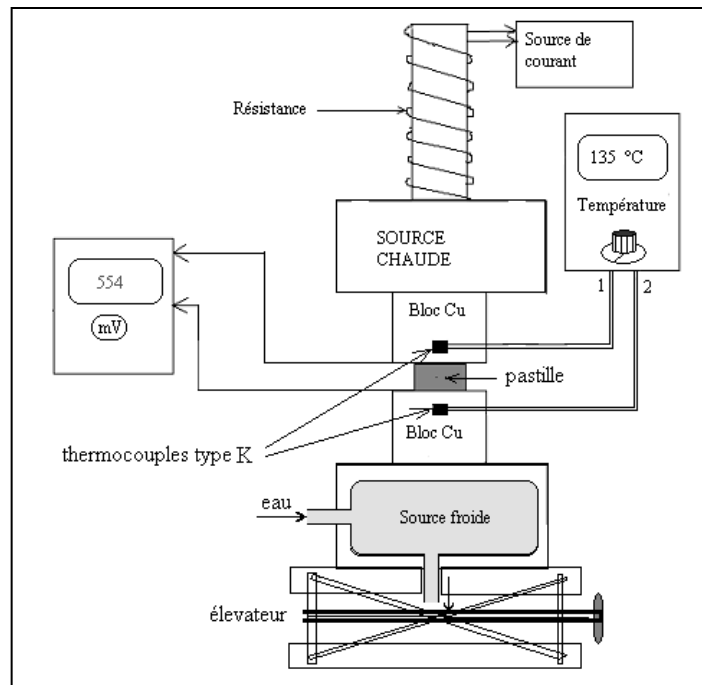


Figure II.11: Représentation schématique du dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique.

II.B.4. CARACTERISATION DE LA JONCTION SEMI-CONDUCTEUR/ ELECTROLYTE:

Introduction

L'étude des interfaces entre solide et liquide d'un point de vue statique et dynamique est un domaine large. De nombreux processus physico-chimiques se produisent au niveau de l'interface entre deux milieux différents. La géométrie complexe des interfaces peut sérieusement influencer les propriétés physiques du système. La Photoélectrochimie fournit un outil d'étude efficace de ces interfaces. Lancée dans les années 50 avec des études de chimie-physique, elle est rapidement devenue un champ d'étude intéressant. Son utilisation a permis de développer la physique de la jonction semi-conducteur/électrolyte et d'orienter les efforts actuels sur les traitements des semi-conducteurs et la technologie de la conversion de l'énergie [33].

II.B.4.1. Stabilité chimique

Des tests de stabilité de longue durée ont été effectués dans des milieux de pH différents comme KCl (pH~6), HCl (pH~3) et KOH. Le taux de corrosion dans un milieu donné est déterminé par dosage iodométrique, à partir du Cu dissous pendant une durée déterminée.

II.B.4.2. Voltamétrie cyclique

Cette technique est très fiable et suffisamment sensible pour répondre aux besoins de l'analyse des matériaux. Cette méthode s'appuie sur la mesure de la densité de courant entre l'électrode de travail (échantillon) et la contre électrode en fonction du potentiel imposé à l'électrode de travail. L'interprétation de la courbe intensité/potentiel (J-V) permet à la fois l'identification du type de conductivité et de dresser le diagramme énergétique du matériau. Pour cela, une valeur caractéristique du potentiel doit être déterminée, c'est le potentiel de la bande plate (V_{bp}) qui correspond à la manifestation du photo courant J_{ph}^{\dagger} .

[†] J_{ph} est la différence entre les densités de courant sous illumination et dans le noir.

*** Détermination du potentiel de bande plate V_{bp}**

Le potentiel V_{bp} , caractéristique du matériau peut être déterminé à partir des courbes $J(V)$ de deux manière.

Dans la première, V_{bp} correspond au potentiel où les courbes (J-V) sous illumination et dans l'obscurité commencent à se séparer. La deuxième se résume au tracé de la courbe J_{ph}^2 en fonction de V appliqué. Sachant que J_{ph} est proportionnel au flux lumineux utilisé, il est relié au potentiel par la relation suivante :

$$J_{ph}^2 = Cst (V - V_{bp}) \quad (II.11)$$

*** Cellule de mesure**

Les mesures de Photoélectrochimie ont été effectuées dans une cellule à trois électrodes (Fig. II.12). L'électrode de travail est placée à quelques cm d'une électrode auxiliaire ou contre électrode. Celle ci en platine, sa résistance surfacique est faible grâce à la bonne conductivité du platine. Afin de contrôler le potentiel, on introduit une électrode de référence en calomel saturé : Hg_2Cl_2 . Cette électrode (SCE) ne conduit pas de courant, ce qui permet de l'utiliser exclusivement pour mesurer le potentiel sans perturber la distribution de ce dernier. Toutes les mesures sont donc rapportées à cette dernière électrode.

*** Préparation de l'électrode de mesure**

L'électrode de travail, formée par le semi-conducteur à étudier est préparée en réalisant un contact ohmique à l'aide de la laque d'argent et un fil de cuivre soudé, l'ensemble est isolé par la résine époxy dans un tube en verre de sorte que seule une surface ($\sim 0.2 \text{ cm}^2$) soit en contact avec l'électrolyte.

*** Conditions expérimentales utilisées**

Le dispositif de mesure est un potentiostat VoltaLab 201 Radiometer. Un balayage de potentiel de 10 mV/s est utilisé. Les mesures sont effectuées à température ambiante sous barbotage continue d'azote. NaOH (ou KOH) et KCl (0.5M) sont employés en tant qu'électrolytes de support pour maintenir une conductivité élevée. Le choix de l'électrolyte est d'une grande importance puisque l'exactitude des mesures dépend énormément de ce dernier. Yamada [34], lors d'une étude sur les couches minces a démontré que les solutions KCl et NaOH forment un bon contact ohmique avec $CuInSe_2$ et par conséquent, la contribution parasite de l'électrolyte (surtout dans les mesures de capacitance) est négligeable.

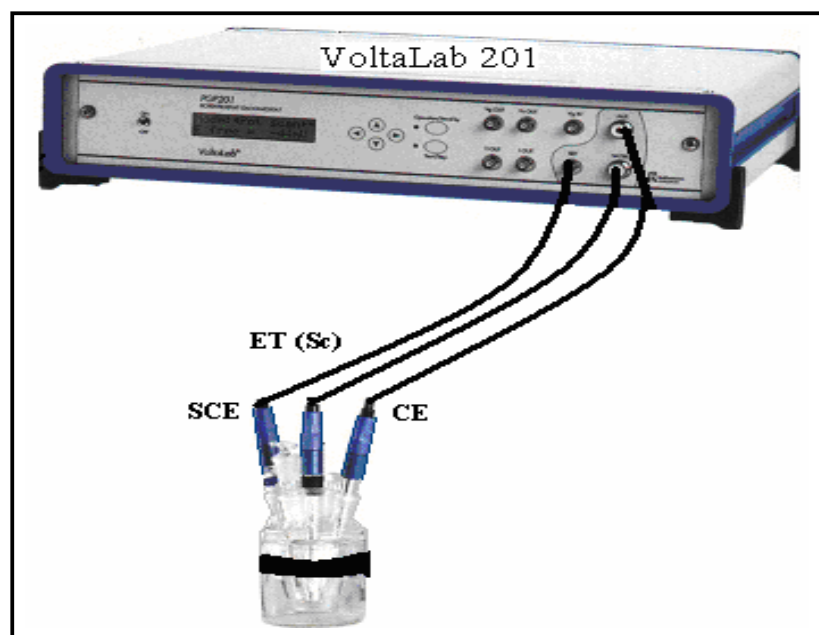


Figure II.12: Cellule de mesure de photo électrochimie (électrode de travail ET, contre électrode CE et électrode de référence au calomel saturé SCE).

II.B.4.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

Beaucoup d'informations peuvent être obtenues à partir des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Ces informations sont utiles pour corrélérer les propriétés électriques et physico-chimiques (microstructure, composition, dopant et/ou distribution de défaut, etc). Elle consiste à appliquer, entre l'électrode de travail et la contre électrode, placées dans un électrolyte, une perturbation sinusoïdale ($E = E_0 \exp(j\omega t)$) d'amplitude constante et de pulsation ($\omega = 2\pi f$), autour d'une tension de polarisation et à analyser la réponse du système. Le signal de sortie est un courant alternatif ($J(\omega) = J_0 \exp(j(\omega t + \varphi))$) dont l'amplitude J_0 est proportionnelle à l'amplitude E_0 avec un coefficient Z^{-1} dépendant de la fréquence. La présence d'éléments capacitifs conduit à un déphasage du courant par rapport au potentiel (φ), qui peut être pris en compte à travers le coefficient Z appelé impédance complexe. La relation qui relie l'amplitude du courant à l'impédance complexe Z (ou à l'admittance $Y = Z^{-1}$) du système est donnée par la relation suivante:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{J(\omega)} = |Z| \exp(-j\varphi) \quad (\text{II.12})$$

où Z est le module et φ est le déphasage. E_0 est typiquement entre 10 et 50 mV.

Les valeurs, réelle (Z') et imaginaire (Z'') d'un tel circuit [35-37] sont données respectivement par:

$$Z'(\omega) = R_c + \frac{R_t}{1 + (\omega C_{dc} R_t)^2} \quad (\text{II.13})$$

$$Z''(\omega) = - \frac{\omega C_{dc} R_t^2}{1 + (\omega C_{dc} R_t)^2} \quad (\text{II.14})$$

L'impédance est décrite par son module, ses parties réelle et imaginaire et sa phase. Ces paramètres sont utilisés pour la représenter graphiquement selon le diagramme de Nyquist en impédance ou en admittance, la représentation de Bode, la représentation de Cole-Cole, etc. Ces méthodes graphiques permettent de tirer les éléments nécessaires pour modéliser le comportement de la jonction. Comme on s'intéresse à l'impédance de l'électrode de travail

(semi-conducteur à étudier), le choix d'une contre électrode de faible résistance est systématique pour diminuer sa contribution.

Nous présentons dans ce qui suit les principales représentations graphiques de l'impédance et les méthodes d'identification des paramètres.

***Représentation Nyquist**

Dans la représentation Nyquist en particulier la représentation de $-\text{Im}(Z)$ en fonction de $\text{Re}(Z)$, le diagramme d'impédance peut se décomposer en deux grandes parties selon l'intervalle de fréquences considéré. Le domaine hautes fréquences est généralement constitué d'un ou de deux arcs de cercle liés aux caractéristiques de l'électrode : propriété intrinsèque du matériau et présence d'éléments bloquants la conduction (pores, joints de grains, fissures, phase secondaire, etc.) alors que le cercle obtenu dans le domaine hautes fréquences est en relation avec les phénomènes électrochimiques (transfert de charge, adsorption, diffusion, couche oxyde etc.) qui se déroulent à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode. Pour plus de détails sur cette représentation, le lecteur est invité à consulter l'annexe II où un modèle de réponse d'une électrode réelle (mais sans diffusion) est détaillée.

*** Représentation Bode**

Le diagramme de Bode correspond au tracé du module Z en fonction de la fréquence. Ce diagramme, bien qu'il fournit les mêmes informations tirées de la représentation Nyquist, il permet entre autre de mieux visualiser les points d'inflexion du module de l'impédance, les variations de phases et les différentes constantes de temps des phénomènes mis en jeu. Cependant, nous nous limitons à donner une représentation simple d'un circuit RC parallèle schématisé par des droites qui se coupent à la vitesse angulaire $1/RC$. R_e est déterminée quand le palier horizontal est atteint.

L'idée de modéliser le comportement de l'impédance complexe du système, représentée dans le plan Nyquist (Fig.II.13) ou Bode (Fig.II.14) en fonction d'un schéma électrique, fait appel au modèle de Randles [38]. Il consiste à mettre en parallèle une capacité C_{dc} et une résistance R_t , l'ensemble est mis en série avec une résistance R_e . C_{dc} est la capacité de la double couche, R_t la résistance de transfert de charge et R_e la chute ohmique dans l'électrolyte entre l'électrode de référence et l'électrode de travail (Chapitre I).

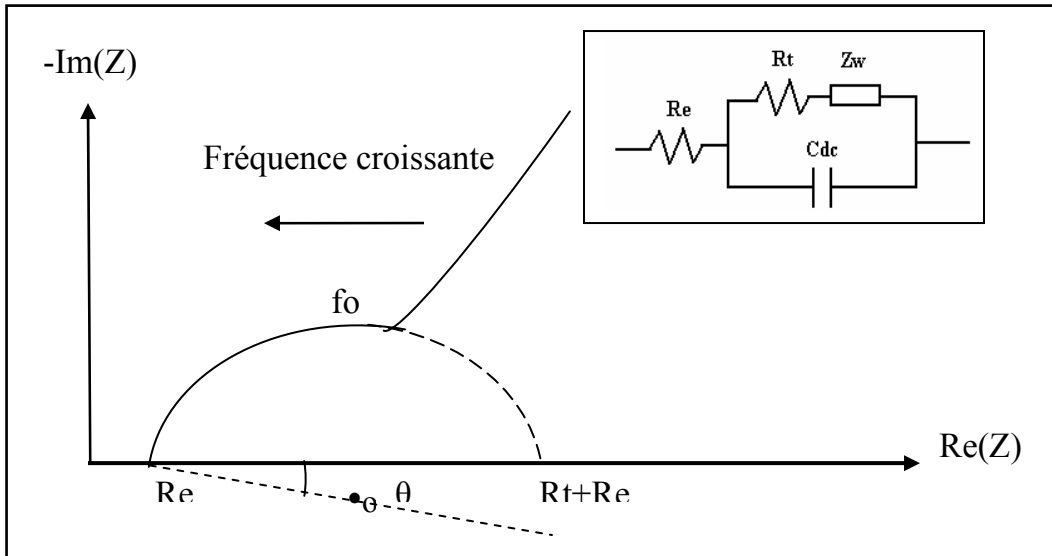


Figure II.13: Représentation d'un arc de cercle ne passant pas par l'origine dans la représentation Nyquist et le circuit équivalent.

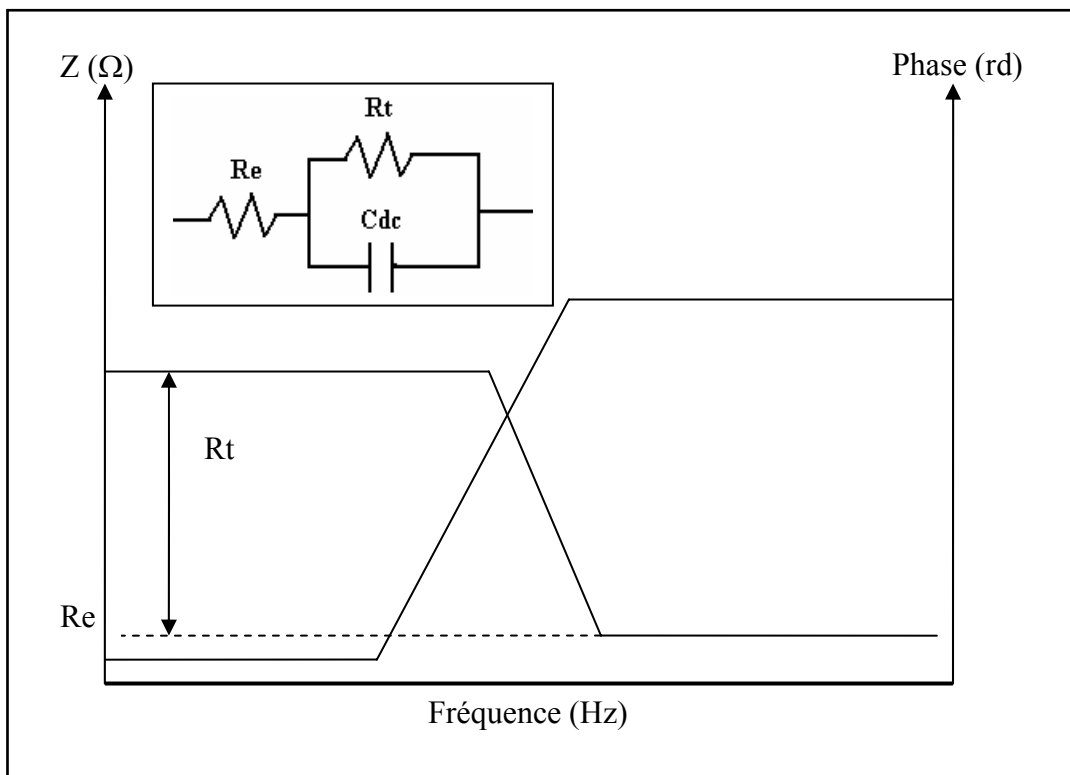


Figure II.14: Diagramme de Bode et circuit équivalent pour une électrode idéalisée (pas de diffusion).

La détermination des paramètres du circuit équivalent à partir de la représentation graphique Nyquist est expliquée dans l'Annexe II. Ces paramètres ont l'interprétation physique suivante :

* la résistance de transfert de charge R_t représente l'aptitude du système électrolyte/électrode au transfert d'électrons qui va dépendre de la quantité d'espèces complexes à la surface de l'électrode.

* La fréquence de relaxation f_0 est une valeur critique de la fréquence du signal de mesure alternatif. Elle est donnée par :

$$f_0 = \omega_0 / 2\pi$$

où ω_0 représente la pulsation de résonance.

* La capacité de double couche C_{dc} modélise l'effet de la chute de potentiel à proximité de l'électrode

Notons qu'à partir des deux paramètres précédents en l'occurrence R_t et f_0 , on peut déduire la capacité moyenne C_o associée à la relaxation considérée par la relation :

$$R_t C_o \omega_0 = 1 \quad (\text{II.15})$$

Cette capacité inter-faciale est liée à la répartition de charges de part et d'autre de l'interface.

La détermination de ce paramètre est nécessaire pour l'exploitation des diagrammes d'impédance. Il permet l'identification des phénomènes analysés.

De plus, connaissant la constante diélectrique (ϵ) du matériau, la capacité spécifique moyenne des grains de ce matériau peut être estimée par la relation suivante:

$$C_o = \epsilon \epsilon_0 S / l \quad (\text{II.16})$$

où ϵ_0 , S et l représentent respectivement la permittivité du vide ($8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$), la surface et l'épaisseur de la double couche.

* la résistance R_e modélise le phénomène de passage de courant entre l'électrode de travail et la contre électrode. Elle dépend de l'électrolyte et des contacts de l'électrode. De cette résistance, il est possible de calculer la conductivité de l'électrolyte par:

$$\sigma = l / (S.R_e) \quad (\text{II.17})$$

où l est l'épaisseur de l'échantillon et S la surface de l'échantillon.

* L'angle de décentrage θ traduit le comportement non idéal des composantes résistives et/ou capacitives de la relaxation considérée. Il est directement lié à l'hétérogénéité du matériau.

Il faut noter que le déphasage est du à un phénomène de dispersion de la fréquence. Ceci se traduit par un remplacement de la capacité par une impédance non purement imaginaire ce qui donne le modèle de Cole-Cole non exposé dans ce travail.

* Z_W est l'impédance de Warburg qui modélise la diffusion des ions dans la solution au voisinage de l'électrode.

II.B.4.4. Mesures de Capacité-Tension (traitement Mott-Shottky)

Quand une tension V à fréquence fixe et à amplitude variable est appliquée à la jonction semi-conducteur/électrolyte, la capacité varie en fonction de ce potentiel. La relation qui relie ces deux paramètres est donnée par la relation de Mott-Shottky:

$$1/C^2 = 2(Z_i \Delta V - kT/e)/\epsilon \epsilon_0 e N_i^2 \quad (\text{II.18})$$

avec $\Delta V = V - V_{bp}$, ϵ la constante diélectrique du matériau, e la charge de l'électron et $Z_i = \pm 1$, $+1$ pour une concentration d'ions donneur N_D et -1 pour les accepteurs N_A , autrement dit le tracé de la courbe de Mott-Shottky (C^{-2} en $f(V)$) doit montrer une variation linéaire dont la pente est négative pour des échantillons type p et positive pour le type n.

* Détermination de la densité des porteurs de charges

Une des propriétés importantes d'un matériau semi-conducteur est sa densité de porteur de charges. Les mesures de Capacité-Tension à fréquence fixe sont généralement très utilisées pour la détermination de la densité des porteurs de charges. La pente de la courbe C^{-2} en $f(V)$, utilisée pour déterminer la densité apparente des porteurs de charges est reliée à cette dernière par la relation suivante [38]:

$$N_i = \left[\frac{2}{e \epsilon \epsilon_0 d \left(\frac{1}{C} \right)^2 / dV} \right] \quad (\text{II.19})$$

N_i est la concentration d'accepteurs dans un matériau type p ou donneurs dans un matériau type n, e est la charge de l'électron.

*** Détermination du potentiel de la bande plate**

Les données de l'analyse (C-V) sont aussi employées pour évaluer le potentiel de bande plate à partir de l'intersection de la droite de C^{-2} en $f(V)$ avec l'axe des potentiel. Notons que V_{bp} est défini dans le régime de faible inversion qui encadre le point de fonctionnement.

*** Conditions expérimentales utilisées**

Pour les deux dernières méthodes d'analyse à savoir la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) et la mesure de Capacité-tension (Mott-Shottky), un seul montage est utilisé. Les mesures sont réalisées avec un impédancemètre (potentiostat VoltaLab50 Radiometer) dans un électrolyte basique (0.5 M) (NaOH ou KOH) sans éclairage.

La caractérisation SIE repose sur le balayage de fréquence (10^{-3} et 10^5 Hz) autour d'une tension de polarisation déterminée. L'impédance ne dépendant a priori pas de l'amplitude du signal E_0 , le choix de cette amplitude n'est pas critique. Dans la plupart des mesures effectuées, l'amplitude E_0 est prise égale au potentiel du circuit ouvert OCP (open circuit potential).

La technique (C-V) est effectuée à une fréquence fixe égale à 20 KHz.

Le dispositif expérimental de mesure (EIS) et (C-V) est composé d'un analyseur de réponse en fréquence, d'un potentiostat et d'un logiciel de traitement des données [39] (Fig.II.15).

II.B.4.5. Mesure du facteur de forme (FF):

Le facteur de forme (FF) conduit à la résistance R qu'il faut mettre en série pour avoir une puissance utile maximale à l'aide d'une cellule photo électrochimique. Les électrodes (ET) de $CuInSe_2$ ou $CuIn_3Se_5$ et de platine (CE) sont plongées dans une solution de S^{2-} et/ou $S_2O_3^{2-}$ de concentration 0.01M en milieu basique (KOH 0.5M). Le dispositif expérimental utilisé, représenté sur la figure II.16, est constitué d'un galvanomètre G , de résistances (AOIP), placées en série avec l'électrode de travail et d'un voltmètre V de grande impédance d'entrée, monté en parallèle.

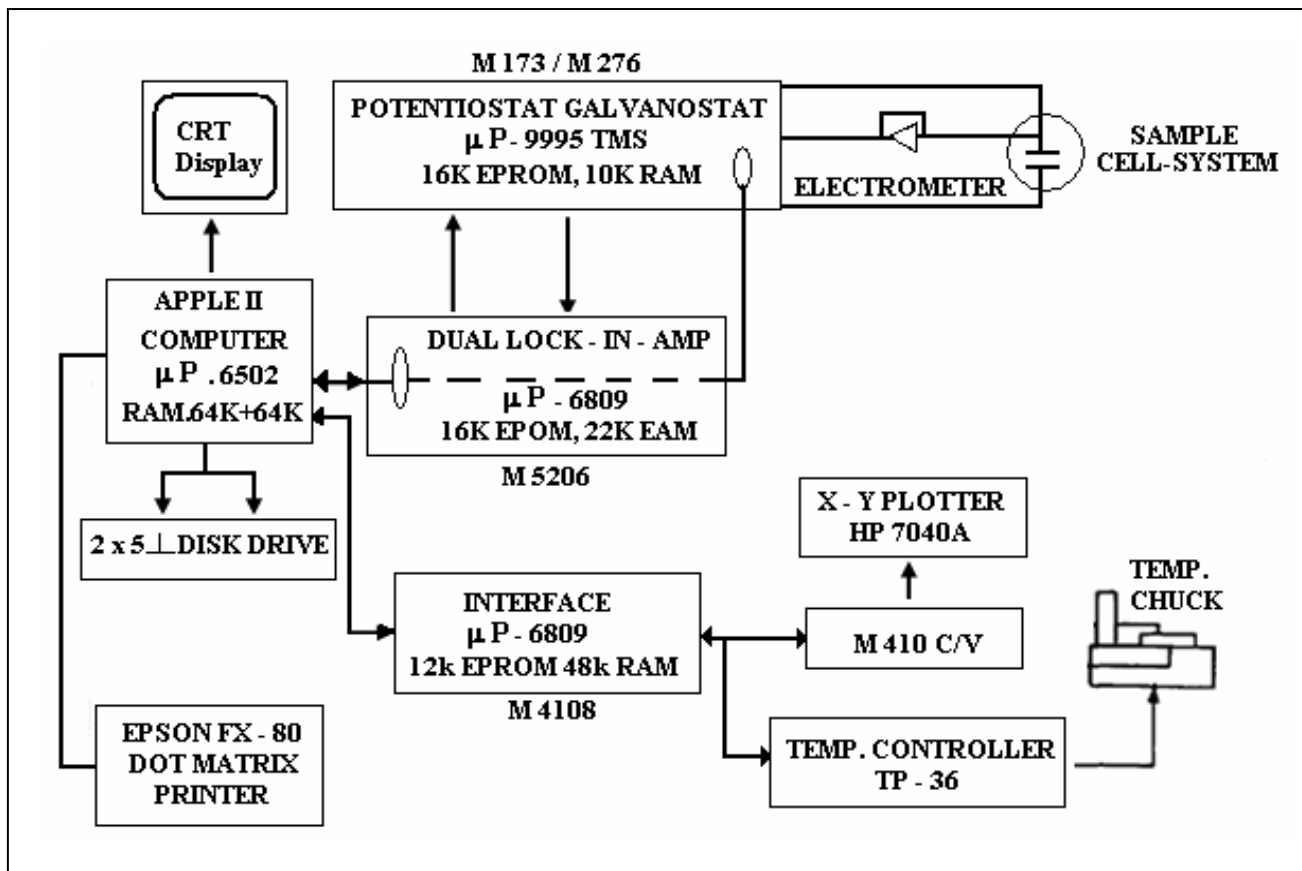


Figure II.15: Dispositif expérimental utilisé pour les mesures SIE et C-V.

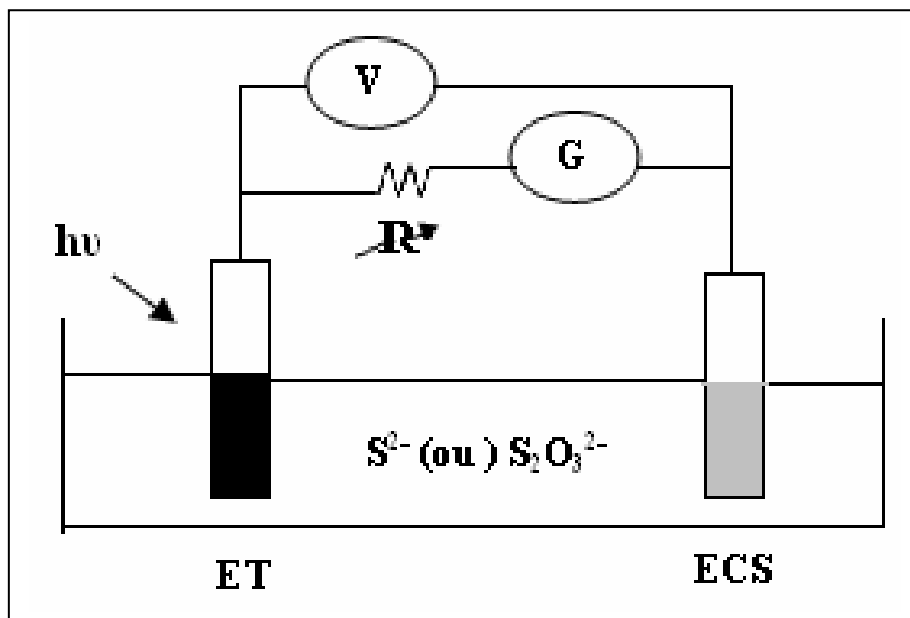


Figure II.16: Dispositif expérimental utilisé pour mesurer le facteur de forme du système Sc/électrolyte (cellule PEC).

CHAPITRE III :

RESULTATS ET

DISCUSSIONS

INTRODUCTION

Dans cette partie, nous présentons les principaux résultats obtenus. Certains de ces derniers sont confrontés à ceux disponibles dans la littérature (DRX, propriétés électriques et optiques), d'autres sont interprétés par analogies avec les résultats obtenus par d'autres chercheurs sur les couches minces ou sur d'autres matériaux de la même famille. Ces résultats sont principalement ceux de PL sur les composés quaternaires de type $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})_3\text{Se}_5$ et de la photo électrochimie sur CuInSe_2 et CuIn_3Se_5 massifs.

III.A. SYNTHÈSE DES COMPOSÉS PAR FUSION DIRECTE

Dans la plupart des travaux publiés, la synthèse de CuInSe_2 et de ses alliages est effectuée par la méthode Bridgman [1-2] ou par la réaction directe des éléments [3-4]. Cette synthèse à partir d'un bain stœchiométrique ou non stœchiométrique consiste à faire fondre les éléments de base dans un tube scellé. Son principal avantage est son adaptabilité à divers matériaux surtout ceux qui s'oxydent à l'air.

L'élaboration de ces matériaux par cette technique dépend fortement de nombreux paramètres, vitesse de chauffe et de refroidissement, nettoyage des tubes de synthèses.....

Dans ce travail, l'attention a été portée essentiellement sur la synthèse des lingots semi-conducteurs de CuInSe_2 , CuIn_3Se_5 et $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$. Les composés $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ sont des alliages du CuIn_3Se_5 obtenus par remplacement progressif de l'indium (In) par le gallium (Ga). Ces matériaux quaternaires ont été synthétisés dans le laboratoire de Mr C. Llinares à Montpellier II, par fusion directe des éléments dans un tube scellé sous vide secondaire. Ces synthèses ont été réalisées dans un four horizontal pouvant atteindre 1200°C . Le refroidissement est rapide au contact de l'air.

III.A.1. PRODUITS DE BASE

Les lingots de CuInSe_2 sont fabriqués à partir d'un mélange d'éléments de base : Cuivre, Sélénium et Indium de pureté 5N pour les deux premiers et 3N pour le dernier. Le sélénium est sous forme de petites billes grises, très difficiles à manipuler en plus de son extrême toxicité au contact de la peau. L'Indium est sous forme de bâtonnets de 5 mm de

diamètre, facilement maniable. Le cuivre quant à lui est sous forme de poudre. Ces éléments forment la charge initiale. Ils sont pesés dans des proportions stœchiométriques ou légèrement déviées par rapport à la stœchiométrie puis introduits dans le tube de synthèse.

III.A.2. TUBE DE SYNTHÈSE

Le tube de synthèse est en quartz, de forme cylindrique, arrondie à une extrémité. Avant d'introduire les matériaux de base, le tube subit un nettoyage avec HNO_3 : H.F : $\text{H}_2\text{O} = 3:2:5$ pendant quelques minutes pour enlever les impuretés inorganiques puis il est abondamment rincé à l'eau bidistillée et traité à l'acétone pour éliminer les impuretés organiques. Il est ensuite dégazé sous vide (10^{-3} Pa) à 100°C pendant quelques heures.

III.A.3. CONDITIONS DE SYNTHÈSE

Le tube scellé est introduit dans un four à moufle de type Nabertherm de $T_{\text{max}} = 1200^\circ\text{C}$ programmable. La synthèse est effectuée en maintenant le tube incliné, de manière à minimiser à la fois la surface libre et celle qui est en contact avec les parois du tube.

Le choix du programme de température adéquat permet de résoudre nombre de problèmes rencontrés lors de l'élaboration. Les vitesses de chauffe et de refroidissement jouent un rôle crucial sur la qualité des lingots obtenus et donc sur les propriétés de ces matériaux. En effet; des expériences préliminaires ont montré que l'utilisation d'une vitesse de chauffe élevée provoque souvent l'explosion du tube de synthèse. En revanche, une vitesse de refroidissement élevé conduit à des lingots inhomogènes en composition et en conductivité ainsi qu'à la présence de phase secondaires, de fissures et de trous d'air.

Le problème majeur rencontré lors de la synthèse est le vide secondaire qu'on n'a pas pu atteindre. La présence d'oxygène ($P=10^{-3}$ Pa) qui pourrait réagir avec le cuivre et l'indium de façon privilégiée était un vrai souci. Un calcul du nombre de moles d' O_2 existant dans le tube lors de la synthèse a montré que ce nombre est très faible et ne pourra donc influencer les propriétés des lingots. En effet; l'atmosphère étant contrôlée dans le tube, la quantité d'oxygène est négligeable (n'excédant pas 10^{-6} moles dans un tube de diamètre $\varnothing = 1.2$ cm et de longueur $L = 15$ cm). Si la pression est égal à 0.2 mbar, le nombre de mole d' O_2 libre donné par l'équation de gaz ($PV=nRT$) est 4.08×10^{-6} pour une masse du produit de 8 g, ceci donnerait une masse de CuO de 10^{-4} g qui peut être négligée dans les limites expérimentales.

Un programme de température, inspiré des travaux précédents, adapté au four à notre disposition est appliqué pour permettre la fusion et la réaction entre les éléments ainsi que la solidification de l'alliage. Ici, le soin est nécessaire pour choisir la vitesse de chauffe en raison des difficultés prévues telle que la pression de vapeur élevée du sélénium, six fois plus élevée que celle de Cu et In [5], et les chaleurs dégagées lors des réactions exothermiques entre les éléments et qui peuvent provoquer l'explosion du tube.

III.B. OPTIMISATION DES CONDITIONS DE SYNTHÈSE DU CuInSe_2 PAR FUSION DIRECTE

Les premiers essais des programmes de température trouvés dans la littérature nous ont permis de mettre en évidence l'influence d'un paramètre important: la vitesse de chauffe et de refroidissement. La vitesse dans la dernière phase étant déterminante. L'utilisation des vitesses de chauffe élevées conduit comme déjà mentionné, à l'explosion du tube de synthèse alors que des vitesses de refroidissement élevées permettent d'obtenir un lingot non uniforme présentant des phases secondaires. Etant le plus souvent néfastes au dispositif utilisant ces matériaux, la présence de ces inclusions dans le lingot n'est pas souhaitable. Une étude systématique en fonction de la température de refroidissement a été ainsi effectuée dans le but d'optimiser les vitesses permettant l'obtention de lingots exempts de phases secondaires. Un résultat important de cette étude est la détection d'une phase peu commune.

III.B.1. ETUDE DES LINGOTS SYNTHÉTISÉS AVEC DES VITESSES DE REFROIDISSEMENT ÉLEVÉS: PRÉSENCE DE PHASES SECONDAIRES.

L'identification de la phase a nécessité une étude spéciale par EDX notamment l'utilisation de la cartographie par élément comme il sera montré par la suite.

Les lingots présentant cette phase ont été obtenus dans le programme de température suivant:

*** Programme de température utilisé:**

L'ampoule scellée a été chauffée jusqu'à 473 K avec une vitesse de chauffe de 5K/h. A cette température, In et Se qui ont des points de fusion bas respectivement égal à 429.35 K et 490.15 K, réagissent ensemble exothermiquement. Cette température est maintenue pendant 4h.

Puis, elle est augmentée à 723 K avec une vitesse de 20 K/h puis jusqu'à 1423 K avec 70 K/h. Le tube est maintenu dans ces conditions pendant 24h pour assurer l'homogénéisation du bain de fusion et la réaction complète entre les constituants. La température choisie 1423 K, très supérieure à la température de fusion 1269 K, diminue considérablement la formation de trous. L'étape déterminante est la phase refroidissement. La température est alors abaissée à 1023 K avec une vitesse de refroidissement de 50 K/h. Cette vitesse est ensuite augmentée à 70 K/h jusqu'à la température ambiante.

Les lingots élaborés ont une forme cylindrique de 10 mm de diamètre. Ils sont sombres, avec une légère coloration rouillée, habituellement attribuée au cuivre

Dans la plupart des cas, la totalité du lingot synthétisé est compact, avec peu de trous d'air et ne présentent pas de fissures macroscopiques. Les fissures microscopiques sont inévitables ; elles sont liées à la transition de phase.

Après avoir enlevé les extrémités du lingot, la première opération est de couper plusieurs tranches. Le découpage est accompli en utilisant une lame de scie, de forme annulaire, en acier inoxydable. L'opération de découpage devrait laisser une couche endommagée de quelques microns sur la surface de l'échantillon. Celle-ci pourra être enlevée plus tard par traitement mécanique (polissage) puis chimique.

*** Caractérisation des lingots obtenus par MEB et EDX**

La partie centrale du lingot est coupée en tranches. Les échantillons destinés à des analyses morphologiques (MEB) et de composition (EDX) ont subi un polissage mécanique et un traitement chimique au brome méthanol (1%) pour enlever toute forme de pollution de surface puis à l'acétone pour les dégraisser. En revanche, pour la DRX, une partie du lingot a été finement broyée.

Sur la figure III.1 un spectre EDX, caractéristique de la matrice CuInSe_2 est montré. L'analyse confirme la présence de Cu, In et Se, avec les concentrations respectives de 26.64 at.%, 24.06 at.% et 49.30 at.%. On remarque qu'un léger excès de Cu est apparent. Ceci devra conduire à la présence de phases secondaires. Effectivement les observations au MEB, des électrons rétro-diffusés (voir Chapitre II) ont montré l'existence d'une phase. Afin

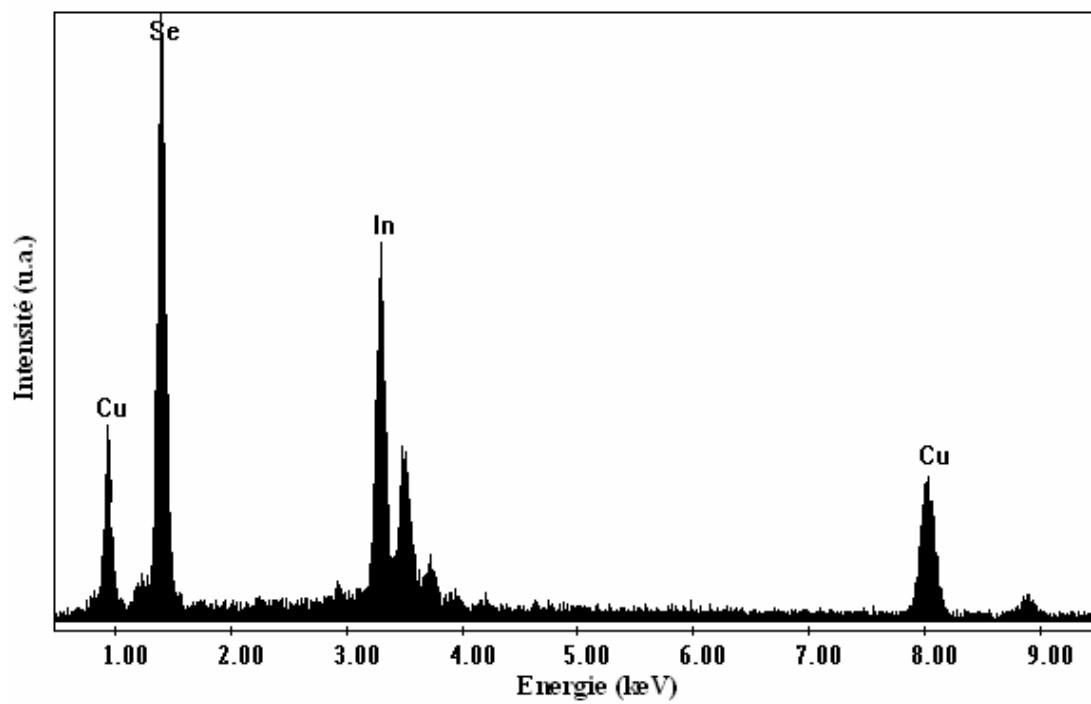


Figure III.1: spectre EDX pour la matrice CuInSe_2

d'identifier cette dernière, nous avons commencé par une étude par EDX pour estimer sa composition puis par DRX pour l'identifier. En principe cette dernière technique (DRX), peut être un outil d'identification de la phase secondaire si la teneur de celle-ci est importante.

Comme cela a été signalé dans le Chapitre II, le spectre caractéristique d'un mélange de deux composés est constitué de la superposition des spectres relatifs aux deux composés.

***Etude de la phase secondaire par EDX.**

Une étude détaillée de la microstructure de la matrice de CuInSe_2 par MEB-EDX s'est avérée nécessaire. Le balayage de la matrice (mapping) a donné les images représentées sur les figures III.2(a-d) qui illustrent la distribution de cette phase hétérogène selon les éléments constituant le matériau. Elles indiquent clairement la présence d'une phase secondaire. Le tracé élémentaire a été employé pour connaître les constituants de cette phase et sa répartition. Les figures III.2(a-b) montrent que Cu est présent avec une concentration élevée dans les régions de couleur claire. Cependant, In est pratiquement inexistant à ces mêmes endroits où la couleur est noire (figure III.2(c)). La présence de Se dans la matrice entière est confirmée par la figure III.2(d).

Une analyse ponctuelle de la phase secondaire par EDX est donnée sur la figure III.3. Il est clair que Cu et Se sont prépondérants avec des concentrations respectives de 54.59 at. % et 43.79 at. %. Ainsi, la formule chimique de la phase est $\text{Cu}_{2.7}\text{Se}_2$ proche de Cu_3Se_2 connue sous le nom de umangite [6].

Afin de confirmer que Cu_3Se_2 est effectivement la phase trouvée, une investigation par diffraction des rayons X a été faite. Un spectre typique est représenté sur la figure III.4. La présence des pics de diffraction (101), (211) et (301) confirment la structure chalcopyrite [1]. Les principaux pics de diffraction sont dus aux plans (112), [(204), (220)], (400), [(116), (312)] et (424), en bon accord avec les données des fiches du CuInSe_2 poudre (JCPDS 40-1487). En plus des pics cités, quelques pics supplémentaires sont également détectés. La présence de ces derniers peut être liée aux phases secondaires dans la matrice. En effet selon le

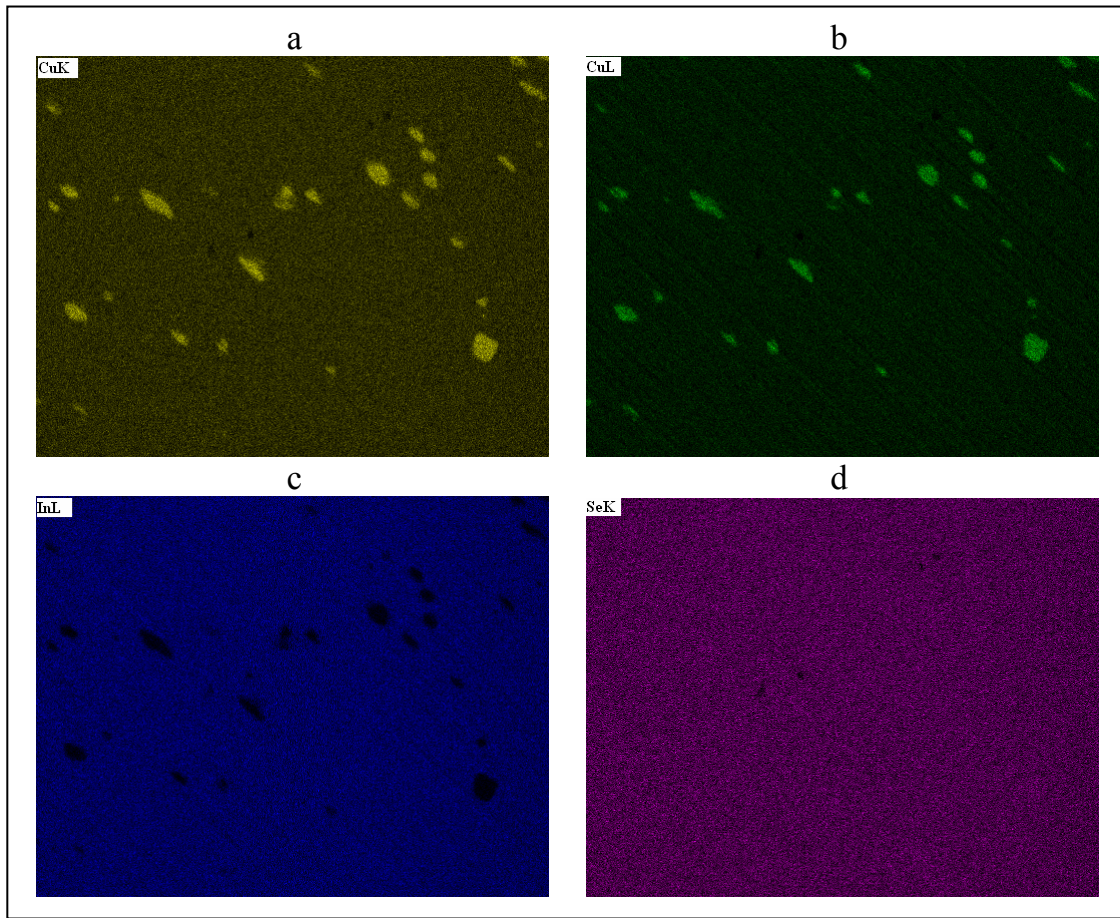


Figure III.2 Images MEB obtenues par un balayage des rayons X: (a) $\text{Cu}_{L\alpha}$, (b) $\text{Cu}_{K\alpha}$, (c) $\text{In}_{K\alpha}$, et (d) $\text{Se}_{L\alpha}$ (surface balayée $\sim 0.045 \text{ mm}^2$).

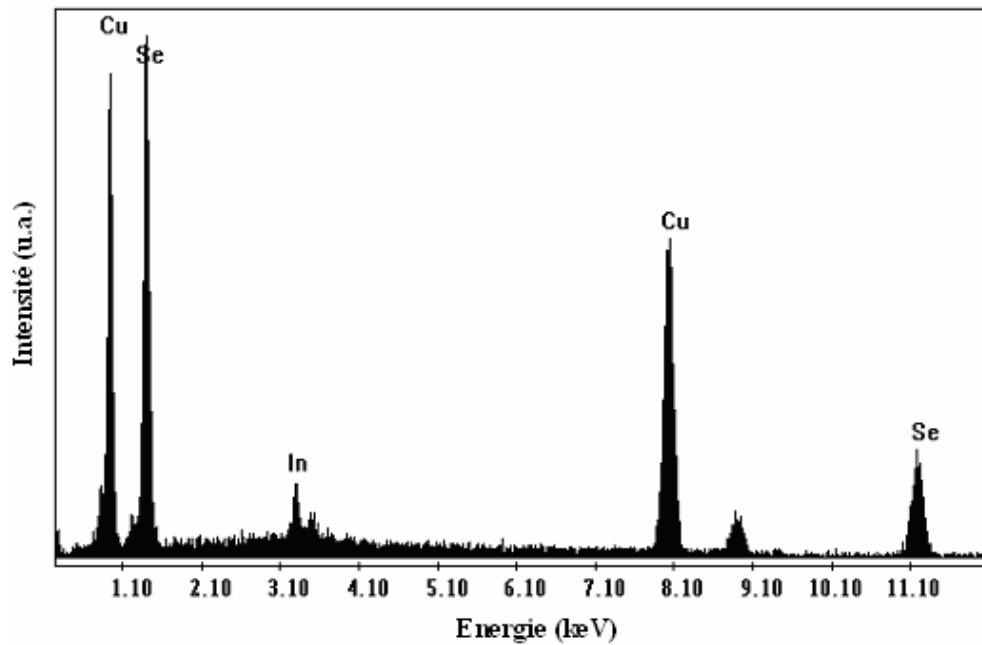


Figure III.3: Analyse ponctuelle de la phase secondaire.

diagramme de phase pseudo-binaire (chapitre I), beaucoup de phases binaires du système Cu-Se, In-Se ou Cu-In peuvent coexister avec CuInSe_2 selon sa stoechiométrie [7-8].

La composition trouvée précédemment laisse penser que la phase est un composé du système Cu-Se. Ainsi, les données expérimentales de DRX (angles de diffraction et d_{hkl}) ont été confrontées à celles des fiches (JCPDS) de tous les composés binaires à notre disposition. Aucun pic appartenant aux phases Cu_{2-x}Se n'a été identifié. Par contre, la comparaison avec celles de la phase Cu_3Se_2 [6] montre que les pics étrangers à la matrice peuvent appartenir à ce composé. Notons que cette dernière cristallise dans la structure tétragonale [9].

Dans le tableau N° III.1, nous donnons nos résultats, comparés à ceux de la fiche JCPDS (40-1487) du CuInSe_2 et ceux de la fiche JCPDS (N° 47-1745) [9] de Cu_3Se_2 . Nous constatons que les pics de d_{hkl} mesurés 2.90 Å, 1.59 Å, 1.48 Å, 1.29 Å, 1.26 Å, 1.20 Å, 1.11 Å sont proches des d_{hkl} 2.86 Å, 1.60 Å, 1.46 Å, 1.28 Å, 1.27 Å, 1.20 Å, 1.11 Å de la phase Cu_3Se_2 . Les d_{hkl} de la première colonne du tableau montre que les distances 1.59 Å, 1.48 Å, 1.29 Å, 1.26 Å ne sont pas présentes sur la fiche JCPDS (40-1487) de CuInSe_2 . Cependant, elles sont présentes dans celle de Cu_3Se_2 . Les pics restants peuvent être attribués soit à la matrice de CuInSe_2 soit à celle de Cu_3Se_2 . Néanmoins, la comparaison des intensités de pics dans la deuxième et septième colonne (Tab.III.1) suggère qu'ils pourraient être attribuées à Cu_3Se_2 .

Il est à préciser que cette phase n'a pas été mentionnée auparavant dans les lingots de CuInSe_2 . Sa présence a été surtout rapportée récemment par quelques chercheurs dans le cas des couches minces de CuInSe_2 [10-11].

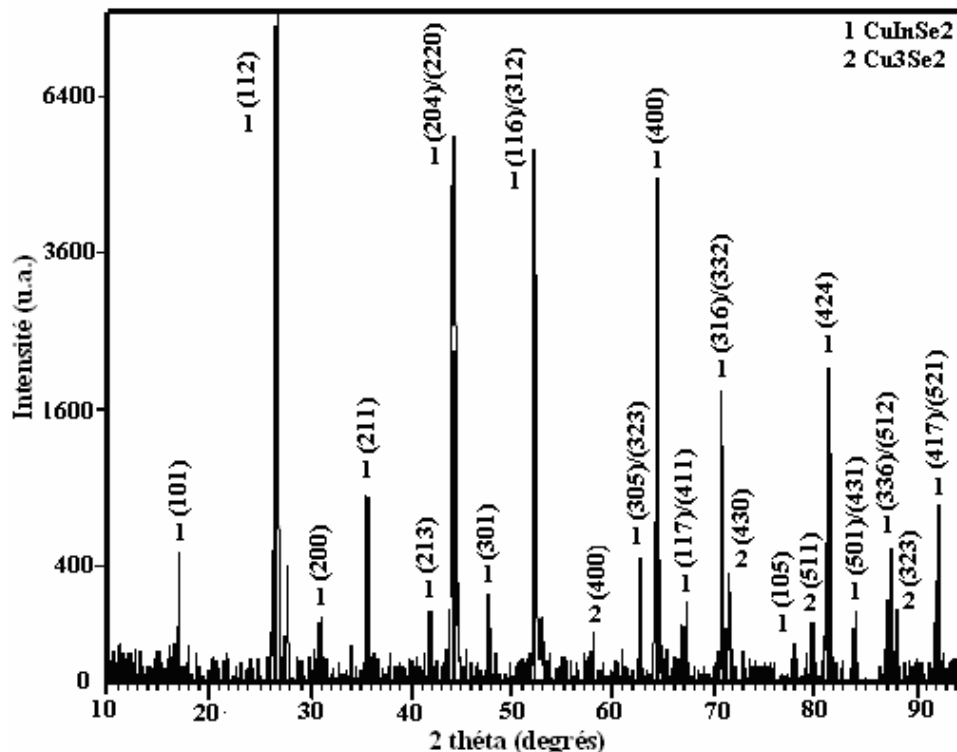


Figure III.4: Spectre des rayons X obtenu pour un échantillon CuInSe₂ contenant la phase secondaire Cu₃Se₂.

CuInSe ₂ (ce travail)		CuInSe ₂ (JCPDS 40-1487)		Cu ₃ Se ₂ (JCPDS 47-1745)(Ref.21)			
dhkl (A°)	Int.(%)	dhkl (A°)	Int.(%)	(hkl)	dhkl (A°)	Int.(%)	(hkl)
2,9003	1,43	2.894	1	200	2.863	19.65	210
1,5965	0,53	-	-	-	1.600	2.70	400
1.292	0.7	-	-	-	1.280	2.57	430
1.257	0.75	-	-	-	1.276	2.72	213
1.203	1.17	1.201	1	415	1.204	19.69	511
1.114	9.33	1.113	4	512	1.112	2.04	323

Tableau N° III.1: Identification de la phase secondaire par comparaison des résultats de l'analyse DRX.

III.B.2. OPTIMISATION DES CONDITIONS DE SYNTHÈSE

Afin de déterminer l'origine de cette phase dans les lingots stoechiométriques, l'effet de la température de refroidissement a été étudié. Une série de lingots a été élaborée et la composition ainsi que la distribution de la phase ont été systématiquement étudiées pour différentes vitesses de refroidissement. Nous avons remarqué que la fraction des inclusions diminue avec la diminution de la vitesse de refroidissement. La phase secondaire est totalement absente quand le refroidissement est effectué avec le programme de température suivant et qui va être adopté par la suite: de 1423 K, la température de l'ampoule est lentement baissée à 938 K avec une vitesse de 10 K/h. Par la suite; cette vitesse est augmentée à 70 K/h jusqu'à atteindre la température ambiante. L'effet de la température de refroidissement a été aussi observé par Tomlinson [12] qui a signalé la présence évidente de Cu_{2-x}Se pour des vitesses élevées.

III.C. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES COMPOSÉS TERNAIRES ET QUATERNAIRES.

Le programme de température représenté sur la figure III.5 est utilisé pour l'élaboration des deux composés ternaires étudiés soit CuInSe_2 et CuIn_3Se_5 . Les lingots obtenus ont les mêmes caractéristiques macroscopiques que ceux décrits dans la section précédente.

III.C.1. CARACTÉRISATION DU CuInSe_2

Diverses techniques de caractérisation ont été employées pour mettre en évidence les propriétés de ces matériaux.

III.C.1.1 Caractérisation structurale et morphologique

Des observations morphologiques effectuées au MEB révèlent une structure lamellaire, à cette échelle, l'échantillon est presque exempt de trous (Fig.III.6). Cette structure observée également par Fearherly [13], a une grande importance. Par ailleurs, l'utilisation des électrons rétro diffusés a montré un contraste uniforme indicateur de l'existence d'une phase unique (monophasé).

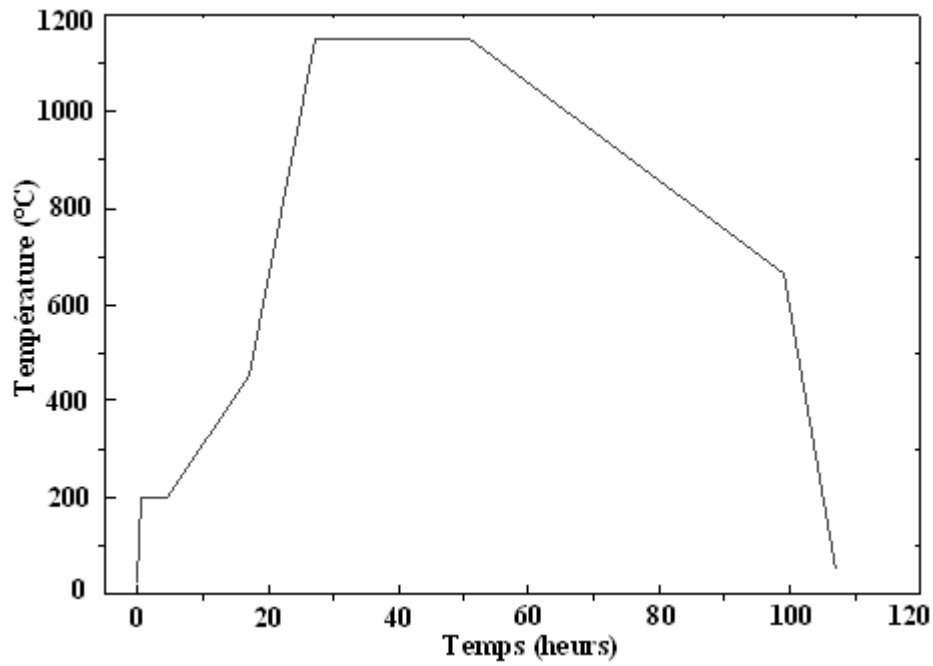


Figure III.5: Programme de température utilisé pour l'élaboration des lingots de CuInSe₂ et CuIn₃Se₅.

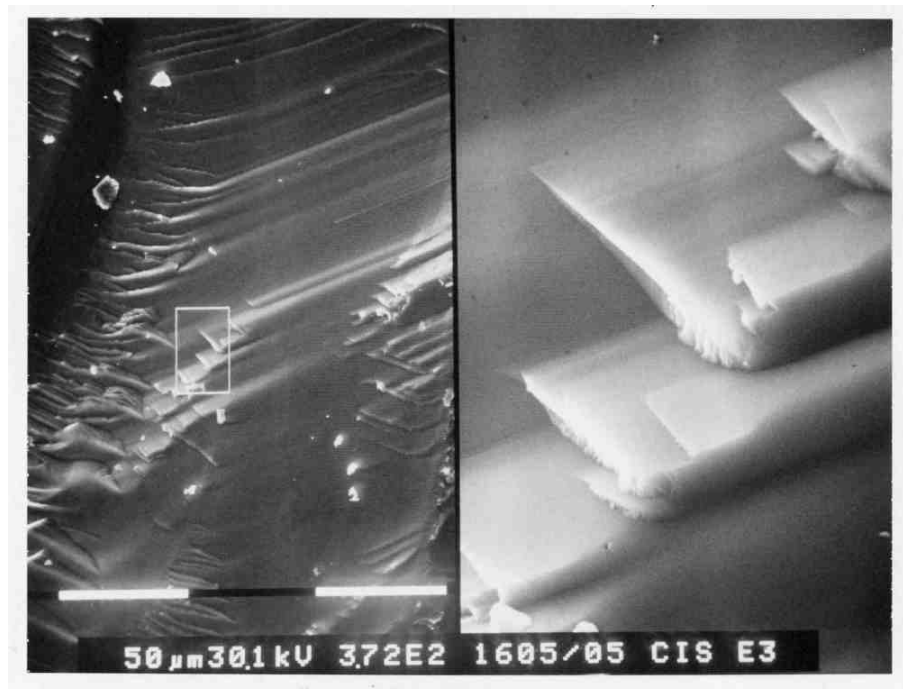


Figure III.6 : Structure lamellaire observée pour CuInSe₂ élaboré par fusion directe.

La diffraction des rayons X effectuée sur ces lingots donne des spectres typiques d'une structure chalcopirite. Un exemple est représenté sur la figure III.7. Le composé est polycristallin et les pics de diffraction marqués par une étoile sur le diagramme des rayons X confirment la formation de la phase chalcopirite (groupe spatial $\bar{1}42d \equiv D_{2d}$) [14, 15]. Comme prévu, la réflexion par le plan (112) a l'intensité la plus élevée.

Cette orientation préférentielle a été rapportée par la majorité des chercheurs. Cependant, Parkes et al [16] ont rapporté que pour des lingots obtenus par la zone fondue, la croissance a eu lieu selon la direction [221] alors que, Shih et al [17] affirment n'avoir trouvé aucune direction préférentielle pour des lingots élaborés par la croissance dirigée. Il est à noter qu'il y a une corrélation entre l'orientation (112) et les bonnes propriétés photovoltaïques. En effet, une structure colonnaire permet aux grains d'être tous actifs et le rendement serait proches de celui d'un monocristal alors qu'une orientation aléatoire fait que les porteurs de charges traversent plusieurs joints de grains d'où la dégradation de la performance de la cellule. La taille des cristallites ($D_{hkl} \approx 13$ nm) est estimée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction les plus intenses en utilisant la formule de Scherrer[†] [18].

Les constantes de réseaux calculées à partir des réflexions de Bragg et des distances inter-réticulaires (voir Chapitre II) et raffinées par la méthode du moindre carré ont les valeurs $a = 5.785$ Å et $c = 11.697$ Å, sont conformes aux valeurs standard d'une poudre (JCPDS N°40-1487) [19] et aux valeurs rapportées par d'autres chercheurs [20].

La composition chimique et la distribution des éléments, constituant les matériaux étudiés sont déterminées par diverses techniques:

***spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (EDX)**

La composition chimique élémentaire locale ou globale des échantillons est donnée en pourcentage atomique et sous forme de spectre (intensité-énergie).

Nous avons remarqué que plus la tension d'accélération est élevée, plus la mesure est exacte. En effet, l'analyse globale d'un échantillon pour deux tensions différentes, 10 et 25 keV montre que sur le spectre enregistré à 25 keV (Fig.III.8), il y a plus de pics que sur celui obtenu

[†] Rappelons la relation de Scherrer : $D_{hkl} = 0.94 \lambda(\beta \cos\theta)^{-1}$ où β (en rad.) est l'élargissement de la raie de diffraction des RX, θ l'angle de diffraction et λ la longueur d'onde de rayonnement ($\lambda = 0.154178$ nm).

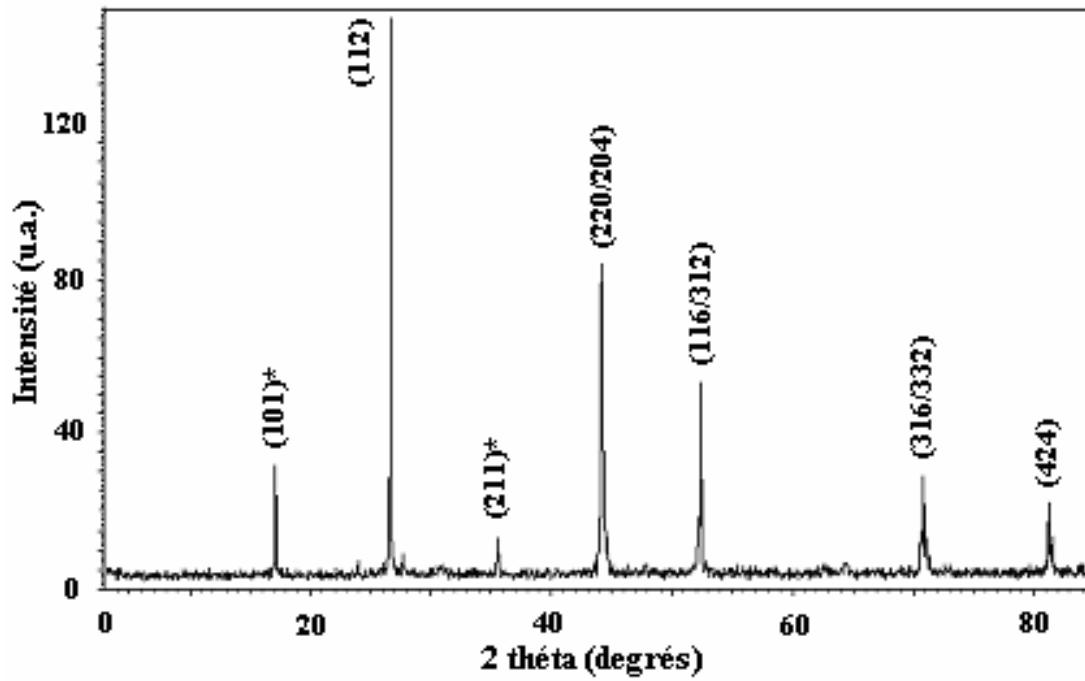


Figure III.7: Spectre de diffraction des rayons X de la poudre CuInSe₂ synthétisée par fusion directe après optimisation

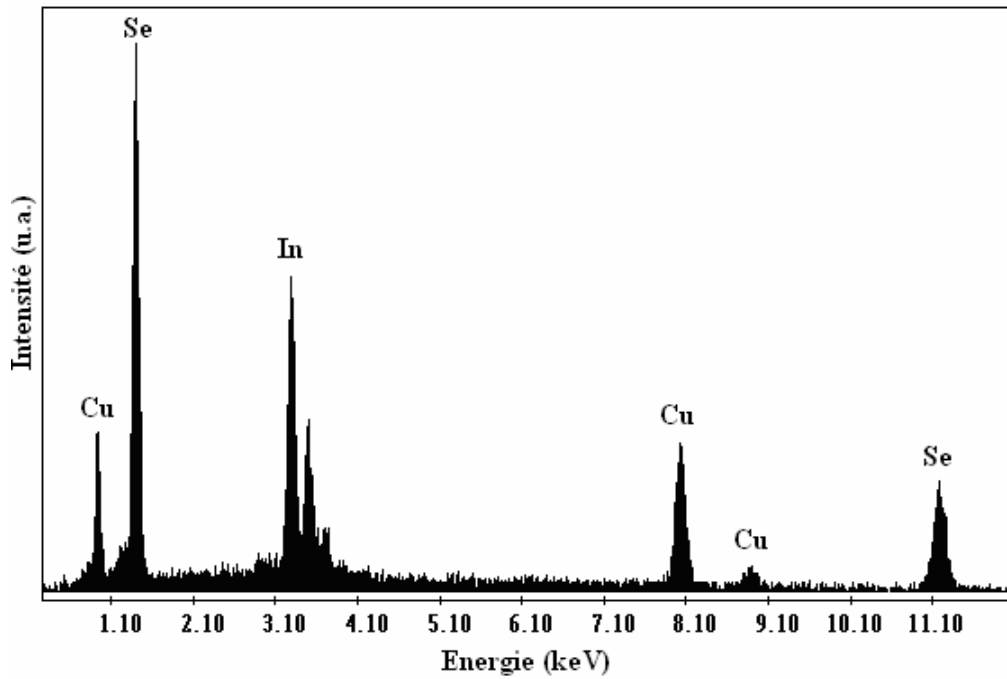


Figure III.8: Spectre EDX d'un échantillon CuInSe₂.

pour 10 keV. Cela signifie que les rayons ont atteint des couches plus profondes que dans le cas de 10 keV. Ceci a été également remarqué par Walter [21] qui rapporte que la profondeur de pénétration des rayons X dans CuInSe_2 est de 100-200 nm pour une tension d'accélération de 6 keV et de 2000-2500 nm pour 25 keV.

*** Spectrométrie de rétro diffusion Rutherford (RBS)**

Des informations supplémentaires sont obtenues par la technique RBS. La figure III.9 montre un spectre représentatif de l'intensité en fonction du numéro de canal. L'intensité mesurée est exprimée en coups et le numéro de canal est proportionnel à l'énergie (39.578 keV par canal). Le spectre expérimental se compose de trois paliers donnant chacun le rendement élémentaire des différentes espèces atomiques présentes dans CuInSe_2 . Le numéro du canal ayant l'énergie la plus élevée correspond à l'élément le plus lourd, l'indium. Le résultat présenté sous cette forme (palier) donne une idée sur l'évolution de la composition en profondeur. Les symboles correspondent aux données expérimentales et la ligne continue est la courbe simulée en utilisant le logiciel Siminara.

*** Spectrométrie de fluorescence X (XRF)**

Etant donné que la XRF utilisée sur nos échantillons est destructive et pour des raisons pratiques, nous n'avons fait que quelques analyses. Notre but était de confirmer les données des techniques EDX et RBS.

Dans le tableau N°III.2, nous résumons les résultats, obtenus par les trois techniques, pour le lingot N°3. Comme on peut le remarquer, l'analyse par XRF montre un déficit de Cu. Cependant le lingot de CuInSe_2 reste dans les limites tolérées de la stoechiométrie. Si on tient compte des résultats donnés par EDX et par RBS, la formule chimique du matériau est $\text{Cu}_{0,89}\text{In}_1\text{Se}_{1,99}$. Cette composition avec un déficit en Cu devrait conduire à un matériau de conductivité type p. Nous reviendrons sur ce point lorsque nous aborderons l'étude des propriétés électriques et photoélectrochimique, puisqu'une corrélation doit exister entre la composition et ces dernières propriétés.

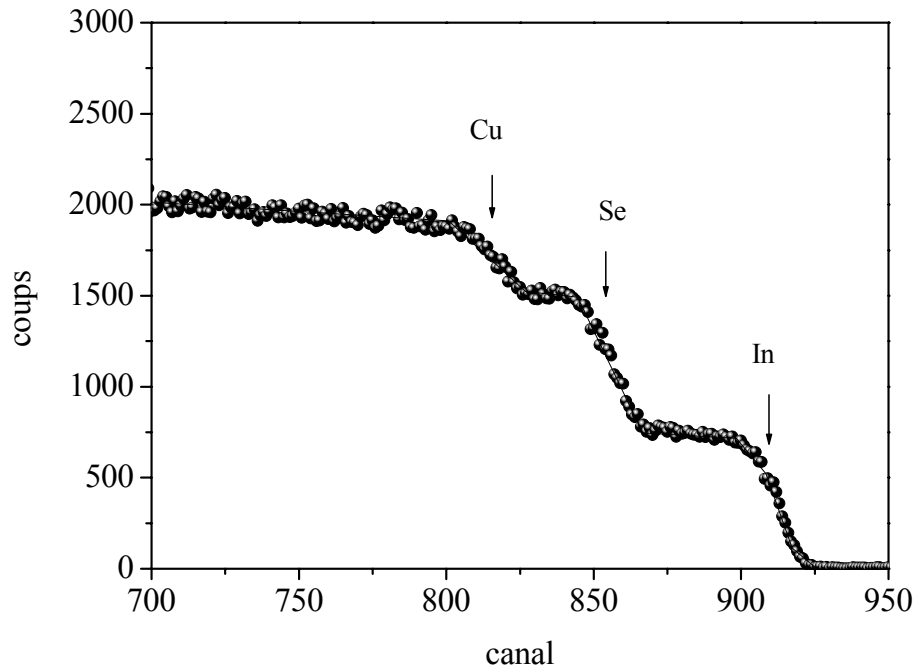


Figure III.9: Analyse RBS pour un échantillon CuInSe_2 .

Composition (at %)			
	Cu	In	Se
EDX	23.4	26.02	50.58
RBS	24.38	25.30	50.31
XRF (poudre pastillée)	21.62	25.90	52.48

Tableau N° III.2: Analyse du lingot N°3 par différentes techniques.

*** Analyse par Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)**

L'appareillage, disponible à l'Unité de Développement de la Technologie du Silicium (UDTS) est un CAMECA IMS-4F. Il permet l'identification des éléments chimiques et surtout leur évolution en profondeur. La détermination de la composition n'a pu être effectuée, celle-ci nécessitait des standards non encore disponibles. Deux sortes de spectres ont été obtenues; l'un donne des informations sur la composition chimique des échantillons et surtout la présence d'éventuelles impuretés, c'est le spectre de masse. Le deuxième, plus important donne la composition et son évolution en fonction de la profondeur; c'est le profil en volume (depth profile), très utile lors de l'étude des jonctions. Nous nous limitons au spectre de variation en fonction de la profondeur. La figure III.10 montre une distribution uniforme des éléments en profondeur de l'échantillon et l'absence des défauts de structure comme les trous d'air et les fissures.

*** Analyse thermique différentielle (ATD)**

Pour s'assurer que nos composés sont monophasés, nous avons utilisé l'analyse thermique différentielle. L'étude de la courbe ATD, obtenue avec une vitesse de chauffe de 10 K/min dans la gamme 293-1473 K sous atmosphère inerte, montre l'absence de phases secondaires. Le spectre représenté sur la figure III.11 présente deux pics endothermiques correspondant à une transition de la structure chalcopyrite vers la structure sphalérite à $T_T = 1088$ K et à la fusion à $T_M = 1253$ K. Ces valeurs sont en très bon accord avec les températures rapportées dans la littérature ($T_T \sim 1088$ K et $T_M \sim 1269$ K) [22]. En réalité, le processus de changement de structure commence vers 1088 K et se termine vers 1098 K. De même pour la fusion qui débute à 1253 K pour s'achever vers 1273°C.

Lors du refroidissement, on observe de plus basses températures pour le changement de structure et la fusion (~ 944 K pour T_T et ~ 1067 K pour T_M); cette différence peut être attribuée au processus dynamique ou à l'irréversibilité des réactions. De toutes les manières, la phase qui nous intéresse est celle obtenue au cours de l'échauffement.

On rappelle que la transition ordre-désordre (voir chapitre I) est une caractéristique des composés chalcopyrites $A^I B^{III} C^{VI}_2$ ayant des paramètres cristallographiques de rapport $c/a > 1.95$ [23].

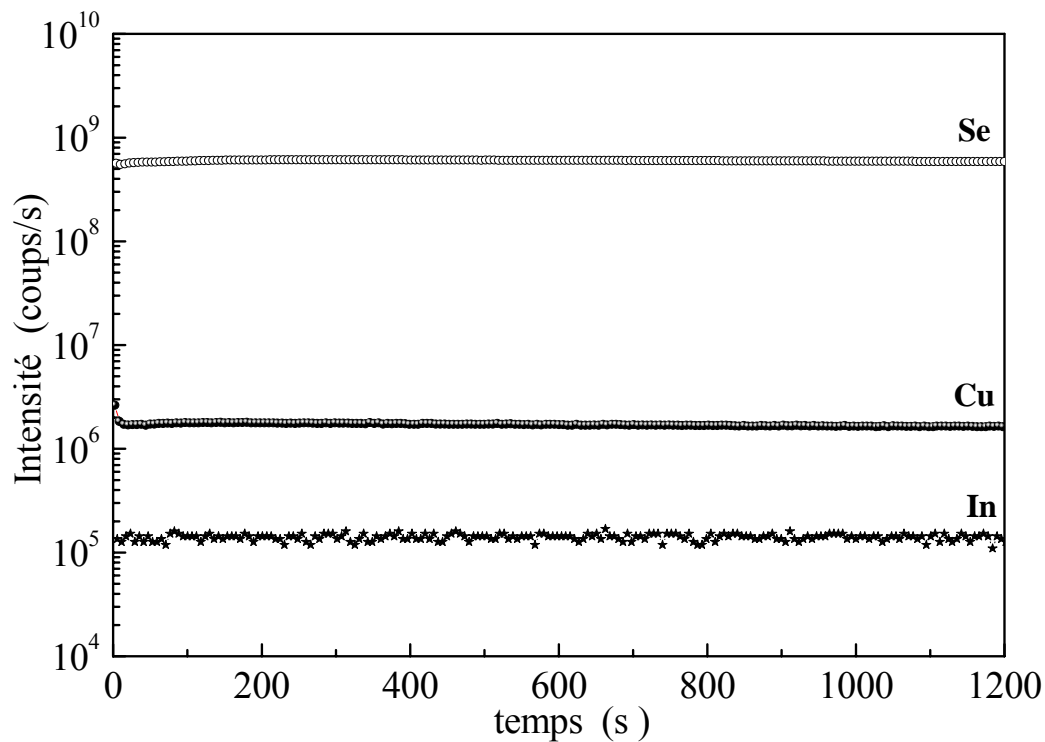


Figure III.10: Analyse de l'uniformité de distribution des éléments dans la matrice CuInSe_2 par SIMS.

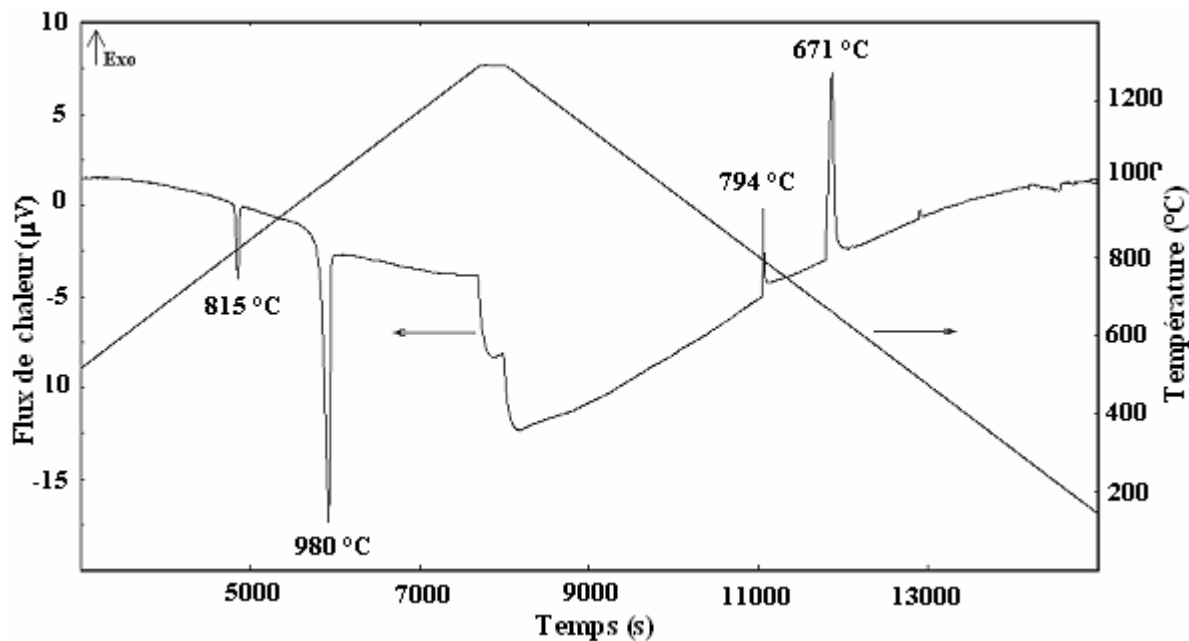


Figure III.11: Analyse ATD du CuInSe_2 sous atmosphère d'Hélium et avec une vitesse de chauffe de 10 K/mn.

Dans une étude du diagramme de phase $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ effectuée par Fearheiley [24], il a rapporté qu'une transition de phase ordre désordre était détectée à 880 °C. Schorr [25] attribue la transition de phase à une combinaison du processus ordre-désordre dans le sous réseau cationique associé à un déplacement du sous réseau d'anion.

CuInSe_2 est connu pour être stable à température ambiante et présente une structure désordonnée à haute température [26].

III.C.1.2. Caractérisation optique

L'une des caractéristiques principales d'un matériau semi-conducteur pour les applications optoélectroniques ou photovoltaïques est son diagramme de bandes. Il est essentiel de connaître l'énergie de sa bande interdite ainsi que la nature de la transition (directe ou indirecte). La technique la plus utilisée pour évaluer la bande interdite est la photoluminescence. Mais la méthode la plus fiable est la mesure du spectre d'absorption.

La réflexion diffuse est effectuée sur la poudre CuInSe_2 (Fig.III.12). On peut observer une augmentation continue de l'absorption optique avec les longueurs d'ondes décroissantes. Les données de la réflexion diffuse sont converties en absorbance grâce à l'équation de Munk-Kubelka[‡] [27]. Celle-ci convient aux composés difficiles à analyser en mode transmission (chapitre II)

Ayant une transition permise et directe (chapitre I), la dépendance du coefficient d'absorption α avec l'énergie de photon $h\nu$ près du seuil d'absorption obéit à la relation : $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g)$, caractéristique d'une transition optique directe et permise entre les bandes paraboliques. E_g a été déterminé en extrapolant la partie linéaire de $(h\nu k/s)^2$ en fonction de $h\nu$ à l'absorption nulle (Fig.III.13). Une valeur de 0.95 eV a été obtenue. Cette valeur est dans la gamme des valeurs prévues par la théorie (0.8-1.6 eV) [28] et très comparative à celles d'Arsène (0.90-0.99 eV) obtenues pour des lingot élaborés par la zone fondue [1] et celles données par Folmer (0.85-1.15 eV) [26]. D'après Zunger [29], dans le cas d'une composition stoechiométrique (1:1:2), avec des sous réseaux d'anion (sélénium) et de cation (cuivre, indium) complètement remplis et ordonnés, peu de déviation sont prévues par la théorie.

[‡] Rappelons l'équation de Munk-Kubelka: $k/s = (1 - R_\infty)^2 / 2 R_\infty$ où $R_\infty = (I/I_0)_{\text{diffuse}}$

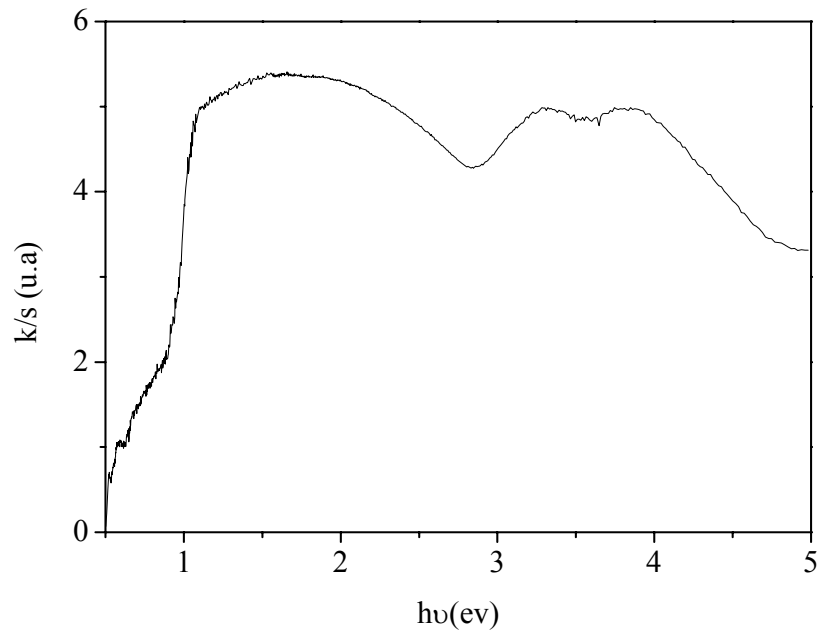


Figure III.12: Reflexion diffuse obtenue pour la poudre de CuInSe_2

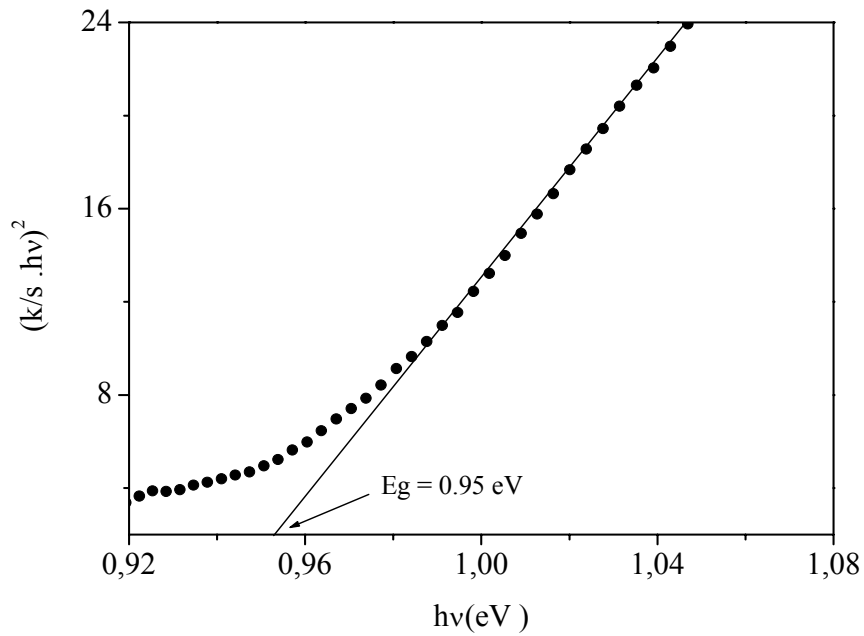


Figure III.13: Transition optique directe déduite de l'équation de Kubelka-Munk

III.C.1.3. Caractérisation électrique

Les propriétés de transport des semi-conducteurs ternaires appartenant au système Cu-In-Se dépendent fortement de la déviation de la composition par rapport à la stoechiométrie. Selon la nature des défauts intrinsèques, la conduction peut être de type n ou p [30]. Pour établir le mécanisme de la conduction, la variation thermique de la conductivité (σ) et du pouvoir thermoélectrique (S) ont été mesurés.

* Mesure du pouvoir thermoélectrique

Le pouvoir thermoélectrique (S) correspond aux propriétés du matériau en volume. Il est peu sensible aux joints de grains et aux défauts de structure (chapitre II). Comme prévu par la composition des lingots, le déficit en Cu et l'excès en Se conduisent à une conduction type p. Ceci est justifié par le coefficient Seebeck S positif, qui confirme le fait que dans CuInSe_2 , les défauts intrinsèques, associés à une déviation par rapport à la stoechiométrie permettent le dopage intrinsèque du matériau par simple contrôle de sa composition (chapitre I).

Les valeurs de S relativement élevées suggérant des porteurs majoritaires (trous) de basse densité (Fig.III.14). S augmente presque linéairement avec l'augmentation de la température indiquant une mobilité μ_t de trous thermiquement activée et une densité N_A constante. Dans ce cas, S est régi par la relation [31]:

$$S = \{\pi^2 k^2 T / 3eE_F\} \quad (\text{III.1})$$

Cette relation est valable pour les systèmes dans lesquels la concentration N_A des trous, situé dans une bande large ($\gg kT$), ne change pas de manière significative. Ainsi, on peut conclure que la conduction se produit principalement par saut de polarons entre sites localisés.

* Mesures de la conductivité électrique

La conductivité σ dépend fortement de la température. Sa variation en fonction de ce paramètre est représentée sur la figure III.15. Elle est thermiquement activée et suit une loi d'Arrhenius (voir Chapitre II) [32].

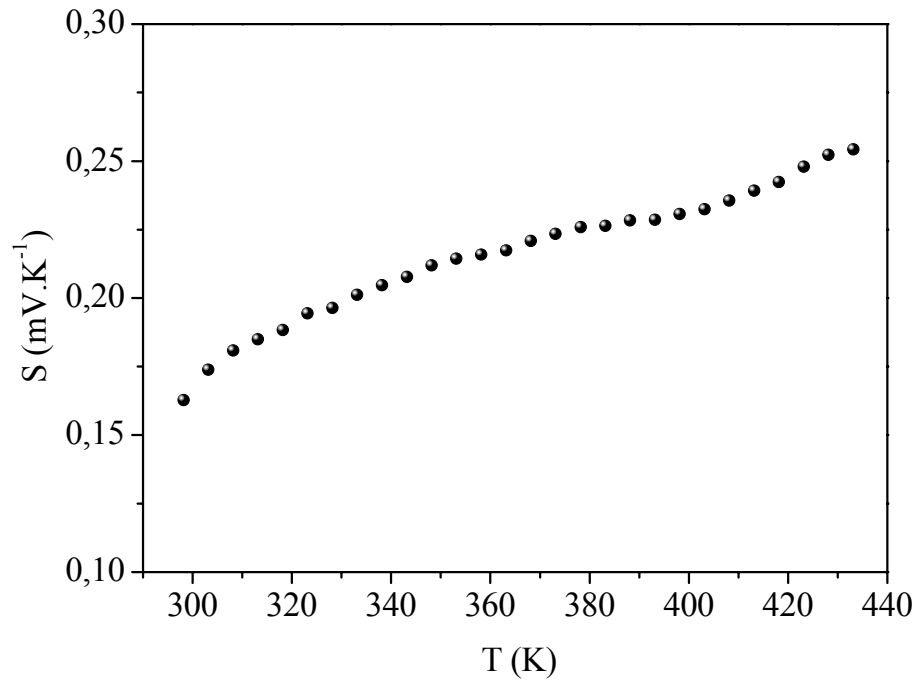


Figure III.14: Variation du coefficient Seebeck en fonction de la température.

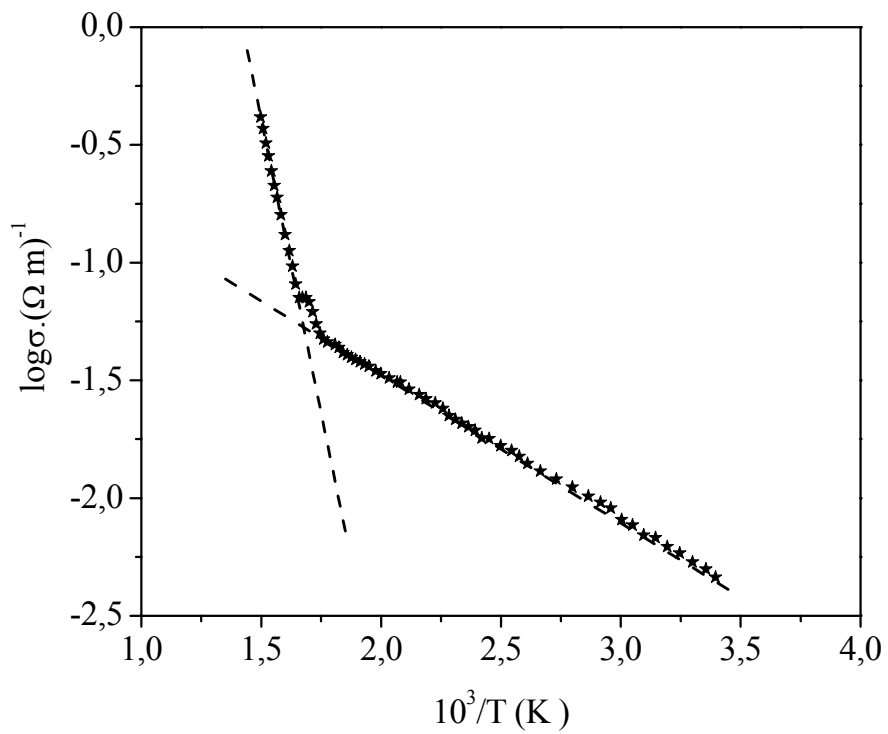


Figure III.15: Tracé Arrhenius de la conductivité électrique du CuInSe_2 .

L'énergie d'activation ΔE_σ calculée est de 23 meV, en bon accord avec celle rapportée par Neumann (18 meV) [33] et prévue par Rincon (10-50 meV) [20]. ΔE_σ est la somme de l'énergie exigée pour produire les trous plus l'énergie d'activation requise pour le saut des porteurs entre sites localisés. Sa valeur, très inférieure à $2E_g$ élimine la possibilité de conduction intrinsèque. Cette énergie ΔE_σ est attribuée aux lacunes de Cu (V_{Cu}) qui sont des niveaux accepteurs dans $CuInSe_2$ type p [34]. En effet et comme cela a été mentionné dans la partie théorique, les défauts possibles dans $CuInSe_2$ sont V_{Cu} , V_{In} et V_{Se} et les anti-sites (Cu_{In} , In_{Cu}), cependant V_{Cu} sont les plus probables parce que Cu participe faiblement à la liaison covalente. Soulignons que malgré leur nombre relativement élevé, les défauts qui peuvent être obtenus dans $CuInSe_2$ demeurent électriquement sans influence.

Il est bon de noter à ce niveau que l'examen des énergies d'activation au moyen de la variation thermique de la conductivité σ (tracé d'Arrhenius), constitue une analyse de défauts dans le matériau. Cette étude aurait pu être effectuée par la photoluminescence, méthode de choix pour l'étude des impuretés, mais, la gamme d'énergie du dispositif PL existant au COMENA étant insuffisante, le tracé d'Arrhenius a été employé pour ce composé.

Le changement de pente de σ en fonction de T^{-1} vers 573 K indique que $CuInSe_2$ subit une oxydation irréversible menant à un matériau moins conducteur (soit, un oxyde d'In).

La masse effective des trous m^* est calculée en utilisant l'approximation hydrogénoïde[§] [35]. Ceci est justifié par la faible valeur de l'énergie d'activation (23 MeV). La valeur trouvée égale à $0.4 m_0$ (m_0 étant la masse de l'électron), inférieure à celle donnée par Cattarin [35], est attribuée à la faible valeur de la constante diélectrique, prise égale à 10 [36]. La mobilité calculée^{**}, en utilisant la concentration de porteurs N_A déterminée par mesures électrochimiques comme il sera montré plus loin, a une valeur de $0.133 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$.

[§] Dans l'approximation hydrogénoïde, l'énergie d'ionisation de l'impureté est relié à la masse effective par la relation suivante : $\Delta E = e^4 m^* / 8(\epsilon \epsilon_0 h)^2$ où les constantes e , h , ϵ_0 sont respectivement la charge de l'électron, la constante de Planck et la constante diélectrique du vide.

^{**} La mobilité est calculée à partir de la relation: $\sigma = N_A \mu_e e$, avec N_A la concentration des porteurs de charges et σ la conductivité électrique.

III.C.1.4. Caractérisation photoélectrochimique: caractérisation de l'interface CuInSe₂ / électrolyte

Etant connu comme un bon matériau photovoltaïque, aussi il était utile de caractériser CuInSe₂ photo-électrochimiquement pour une éventuelle application comme électrode dans des cellules photo électrochimiques (PEC). Aucune étude détaillée sur ce matériau par photo électrochimie n'a été rapportée excepté quelques brefs rapports sur la caractérisation voltamétrique et d'impédance sur des couches minces.

*Stabilité chimique:

Les essais chimiques ont prouvé la stabilité de CuInSe₂ dans une large gamme du pH. Le taux de corrosion dans un milieu KCl (0.5 M), déterminé par l'iodométrie, à partir du Cu dissous pendant un mois est égal à $8. \mu\text{mol mois}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Cette stabilité chimique est attribuée aux forts états de liaison des orbitales hybrides: Se:4s-Cu:3d [37] qui forment les états électroniques du maximum de la bande de valence (VB) dans lesquels les trous de la réaction sont produits. De plus, il a été démontré que la structure lamellaire favorise la non corrosion des matériaux ce qui est le cas du composé étudié.

Un tel résultat sera corroboré par le tracé semi logarithmique (logJ-V) sous obscurité dans le milieu KCl dans la prochaine section.

*Voltamétrie cyclique

La caractérisation photoélectrochimique est effectuée dans un milieu basique KOH (0.5 M). Il faut rappeler que quand un semi-conducteur de type p est immergé dans un électrolyte, l'équilibre électrochimique est atteint quand le niveau E_F du semi-conducteur et celui du couple redox sont au même niveau. Cet équilibre est établi par le transfert de porteurs de charges minoritaires à travers le volume du semi-conducteur vers l'interface. Un champ électrique de jonction résultant de ce transfert de charges entre le semi-conducteur et l'électrolyte redox apparaît sous forme d'une courbure de bandes B près de l'interface du haut vers le bas.

Les courbes cycliques J(V) ont été obtenues par balayage de tension de 1V vers la direction cathodique. Sur la figure III.16, nous montrons une courbe J(V) typique sous

obscurité. Le courant sous obscurité J_d est inférieur à 2 mA cm^{-2} . Il indique une bonne stabilité électrochimique. CuInSe_2 forme donc un contact bloquant avec l'électrolyte. Au dessous de 1.2 V, le dégagement d'hydrogène se produit et le courant augmente rapidement. Nous avons remarqué des bulles de gaz (hydrogène) qui apparaissaient dans l'électrolyte. Le pic situé 0 V est attribué au couple électrochimique $\text{Cu}^{2+/+}$ et correspond, dans le diagramme potentiel-pH à l'équilibre théorique des hydroxydes de Cu (II) [38]. L'équilibre électrique vient de l'insertion simultanée de l'oxygène dans le réseau conduisant à la formation de l'oxyde. Un tel processus semble être irréversible puisque aucun pic de réduction n'apparaît pour le balayage inverse. Il a été rapporté [39] que dans les milieux basiques, l'électrode semi-conductrice est passivée et forme des oxydes métalliques qui peuvent contribuer au lent transfert de charges à l'interface. C'est la raison pour laquelle l'électrode est systématiquement polie après chaque passage.

Si le potentiel est balayé tandis que l'électrode CuInSe_2 est éclairée, un photo courant J_{ph} commence à augmenter à partir d'une valeur critique du potentiel. Cette dernière, appelée potentiel de bande plate $V_{bp}^{\dagger\dagger}$ est proportionnelle à $J_{ph}^{\ddagger\dagger}$ (voir Chapitre I) [40]. J_{ph} est observé pour des potentiels négatifs. Sur la figure III.17, nous avons représenté les deux courants; sous obscurité et sous illumination. L'augmentation de J_{ph} vers la direction négative (J_{ph} cathodique) indique que le semi conducteur est de type p. A cause de la faible valeur de ΔE_{σ} , le potentiel V_{bp} est très proche de la position de BV. Sachant que V_{on} , correspondant au début du photo courant est généralement différent de V_{bp} . Dans le cas étudié, $V_{bp} \sim V_{on}$ ce qui indique une faible présence des états de surface dans la région du gap. Notons que, la différence ($V_{on} - V_{bp}$) diminue avec l'augmentation du flux lumineux en particulier en l'absence de la recombinaison des paires (e^-/t^+). Plus de détails sont dans la référence [41].

Nous rappelons que sous illumination, des réactions photoélectrochimiques se produisent entre les paires photo générées qui sont séparées par le champ de jonction dans la région dite de charge spatiale dans le semi-conducteur et les espèces réductrices à l'interface (voir Chapitre I). Ces réactions seront explicitées dans le Chapitre IV.

La combinaison des caractéristiques sous illumination et sous obscurité (Fig.III.17) permet d'estimer la valeur du potentiel de bande plate V_{bp} . Une valeur de -0.35 V est obtenue.

^{††} Rappelons que le potentiel de la bande plate V_{bp} est le potentiel pour lequel le photo courant J_{ph} se manifeste

^{‡‡} $J_{ph}^2 = \text{const.} \alpha^2 W^2 (V_{fb} - V)$ avec ($J_{ph} = 0$ quand $V = V_{fb}$)

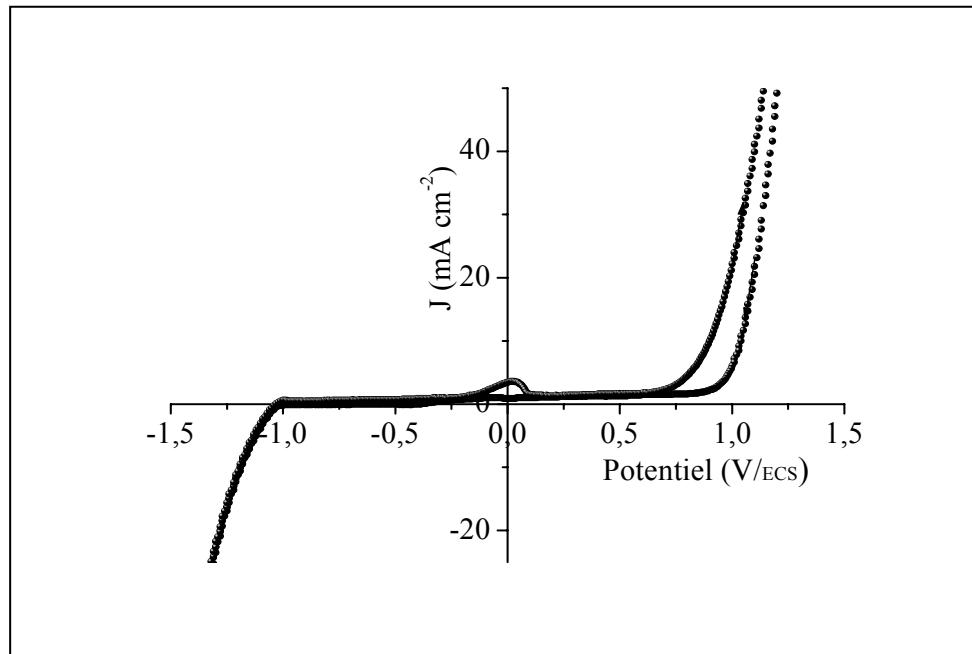


Figure III.16 : J(V) cyclique de CuInSe₂ (p) sous obscurité, dans KOH (0.5M)

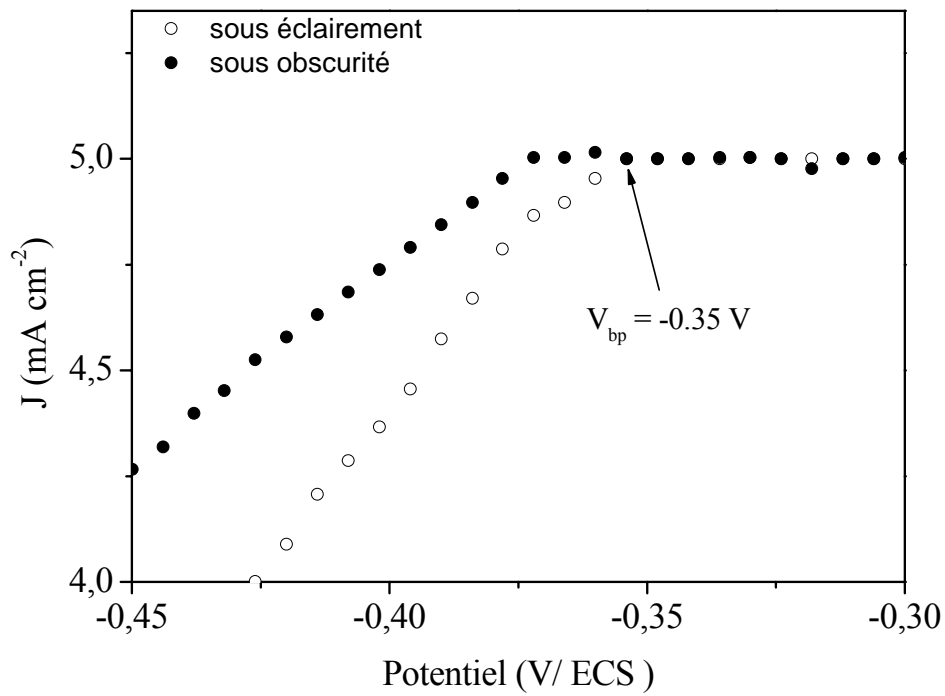


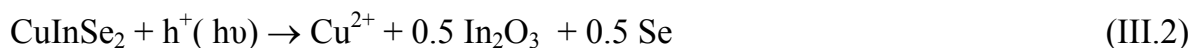
Figure III.17 : J(V) sous obscurité et sous éclaircissement, dans KOH (0.5M)

Néanmoins, si $J_{ph} \ll 1$, alors le tracé de J_{ph}^2 en fonction de V coupe l'axe des potentiels à la valeur V_{bp} égale à -0.42 V comme indiqué sur la figure III.18. Toutefois, ce potentiel V_{bp} sera déterminé de façon plus exacte par une autre méthode (C-V) qui sera exposée plus loin.

Pour confirmer la stabilité chimique de $CuInSe_2$, nous avons suivi la variation du courant en fonction de la tension appliquée, dans un milieu acide (KCl : 0.5M). Le tracé semi logarithmique (Fig.III.19) permet d'obtenir un potentiel de corrosion de 0.042 V, une densité de courant d'échange J_0 de $24.2 \mu A cm^{-2}$ et une résistance de polarisation de $4.27 k\Omega cm^{-2}$. Ces résultats confirment la stabilité de $CuInSe_2$.

Afin de préciser l'espèce probable déterminante, des expériences sous illumination ont été entreprises en utilisant deux valeurs du pH: 7 et 13.5. Le décalage de V_{bp} est trouvé égale à $dV_{bp} / d_{pH} = -0.058$ V pH^{-1} . Cette valeur, très proche de la pente de Nernst (0.060 V/pH) est attribuée à l'adsorption des ions (H^+ , OH^-) et la faible existence des états de surface dans la région du gap.

Il est à noter que pour des durées d'illumination longues et en absence des espèces électroactives dans la solution, nous avons remarqué une coloration bleue due à $Cu(H_2O)_6^{2+}$. Ce qui indique que $CuInSe_2$ subit la photo corrosion par les trous conduits vers l'interface. La photo dissolution de $CuInSe_2$ s'effectue selon la réaction suivante:



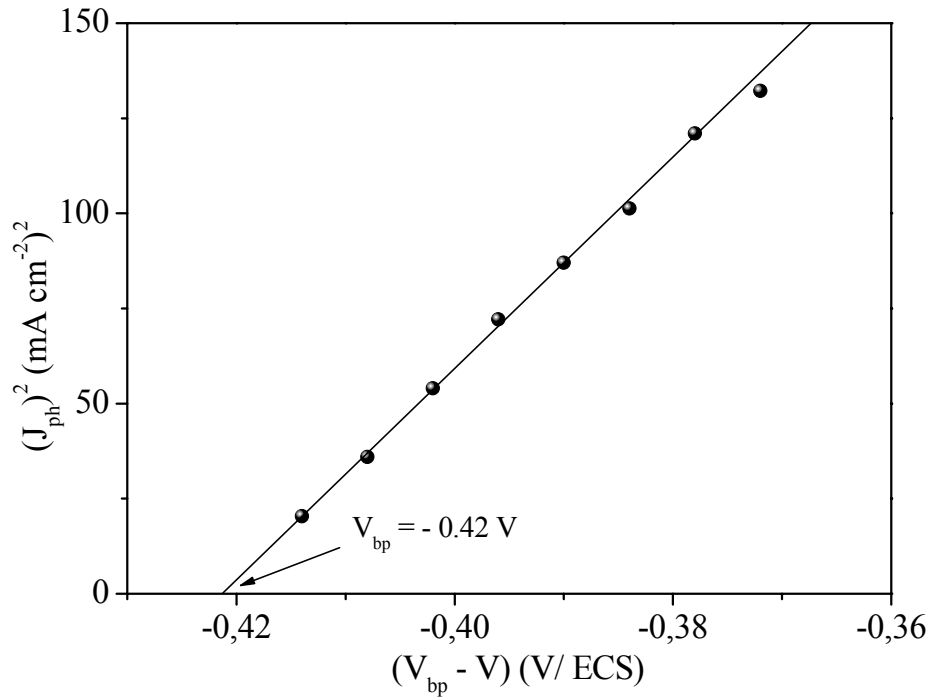


Figure III.18: Variation de J_{ph}^2 en fonction de V ; dans un électrolyte KOH (0.5M)

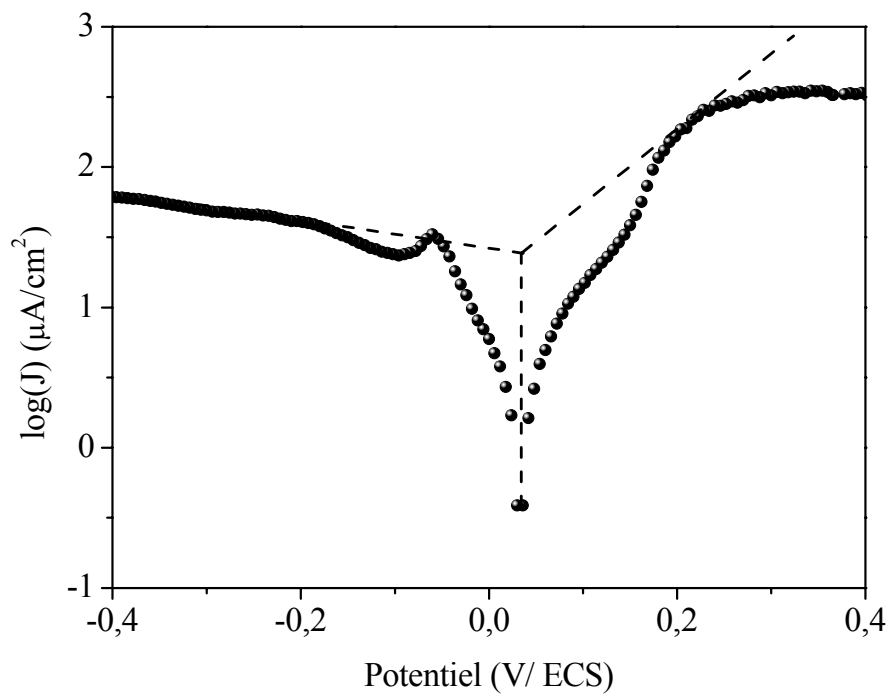


Figure III.19 : Tracé semilogarithmique (courbe Tafel); dans KCl (0.5M)

*Mesures de Capacité-Tension (C-V)

C'est une méthode fiable, très utilisée pour la détermination d'une part du type et de la densité de porteur de charges, d'autre part du potentiel de la bande plate du matériau étudié. Les mesures sont faites dans un milieu basique (KOH 0.5 M) à une fréquence fixée à 20 KHz.

La capacité (C) et la tension (V) sont reliées par l'équation de Mott-Schottky^{§§} [42] (voir Chapitre II). Le comportement linéaire avec une pente négative de C^{-2} en fonction de V (Fig.III.20) est une confirmation supplémentaire que CuInSe₂ est de type p et que la photo corrosion est moins sévère que dans le cas du type n.

La densité des porteurs de charges constante N_A , calculée à partir de la pente de la relation précédente est égale à $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Cette valeur est comparable aux densités (10^{16} et 10^{17} cm^{-3}) généralement trouvées pour ce matériau [1-2, 33] par des mesures d'effet Hall. Cependant, Shaban [43] rapporte récemment, des densités de 10^{15} cm^{-3} pour CuInSe₂ élaboré par Bridgman verticale. La valeur de N_A trouvée ($4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) indique une recombinaison faible des paires électron/trous (e^-/t^+) aux joints de grain et un déplacement des états de défauts plus loin du potentiel de bande plate avec l'existence de la recombinaison des charges spatiales et d'un champ électrique fort menant à une grande valeur de courbure de bandes B^{***} à l'interface. La valeur de B requise pour écarter le processus de recombinaison dépend du matériau considéré, Gerisher [44] considère qu'une valeur minimale de 0.3 V est nécessaire pour une recombinaison (e^-/t^+) nulle.

L'extrapolation de la partie linéaire à $C^{-2} = 0$ correspond à $(V_{bp} - kT/e)$ avec kT/e négligeable à température ambiante. La valeur de V_{bp} déduite est de -0.36 V. La faible valeur V_{bp} (-0.36 V) pourrait être due à la faible affinité électronique du sélénium.

^{§§} $C^{-2} = - (2/e\epsilon\epsilon_0 N_A) \{V - V_{fb} - kT/e\}$ où les constantes ont les significations habituelles

^{***} La courbure de bandes $B = |E_{ox/Red}^0 - V_{bp}|$ avec $|E_{ox/Red}^0|$ est le potentiel standard du couple redox (voir Chapitre I).

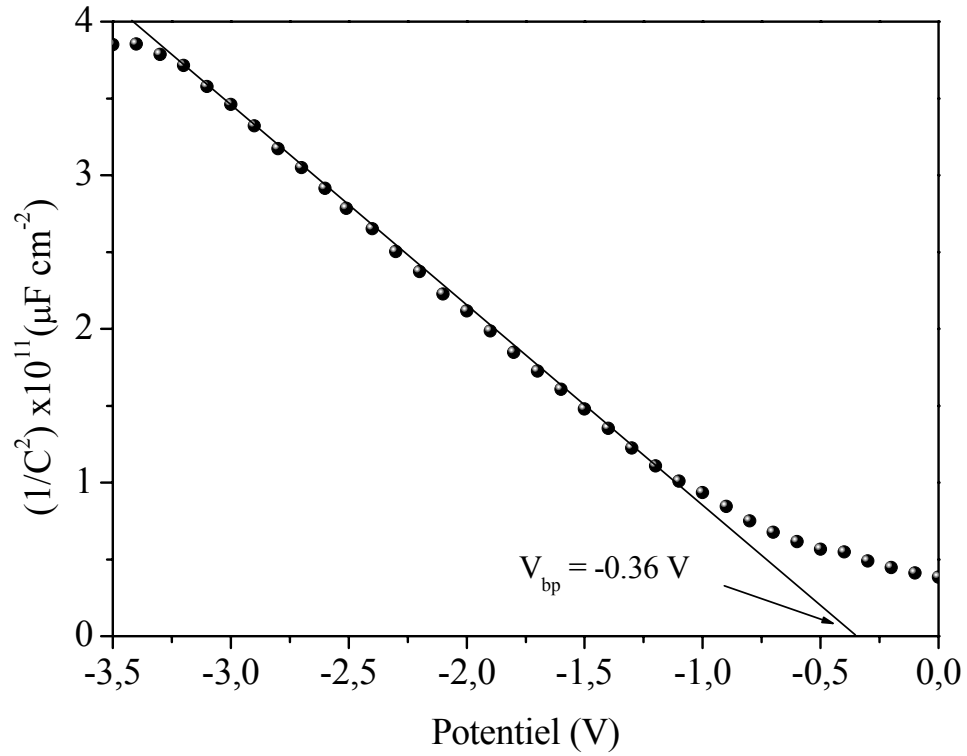


Figure III.20: Caractéristique Mott Schottky pour CuInSe₂ préparé par fusion directe.

* Diagramme énergétique:

La détermination exacte de V_{bp} à partir des mesures (C-V) et la connaissance de l'énergie d'activation ΔE permet de dresser le diagramme énergétique de $CuInSe_2$. La position de BV (P) est relié à V_{bp} par la relation:

$$P = e V_{fb} - \Delta E + 4.75 \quad (III.3)$$

la valeur trouvée (5.08 ± 0.10 eV) est typique pour les matériaux chalcopyrite dans lesquels BV est principalement formé des orbitales hybrides $Cu:3d-Se:4s$ [37]. Par conséquent BC est positionné à 4.13 eV en dessous du vide.

La largeur de la zone de déplétion ou de charge d'espace (W)^{†††} a une valeur de 38 nm, calculé pour un pliage de bande (B) de 0.5 V [44].

Le manque de résultats sur $CuInSe_2$ dans la littérature ne nous a pas permis de les comparer. Cependant, nous avons essayé de rassembler quelques données sur un matériau de la même famille notamment $CuInS_2$ et une comparaison des paramètres principaux des diagrammes de bande a été effectuée. Les paramètres des $CuInX_2$ ($X = S, Se$) sont résumés dans le tableau N°III.3. Le lecteur trouvera plus de détails dans la référence [45].

Le diagramme énergétique représenté sur la figure III.21, permet d'affirmer que $CuInSe_2$ est très adéquat pour la production d'hydrogène (voir chapitre IV).

*Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

C'est un outil important pour analyser les propriétés électriques des matériaux polycristallins en raison de la possibilité de corrélérer le comportement électrique de l'échantillon à sa microstructure.

La jonction semi-conducteur/électrolyte peut être assimilée à un circuit électrique équivalent comme déjà montré dans le chapitre II.

^{†††} La relation reliant la région de charges spatiales au pliage B est: $W = [2\epsilon\epsilon_0 (B - kT/e)/eN_A]^{1/2}$ avec $B = V - V_{fb}$.

Matériau	d_{Cu-X} (pm)	m^*/m_0	ϵ	μ_h ($cm^2V^{-1}S^{-1}$)	E_g (eV)	V_{bp} (V/ECS)
p -CuInS ₂	301 [46]	0.16 [49]	10.5 [49]	5 [51]	1.54 [47]	+0.21 [50]
p -CuInSe ₂	317 [46]	0.4	10 [48]	0.133	0.95	-0.36

Tableau N° III.3: Comparaison des principaux paramètres physiques de CuInX₂ (X= S, Se)

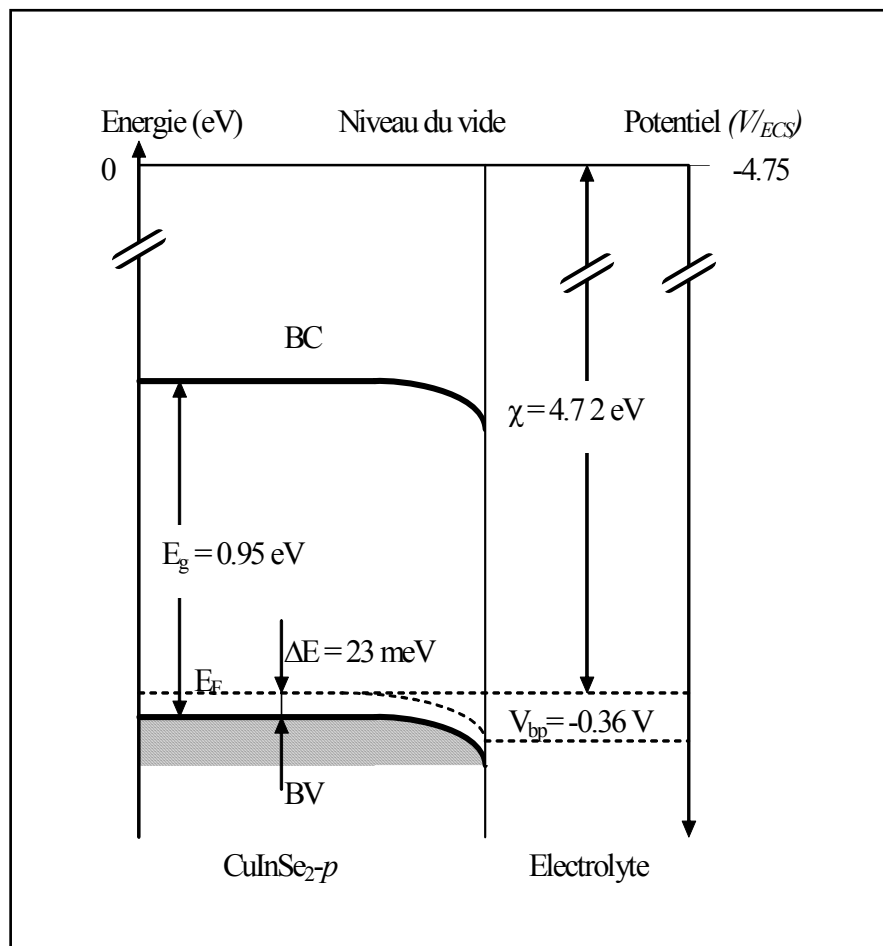


Figure III.21: Diagramme énergétique de la jonction CuInSe₂/électrolyte dans différents électrolytes

La représentation dans le plan complexe de Nyquist (Fig.III.22) (i.e. Z'' en fonction de Z') se résume à une seule boucle dans toute la gamme de fréquences étudiées (10^{-3} - 10^5 Hz). L'électrolyte, étant dépourvu d' O_2 dissout, les réactions anodiques et cathodiques sont sous contrôle d'activation pure et la boucle d'impédance correspond à une résistance R_t en parallèle avec une capacité C_{dc} . En effet, la variation de la partie imaginaire de Z en fonction de \log de f , représentée sur la figure III.23 est linéaire. Cet arc semi-circulaire a son centre au-dessous de l'axe des Z réel, avec un angle de 0.086 radian. Ceci est attribué à une seule barrière de la jonction SC/électrolyte et à la faible existence des états de surface dans le gap. La porosité de l'électrode peut également contribuer à ce comportement.

Pour une capacité d'une double couche (typiquement $< 50 \mu F cm^{-2}$) [52], la valeur de C_{dc} égale à $1.2 \mu F/cm^2$ trouvée, dans le cas étudié est faible, mais elle reste valable si l'on tient compte des conditions expérimentales (estimation de la surface réelle exposée à la solution, imperfection de la surface...).

Notons que l'arc, assimilé à une capacité pure est typique pour un matériau dipolaire ayant un processus de relaxation unique [53]; le système électrochimique peut être donc assimilé au circuit électrique représenté sur la figure III.22-insert. Le léger décalage de l'arc par rapport à l'origine indique une faible résistance en série attribuée à la résistance d'électrolyte (KOH) ($R_e=2.35 \Omega cm^2$).

La résistance due à la double couche R_t et aux contacts est évaluée à partir du diamètre du demi-cercle, sa valeur est d'environ $330 \Omega cm^2$.

La représentation Bode donne la variation du logarithme du module de l'impédance Z et la phase en fonction de la fréquence. La figure III.24 montre une valeur minimale de module de Z pour des fréquences supérieures à $10^3 s^{-1}$.

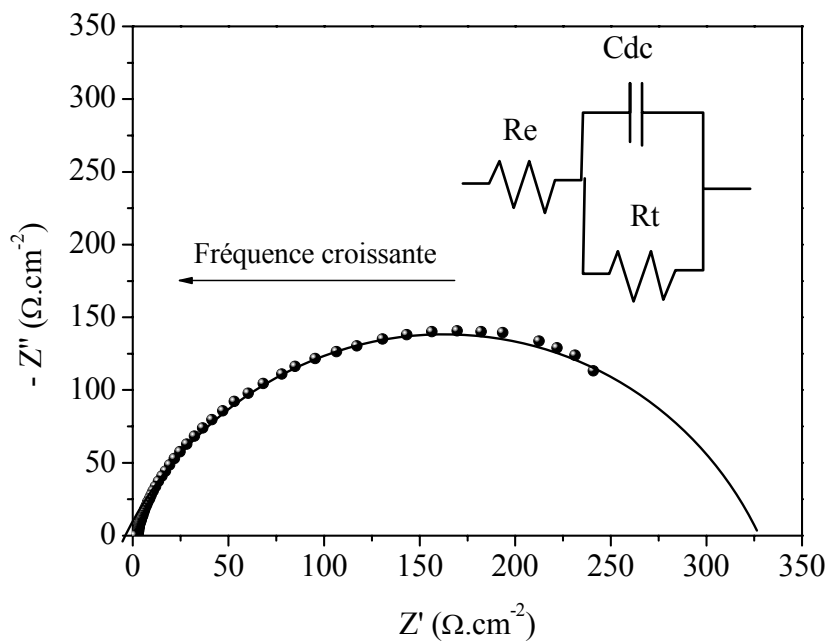


Figure III.22: Tracé Nyquist de l'impédance de la jonction CuInSe_2 / électrolyte pour des fréquences de 10^{-3} à 10^5 Hz dans un électrolyte KOH 0.5M; en insert circuit équivalent du système

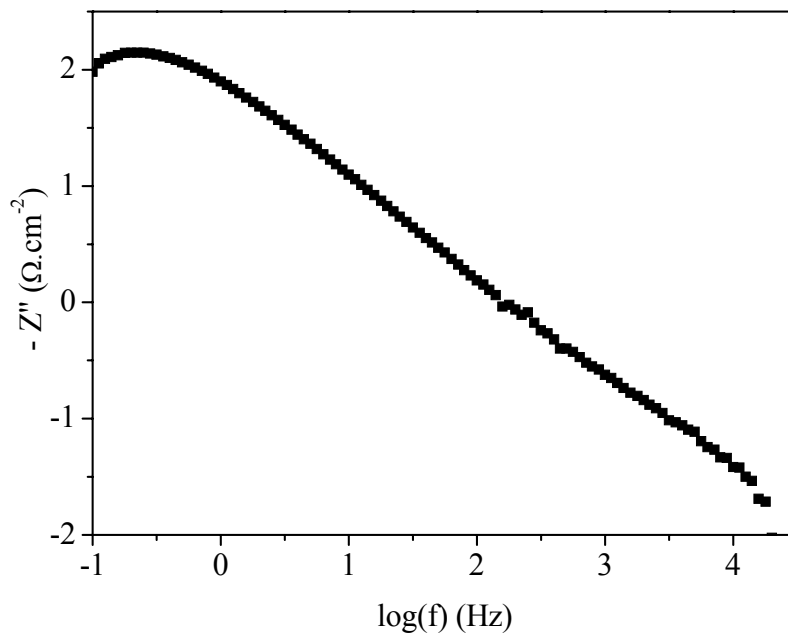


Figure III.23: Variation de la partie imaginaire de l'impédance de la jonction CuInSe_2 / électrolyte en fonction de $\log(f)$ (KOH 0.5M)

La tendance vers la saturation aux fréquences élevées indique que la plupart des électrons résultant, sont séparés par le champ électrique de jonction dans la zone de charge d'espace. Par contre, pour les hautes fréquences la pente tend à diminuer et favorise un régime résistif.

*** Cellule photoélectrochimique CuInSe₂-p/ KOH : 0.5 M, Na₂X²⁻ : 0.1 M /Pt.**

Une cellule PEC est caractérisée par la courbe photo courant- photo tension (J_{ph} - V_{ph}), enregistrée pour des résistances de charges variables. Le facteur de forme ($FF = J_m V_m / J_{sc} V_{oc}$), définit l'idéalité de la cellule. J_m et V_m peuvent être déterminés en calculant le produit à de divers points le long de la courbe. Le produit le plus élevé représente le rendement utile maximal. J_{sc} et V_{oc} sont respectivement le courant de court circuit et la tension de circuit ouvert (voir chapitre II).

Le rendement quantique de la cellule CuInSe₂-p/ KOH : 0.5 M, Na₂X²⁻ : 0.1 M / Pt est tracé pour deux couples rédox à savoir X²⁻= (S²⁻ et S₂O₃²⁻). Le facteur de forme FF relativement faible (0.54 et 0.42) de la cellule (Fig.III.25), respectivement pour S²⁻ et S₂O₃²⁻ peut être attribué à la résistivité du matériau, à la faible taille de grain et à la lenteur du système électrochimique CuInSe₂/X²⁻. Notons qu'aucune tentative de traitement chimique n'a été faite pour optimiser ce rendement quantique.

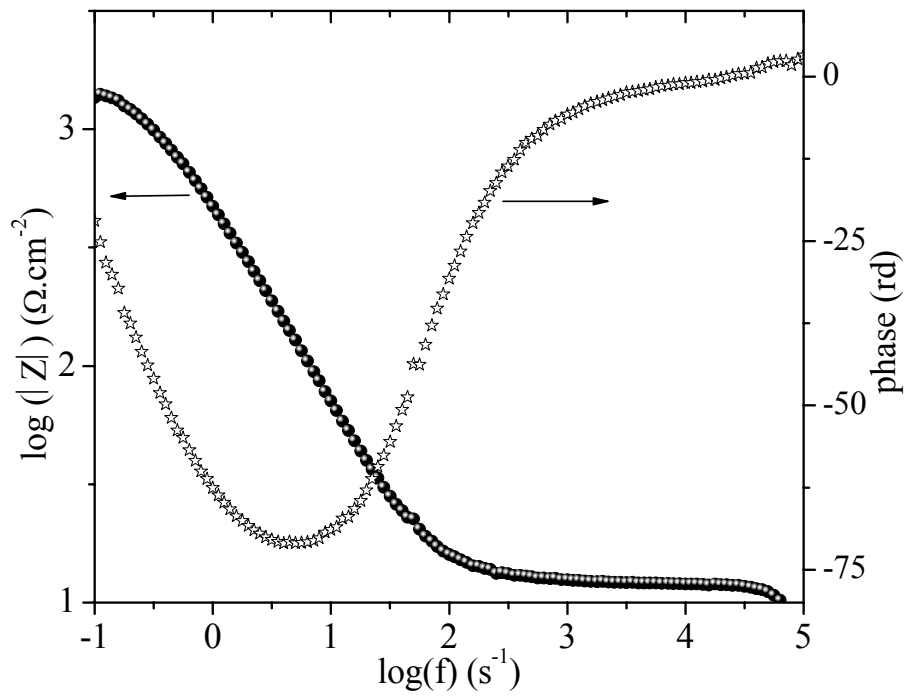


Figure III.24: Tracé Bode de l'impédance de la jonction CuInSe₂ / électrolyte (KOH 0.5M)

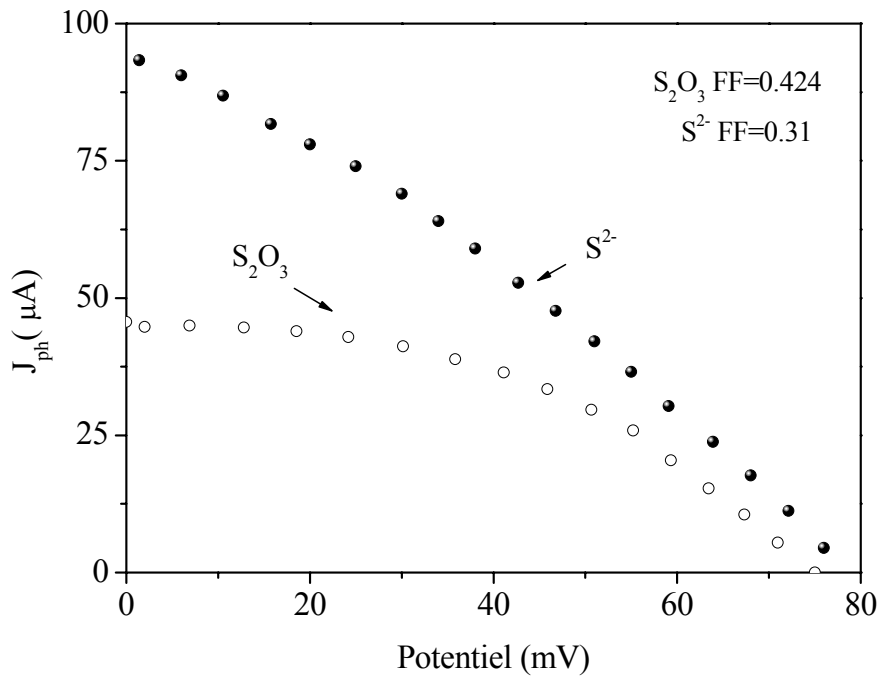


Figure III.25: Caractéristiques photocourant-phototension; dans différents couples redox.

III.C.2. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU CuIn_3Se_5

Actuellement, le composé ternaire CuIn_3Se_5 est l'un des matériaux les plus étudiés, il est supposé être un matériau clé pour une efficacité élevée des cellules photovoltaïques à base de couches minces de CuInSe_2 . Le mérite revient à l'équipe Schock, la première à avoir remarqué que les dispositifs présentant un rendement élevé avaient la surface de CuInSe_2 recouverte d'une couche riche en In [54]. Des études ultérieures ont montré que celle-ci était formée principalement du ternaire CuIn_3Se_5 et qu'elle existe pratiquement sur toutes les couches déposées par les méthodes d'évaporation, notamment la MOCVD [55], la coévaporation [56] sputtering [57] et PVD [58]. CuIn_3Se_5 massif est préparé par plusieurs techniques dont la fusion directe [59].

III.C.2.1. Caractérisation morphologique et structurale

Les photos MEB prises sur des échantillons stoechiométriques montrent que CuIn_3Se_5 est uniforme avec peu d'amas isolés de tailles variant entre 5 et 13 μm (Fig.III.25). Ce ci peut être attribué à la variation locale des conditions de croissance.

La figure III.26 montre le diffractogramme XRD, obtenu sur la poudre CuIn_3Se_5 . Le spectre est analogue à celui du CuInSe_2 avec les pics de la chalcopyrite. La présence des réflexions spécifiques (110) et (202) confirme la formation de la phase ODC de structure chalcopyrite imparfaite (SG : $P\bar{4}2c$) [56]. Ces réflexions ne satisfont pas les conditions d'extinctions pour le groupe spatial $I\bar{4}2d$ des chalcopyrites. L'orientation préférentielle selon [110] est différente de celle rapportée par d'autres chercheurs, souvent notée selon la direction [112] [60-61]. Le pic (110) est attribué à la différence de l'arrangement atomique des sous réseaux cationiques dans la structure. Il a été souvent lié à un composé binaire In_3Se_5 . Cependant, Ariswan et al attribuent ce pic à une structure stannite de groupe spatial $I\bar{4}2m$ [60]. La bonne qualité cristalline est confirmée par la résolution des pics (220/204) et (116/312).

La taille des cristallites ($\approx 10 \mu\text{m}$) est estimée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses.

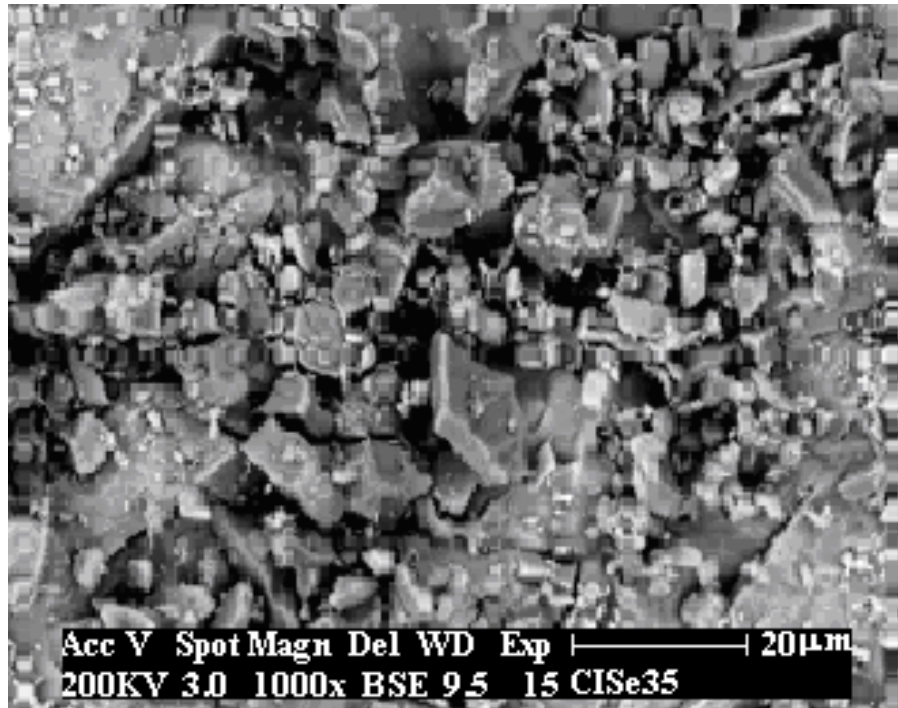


Figure III.25: Photo MEB prise sur un échantillon CuIn_3Se_5 préparé par fusion directe.

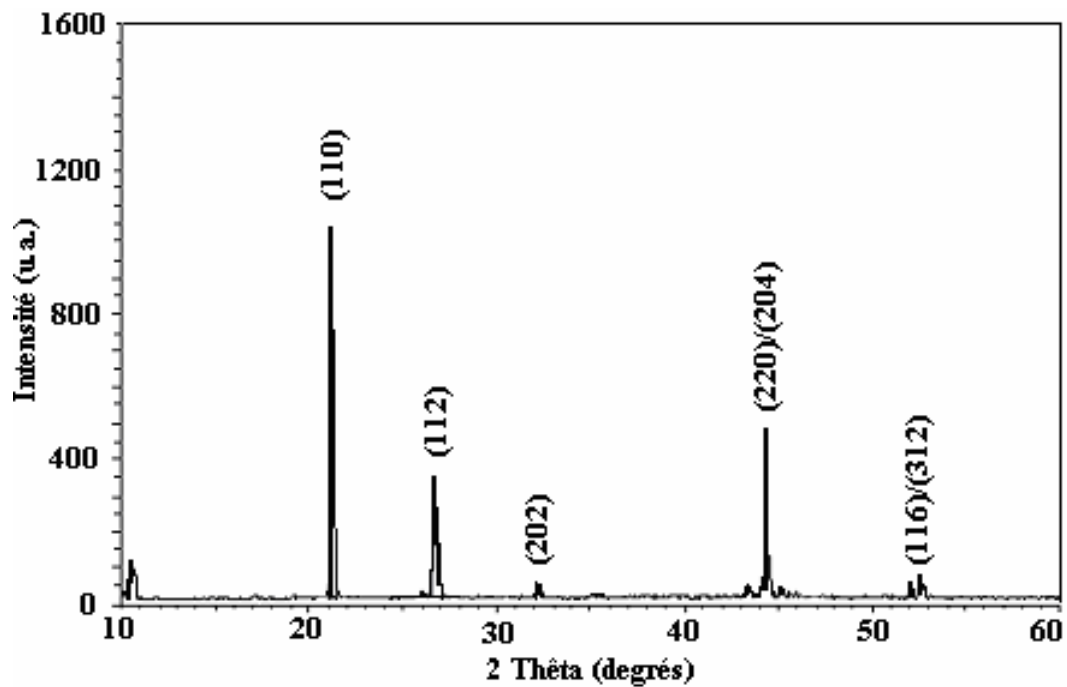


Figure III.26 : Spectre des rayons X obtenu pour CuIn_3Se_5 .

Les paramètres de maille $a = 5.8 \text{ \AA}$ et $c = 11.5 \text{ \AA}$ ($c/a = 2.003$) calculés à partir des principaux pics de diffraction, sont en bon accord avec ceux donnés dans la littérature ($a = 5.766 \text{ \AA}$, $c = 11.499 \text{ \AA}$) [61] et ($a = 5.759 \text{ \AA}$ et $c = 11.524 \text{ \AA}$) [62].

Comme pour CuInSe_2 , la composition chimique est déterminée par les mêmes techniques mais nous exposons les résultats obtenus par EDX et RBS seulement.

***Spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (EDX)**

La composition déterminée par EDX (Fig.III.27) a donné les résultats suivants: $\text{Cu} = 13.3 \text{ at\%}$, $\text{In} = 31.5 \text{ at\%}$, $\text{Se} = 55.2 \text{ at\%}$ ($\pm 0.1\%$). Cette composition est proche de celle de la composition stoechiométrique de départ avec un léger excès en Cu et en Se.

***Spectrométrie de rétro diffusion Rutherford (RBS)**

La figure III.27 (en insert) montre le spectre RBS pour CuIn_3Se_5 . La composition estimée par cette technique est : $\text{Cu} = 12.5 \text{ at\%}$, $\text{In} = 32.4 \text{ at\%}$, $\text{Se} = 55.1 \text{ at\%}$. Compte tenu des résultats EDX et RBS, la formule chimique du composé est : $\text{Cu}_{1.21}\text{In}_3\text{Se}_{5.18}$

III.C.2.2. Caractérisation optique

Le spectre de réflexion diffuse convertie en absorbance par la relation de Munk-Munk, représenté sur la figure III.28 (en insert) présente une région de basse absorbance presque plate pour les énergies faibles puis se transforme abruptement en montée à pente rapide à la limite d'absorption pour atteindre des valeurs élevées. Cette montée abrupte est attribuée à la transition permise entre les bandes. Comme pour CuInSe_2 , les mesures de réflexion diffuse permettent de déterminer le seuil minimal d'absorption directe qui correspond au gap optique lorsque celui-ci est direct.

Ayant une transition optique directe et permise entre les bandes paraboliques, la relation : $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g)$ est utilisée pour la détermination du gap optique (Fig.III.28). La valeur estimée 1.19 eV est proche des valeurs habituellement rapportées dans la littérature (1.2-1.3 eV) [63-66].

Comme établi par Jaffe et Zunger [67], la structure électronique, y compris le gap optique, sont très sensibles à l'arrangement atomique dans le réseau. Ils ont prévu pour CuIn_3Se_5 une transition directe avec un $E_g \sim 1.21 \text{ eV}$ supérieur à celui de $\text{CuInSe}_2 \sim 1.04 \text{ eV}$.

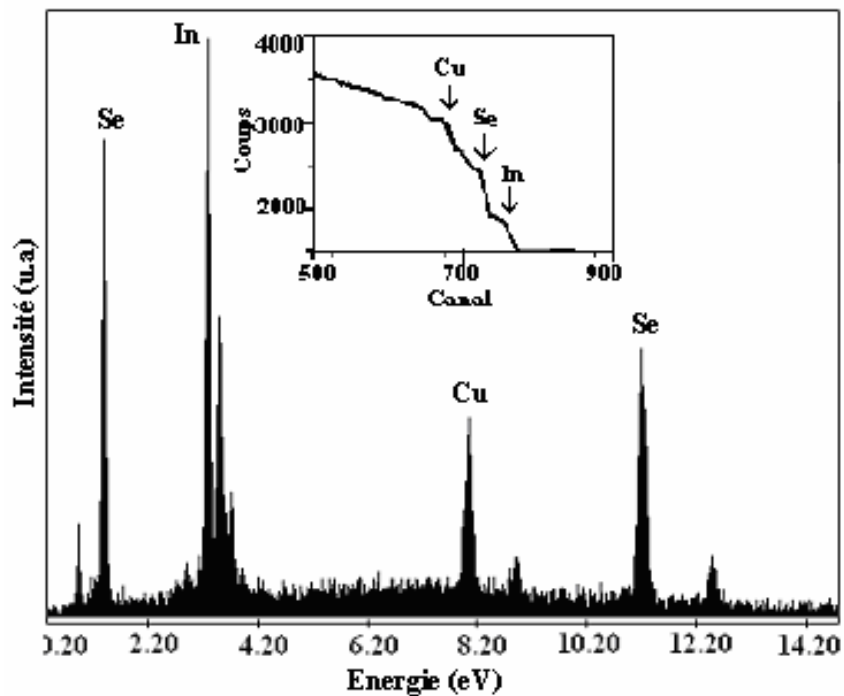


Figure III.27: Détermination de la composition du CuIn_3Se_5 par EDS En insert, par RBS.

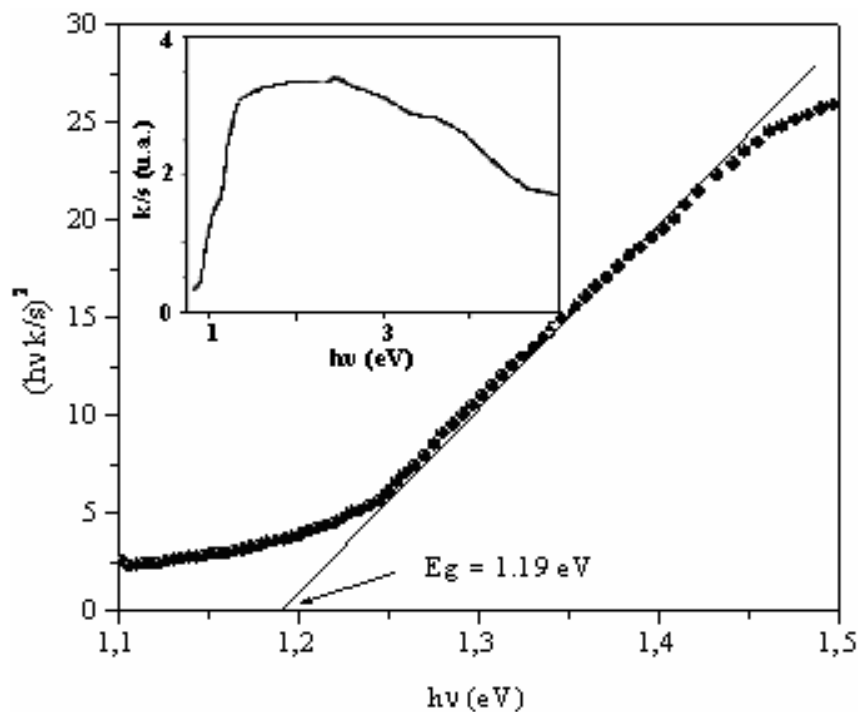


Figure III.28: Détermination de E_g à partir de la réflexion diffuse sur CuIn_3Se_5 . En insert, variation de k/s en fonction de l'énergie ($h\nu$).

Cette augmentation de E_g est attribuée à la diminution de Cu qui réduit la répulsion $Se:4p-Cu:3d$ entre bandes, due à la diminution du caractère d [68] (voir Chapitre I).

III.C.2.3. Caractérisation électrique

* Mesures de la conductivité électrique

La conductivité (σ) de $CuIn_3Se_5$ est thermiquement activée comme le montre la variation de $\log\sigma$ en fonction de $1/T$ sur la figure III.29. L'énergie d'activation calculée dans la phase échauffement jusqu'à 423 K est égale à 0.52 eV. Ceci est en accord avec les valeurs données dans la littérature [69]. Cette valeur élevée ($\sim E_g/2$) indique que $CuIn_3Se_5$ est à conductivité intrinsèque et presque tous les donneurs sont liés à température ambiante. Par conséquent, l'augmentation de conductivité vient principalement de l'activation thermique de la densité de porteurs. La valeur ΔE_σ est conforme à un mécanisme de conduction par saut de petits polarons où seulement un nombre limité de porteurs est délocalisé [70]. Ces petits polarons sont connus pour avoir une concentration faible et une mobilité élevée.

Par analogie avec $CuInSe_2$ pour lequel il a été établi que l'oxydation à 423 K et 673 K conduit à la formation d'oxydes d'In et de Se [71], le changement de pente à 421 K est attribué à l'oxydation partielle de $CuIn_3Se_5$ en oxydes moins conducteurs, comme indiqué par la pente plus élevée. En revanche, la crête à 443 K avec un changement de signe de la conductivité indique une transition irréversible d'un comportement semi-conducteur vers un comportement métallique du système polyphasé.

La masse efficace m^{***} calculée est de $0.03 m_0$, m_0 étant la masse de l'électron au repos. La conductivité et la mobilité sont proches de celles mesurées dans le grain. En effet ; la densité expérimentale est 90% de la valeur théorique. D'autre part, le libre parcours moyen (l) des électrons, estimé à partir de la relation $l = v \tau^{§§§}$ a une valeur de 20 nm. Cette valeur étant plus grande que la séparation moyenne entre les donneurs, celle-ci a été estimée à 0.4 nm à partir de la densité N_D en supposant une distribution aléatoire. Ainsi, on peut conclure que la conductivité ne peut être attribuée au mécanisme de dispersion.

*** Calculé à partir $\Delta E_\sigma = e^4 m^*/2(4 \pi \epsilon_0 h)^2$, e étant la charge d'électron [35].

§§§ La vitesse thermique $v_{th} = (3kT/m^*)^{0.5}$ et le temps de relaxation $\tau (= \mu m^*/q)$.

La mobilité des électrons μ_{300K} ($200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{sec}^{-1}$) a été calculée à partir de la relation ($\sigma = e\mu N_D$) et est supérieure à celle rapportée dans la littérature ($50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{sec}^{-1}$ pour $N_D = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) [63].

* Mesures du pouvoir thermoélectrique

Alors que la conductivité des matériaux poly-cristallins est dominée par les joints de grains et les imperfections de réseau (chapitre II), le pouvoir thermoélectrique en est moins sensible. La variation thermique du pouvoir thermoélectrique est représentée sur la figure III.30. S est négatif suggérant que les porteurs majoritaires sont des électrons, la valeur relativement grande indique une basse densité N_D de porteurs de charges. La grande pente dS/dT implique que les électrons se déplacent dans une bande de conduction étroite composée principalement d'orbitales cationiques [42] avec une faible mobilité.

S diminue avec l'augmentation de la température et tend vers une saturation. Cette diminution peut être attribuée soit à une génération thermique d'électrons par ionisation d'impureté (processus extrinsèque) soit à une activation thermique de la mobilité. Dans ce cas S [72] est bien décrit par la relation :

$$S = k/e \{ \Delta E_S/kT + C \} = (k/e) \text{Ln } N_o/N_A \quad (\text{III.4})$$

C , une constant indiquant le type de polarons (petit ou large) peut être négligée. Cette supposition est valable dans le cas où $E_g \gg 4 \text{ kT}$ ce qui est le cas pour la gamme de températures étudiées. N_o/N_A est le rapport de la densité de polarons qui participent au processus de conduction et de la densité des sites disponibles. De plus, nous observons les changements de pentes aux températures 393 et 450 K, proches de celles déterminées à partir de la conductivité. Le composé est alors stable jusqu'à 423 K, température au delà de laquelle il se transforme irréversiblement en oxydes. L'énergie d'activation ΔE_S , calculée à 350K, a une valeur de 9 meV; la grande différence entre les énergies d'activations ΔE_σ et ΔE_S est une indication d'un mécanisme de conduction par saut de petit polarons comme déjà déterminée par les mesures de conductivité. ΔE_S est légèrement inférieure à celle rapportée dans la littérature [73].

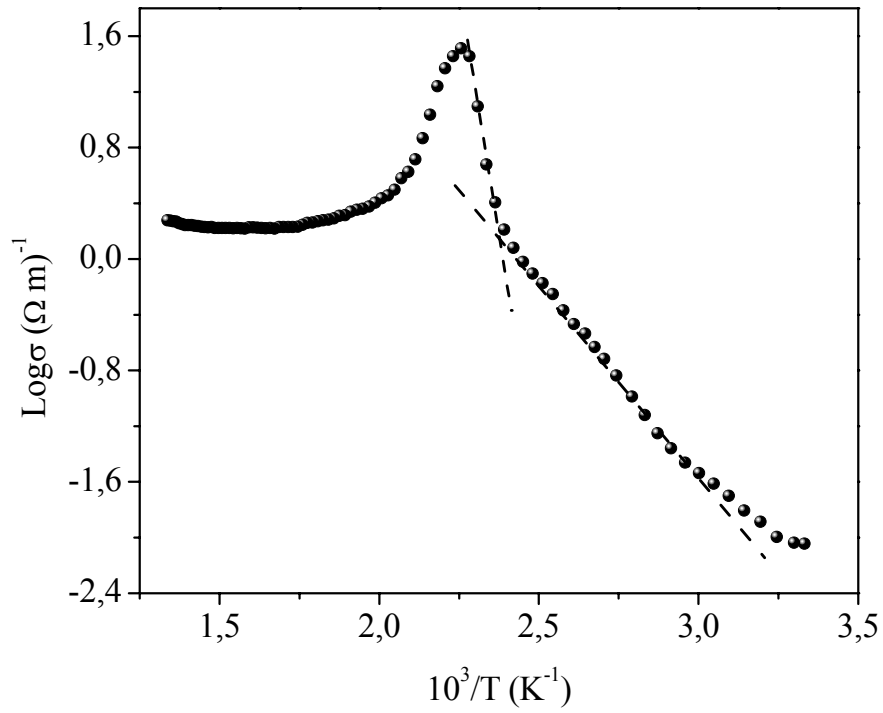


Figure III.29: Variation de $\log \sigma$ en fonction de l'inverse de la température pour CuIn_3Se_5 .

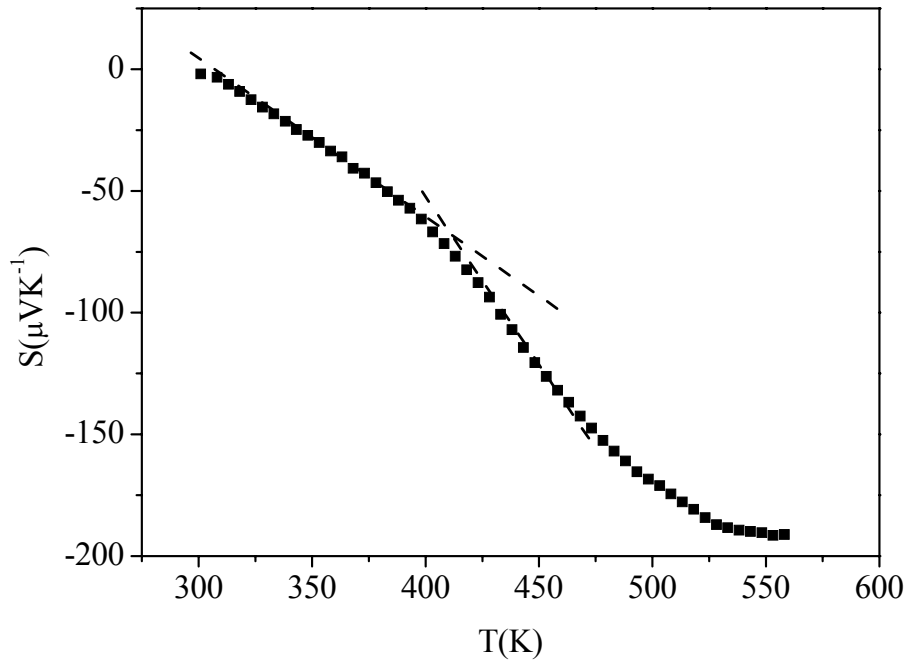


Figure III.30: Variation du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température

III.C.2.4. Caractérisation photoélectrochimique: caractérisation de l'interface CuIn_3Se_5 / électrolyte

* Stabilité chimique:

La stabilité chimique de CuIn_3Se_5 a été étudiée. Comme pour CuInSe_2 , ce composé montre une inertie chimique dans la gamme entière de pH. La corrosion est prédite pour être moins sévère. Le taux de corrosion en milieu KCl (0.5M), calculé à partir du cuivre titré par iodométrie, est égal à 10^{-5} mole mois⁻¹cm⁻². Cette faible valeur est corroborée par le tracé semi logarithmique (logJ-V) (Fig.III.31) où un potentiel de corrosion de -0.72 V, une densité de courant d'échange J_0 de $93.4 \mu\text{A cm}^{-2}$ et une résistance de polarisation de $568.4 \Omega \text{ cm}^{-2}$ ont été déterminés. Notons que plus la valeur de J_0 est faible, plus le matériau est stable (non corrodé). En effet, les réactions de corrosion mettent en jeu des électrons qui se manifestent par un courant électrique.

*Voltamétrie cyclique

La caractéristique $J(V)$ dans l'obscurité, représentée sur la figure III.32 suit une hystérésis. Elle est obtenue par un balayage de -1.5 V vers la direction anodique avec une vitesse de 10 mV/s, dans un milieu basique. La courbe montre une jonction au contact de l'électrolyte avec un courant sous obscurité J_d de $10 \mu\text{A cm}^{-2}$. On remarque une crête d'oxydation à -0.4 V, due au couple Se/Se^{2-} moins prononcée que celle à -0.16 V due à l'oxydation de Cu^+ à Cu^{2+} . En balayage inverse, on observe deux pics de réduction, situés à -0.75 V et -0.31 V indiquant la réversibilité de ce phénomène électrochimique. L'augmentation du photo courant (J_{ph}) le long des potentiels positifs confirme la conductivité n du matériau. La diminution lente de J_d après la suppression de l'irradiation indique un transfert lent des électrons en excès. Ceci suggère que la vitesse déterminante dans le processus PEC peut être régi par l'approvisionnement en électrons se déplaçant avec une faible mobilité dans une bande étroite dérivant des orbitales cationiques.

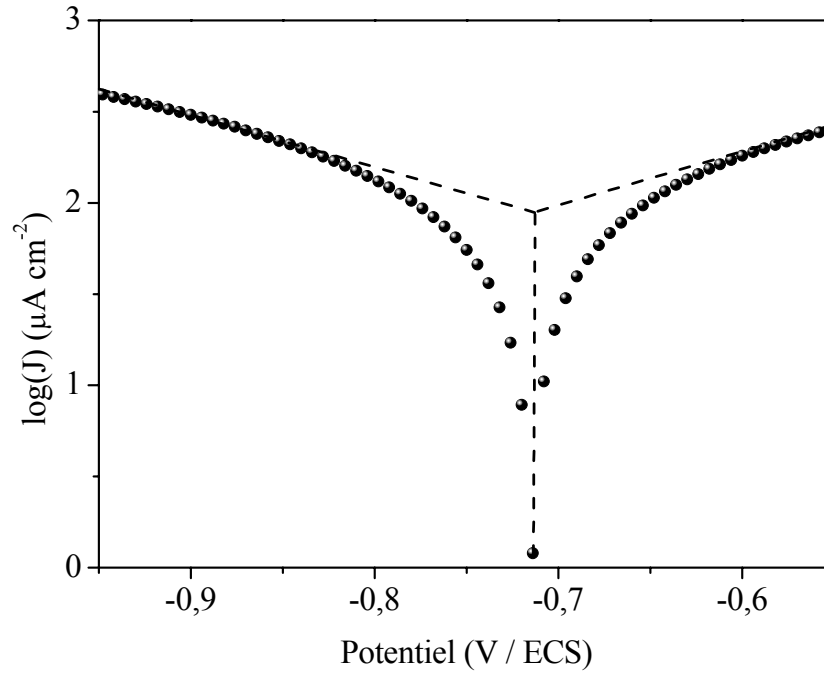


Figure III.31 : Tracé Tafel dans une solution KCl 0.5M et sous obscurité pour CuIn_3Se_5 .

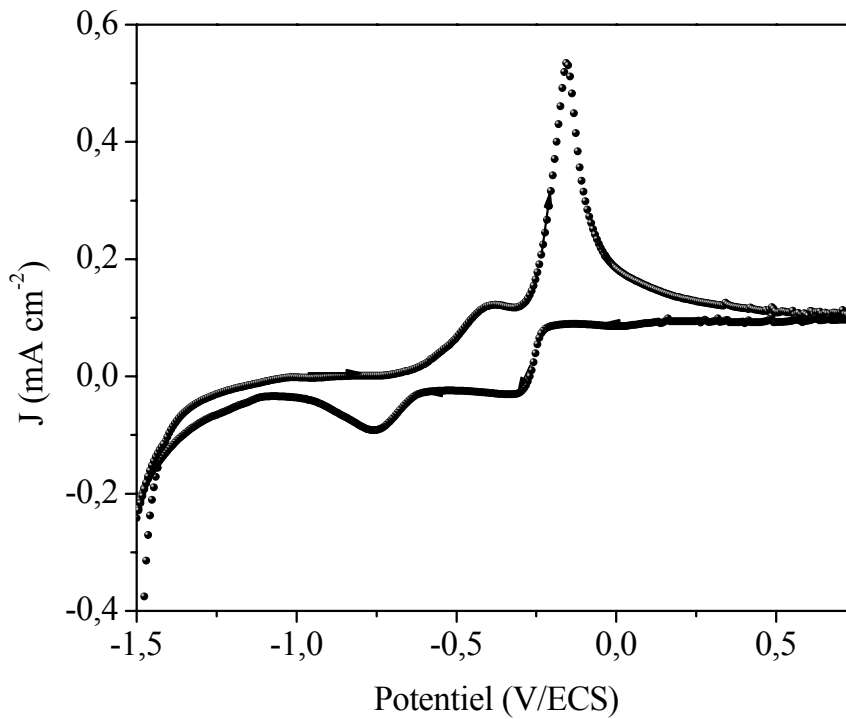


Figure III.32 : Courbe $J(V)$ cyclique sous obscurité et dans une solution KOH 0.5M avec une électrode de CuIn_3Se_5 .

Le tracé de J_{ph}^2 **** en fonction du potentiel appliqué V donne une valeur approchée de V_{bp} égal à -0.24 V (Fig.III.33).

En absence d'un capteur de trous approprié (comme $S_2O_3^{2-}$) et pour de longues durées d'illumination, $CuIn_3Se_5$ peut être attaqué par les phototrous (porteurs minoritaires) qui sont conduits à l'interface. La réaction qui se produit est donnée par:



Ceci se traduit par des barrières de Se isolantes qui bloquent le photocourant.

*Mesures de Capacité-Tension (C-V)

L'échange des porteurs majoritaires s'effectue d'une manière directe et l'interface semi-conducteur/électrolyte est comparable à un condensateur plan où la capacité totale égale à celle de Helmholtz en parallèle avec celle de la charge spatiale (voir Chapitre I). Cependant, à cause de la faible valeur de la constante diélectrique du $CuIn_3Se_5$ ($\epsilon \sim 15.6^{\dagger\dagger\dagger}$ [35]), $C_H \gg C_{SC}$ et le terme $(1/C_H)$ peut être négligé. Dans ce cas C est donnée par la relation de Mott-Schottky**** [42].

La variation linéaire implique une densité de charge N_D constante. La faible valeur de N_D ($3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), calculée à partir de la pente de la courbe (C^2 -V) conduit à une grande largeur de la zone de déplétion $W \sim 130 \mu\text{m}$, calculée pour une courbure de bande de 0.5 V [44, 74].

L'extrapolation de cette courbe coupe l'axe des potentiels à $(V_{bp} - kT/e)$, d'où $V_{bp} = -0.22$ V. Cette valeur est légèrement plus faible que celle obtenue à partir de $J_{ph}^2(V)$ ce qui implique une quasi absence des états de surface. La pente positive et la valeur de V_{bp} permettent de confirmer le type de conductivité n de $CuIn_3Se_5$.

**** Rappelons que le photo courant J_{ph} est relié au potentiel appliqué par la relation: $J_{ph}^2 = \text{const.} \alpha^2 W^2 (V - V_{fb})$

††† ϵ a été évaluée à partir d'une relation empirique : $\epsilon = 181.8/E_g$ avec E_g le gap optique du matériau.

**** $C^2 = - (2/\epsilon\epsilon_0 N_A) \{V - V_{fb} - kT/e\}$ où les constantes ont les significations habituelles

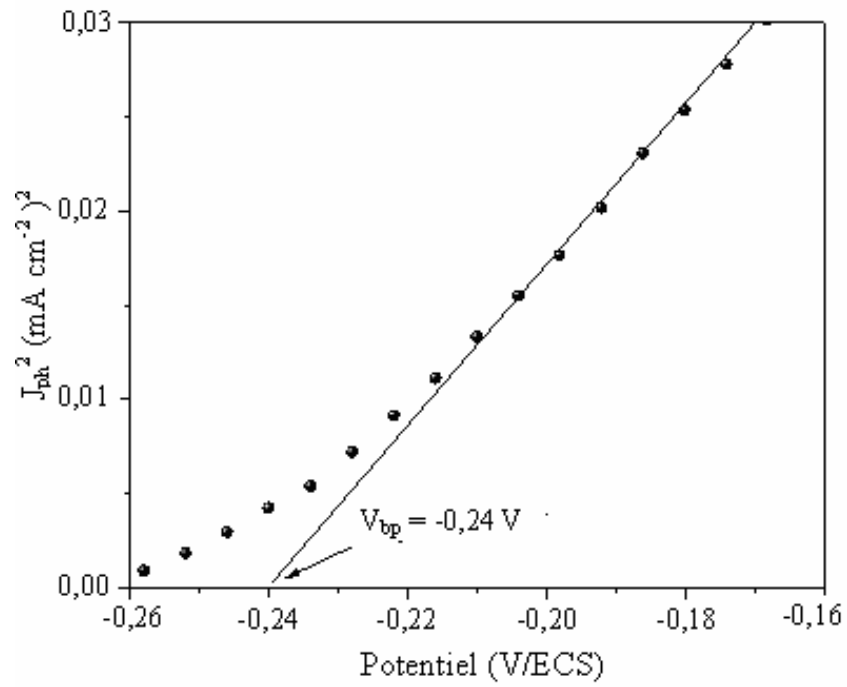


Figure III.33 : Détermination de V_{bp} à partir de J_{ph} .

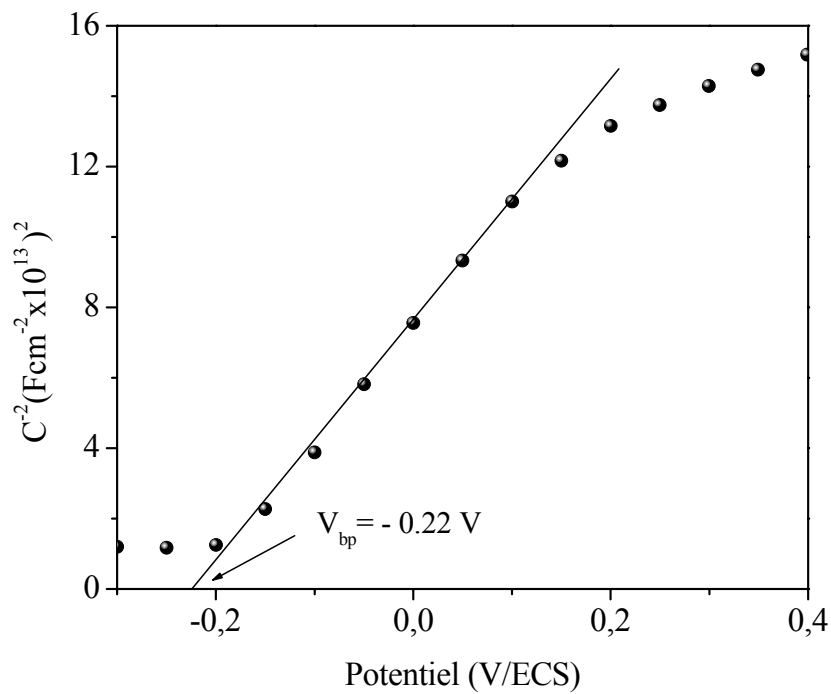


Figure III.34: Détermination de V_{bp} à partir de la relation de Mott-Schottky.

* Diagramme énergétique:

V_{bp} décrit la position du niveau de Fermi (E_F) dans l'échelle électrochimique et devrait provoquer une grande courbure de bande de bandes à l'interface. Les phototrons produits dans la longueur de diffusion ont une probabilité élevée de diffuser pour atteindre la région de champ électrique de jonction. Comme déjà mentionné dans la partie théorique, V_{bp} peut être prédit à partir de l'affinité électronique^{§§§§} [75] en utilisant une relation empirique. Le calcul effectué pour $CuIn_3Se_5$ donne une affinité de 3.99 eV. De cette valeur on tire un V_{bp} ^{*****} de -0.24 V en très bon accord avec la valeur expérimentale (-0.22 V).

La valeur de l'affinité électronique calculée en utilisant AE_{exp} est de 4.01 eV, une valeur typique pour les matériaux dans lesquelles BC est formée essentiellement des orbitales d'indium [73] séparée par un gap optique direct de BV (5.18 eV) constituée principalement du caractère Se-Cu. En effet, dans les ternaires à base de Cu, BV est formée principalement des états de Se-4p avec un mélange d'orbitales Cu-3d [68] (voir chapitre I).

A partir des valeurs de BV, BC et V_{bp} , nous avons dressé le diagramme énergétique de $CuIn_3Se_5$, représenté sur la figure III.35.

*Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La caractérisation par SIE est effectuée à 0.302 V (OCP, open circuit potential). Le tracé de l'impédance dans le plan Nyquist (Fig.III.36) montre un demi-cercle incomplet aux hautes fréquences ($2 \times 10^3 - 10^5 \text{ s}^{-1}$) suivi d'une variation linéaire aux basses fréquences. Comme déjà vu au chapitre II, ceci correspond à un transfert faradique de charge [76]. Nous notons un léger décalage par rapport à l'origine indiquant une basse résistance en série correspondant à la résistance de l'électrolyte ($R_e = 15.3 \Omega \text{ cm}^2$). La résistance de transfert R_t est obtenue à partir du diamètre du cercle ($R_t = 27.9 \Omega \text{ cm}^2$). La pulsation caractéristique ω_o au maximum de l'arc de cercle permet le calcul de la capacité de la double couche $C_{dc} \{= 1/(\omega_o R_t)\}$. La valeur trouvée est $900 \mu\text{F cm}^{-2}$.

^{§§§§} $AE_{the}(CuIn_3Se_5) = \chi(CuIn_3Se_5) - 0.5 E_g$, $\chi(CuIn_3Se_5)$ est l'électronégativité de ce composé.

^{*****} L'affinité expérimental $AE_{exp}(CuIn_3Se_5)$ est calculée à partir de la relation: $AE_{exp} = 4.75 - eV_{fb} - \Delta E_\sigma$

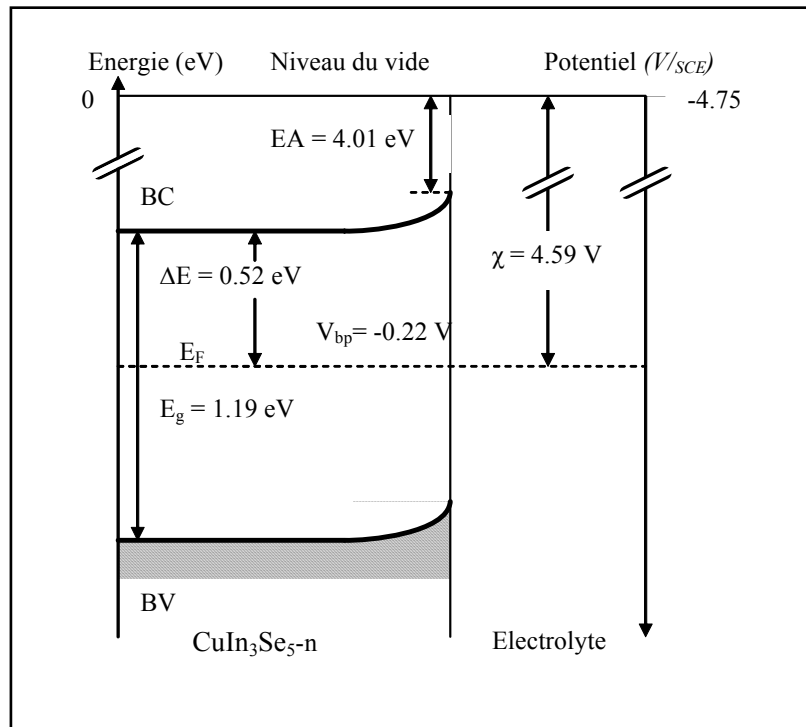


Figure III.35: Diagramme énergétique de CuIn_3Se_5

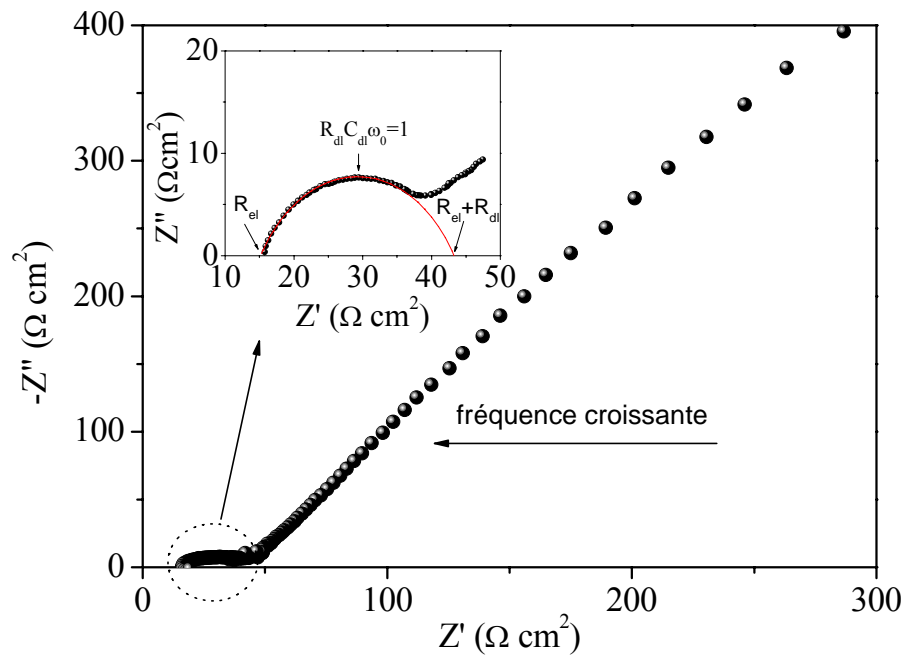


Figure III.36 : Diagramme d'impédance dans l'intervalle de fréquence 10^{-3} - 10^5 Hz pour CuIn_3Se_5 .

La représentation Bode (Fig.III.37) montre une valeur minimale de Z à une fréquence de l'ordre de $6.4 \times 10^4 \text{s}^{-1}$. La tendance vers la saturation aux fréquences élevées indique que la plupart des électrons, sont séparés par le champ électrique de jonction dans W . Par contre, pour les basses fréquences la pente tend à diminuer et favorise un régime résistive.

Le circuit électrique équivalent, représenté sur la figure III.38 est similaire à celui de CuInSe_2 avec une branche Faradique formée d'une impédance, somme de la résistance de transfert R_1 et de l'impédance de Warburg Z_w .

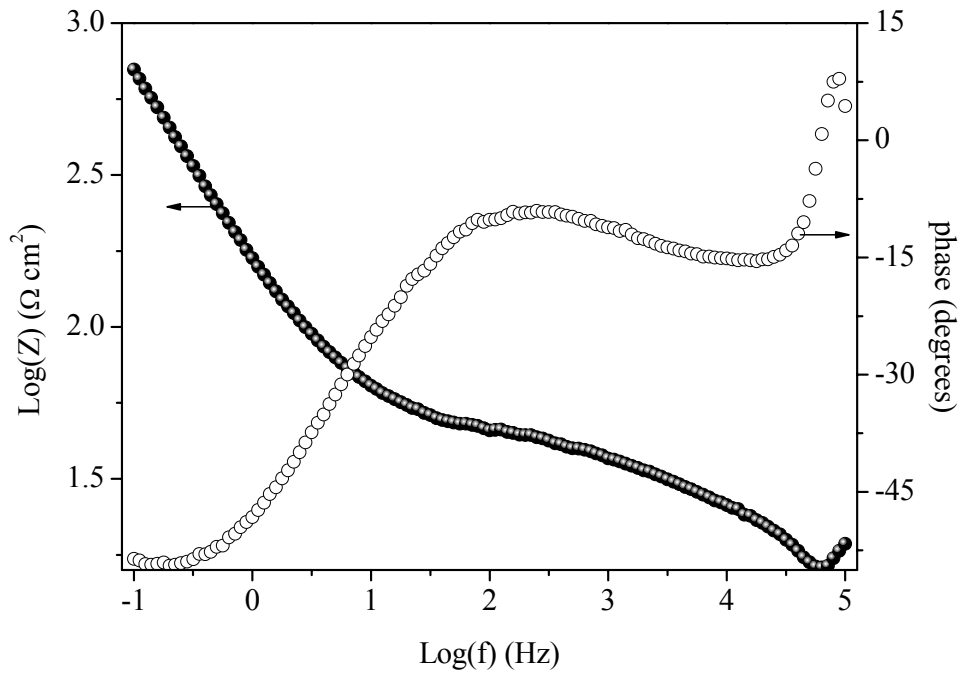


Figure III.37 : Représentation Bode et variation de la phase avec le log de la fréquence.

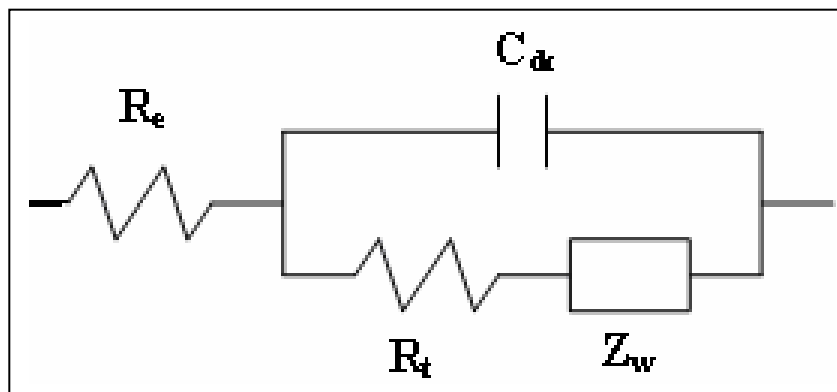


Figure III.38 : Circuit équivalent de la jonction $\text{CuIn}_3\text{Se}_5 / \text{KOH } 0.5\text{M}$.

III.C.3. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES QUATERNAIRES $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$

Introduction

Les composés quaternaires $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$, obtenus par substitution de Ga à In dans le composé ternaire CuIn_3Se_5 , sont actuellement très étudiés. On rapporte dans la littérature l'élaboration de ces matériaux par Bridgman et par fusion.

Les composés ont été synthétisés à Montpellier II par la technique de fusion directe, sous un vide secondaire (10^{-6} torr) et dans un four horizontal.

III.C.3.1 Analyse structurale et de composition

* Caractérisation structurale

Les diffractogrammes XRD, représentés sur la figure III.39 montrent que les composés $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ où x est le rapport $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$, ont une structure tetragonale avec une orientation préférentielle suivant (112) pour tous les composés. La position du pic (112) se trouve décalée de $2\theta = 26.82^\circ$ pour CuIn_3Se_5 ($x=0$) à $2\theta = 28.2^\circ$ pour CuGaSe_2 ($x=1$). L'intensité du pic (220/204) augmente avec l'ajout de Ga et semble dominer pour les valeurs de x entre 0.4 et 0.6. Cette constatation est en accord avec les résultats donnés par Walter [77] pour $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$. De même, l'intensité du pic (312/116) augmente notablement avec la teneur de Ga dans le composé. Vers $x=1$, son intensité devient comparable à celle du (220/204), avec toute fois la présence remarquable du pic (112). Cependant, Miguel [78] dans une étude des couches minces de $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ trouve des pics (112) et (204/220) d'intensités comparables. Le pic (204/220) prédomine pour $x > 0.59$.

La taille des grains (D_{hkl}), calculée à partir de la relation de Scherrer diminue avec l'augmentation de Ga. En effet, la distance à mi-hauteur du pic principal pour chaque composé, augmente avec la teneur en Ga. D_{hkl} varie de 15.08 \AA à 3.19 \AA respectivement pour $x=0$ (CuIn_3Se_5) et $x=1$ (CuGa_3Se_5).

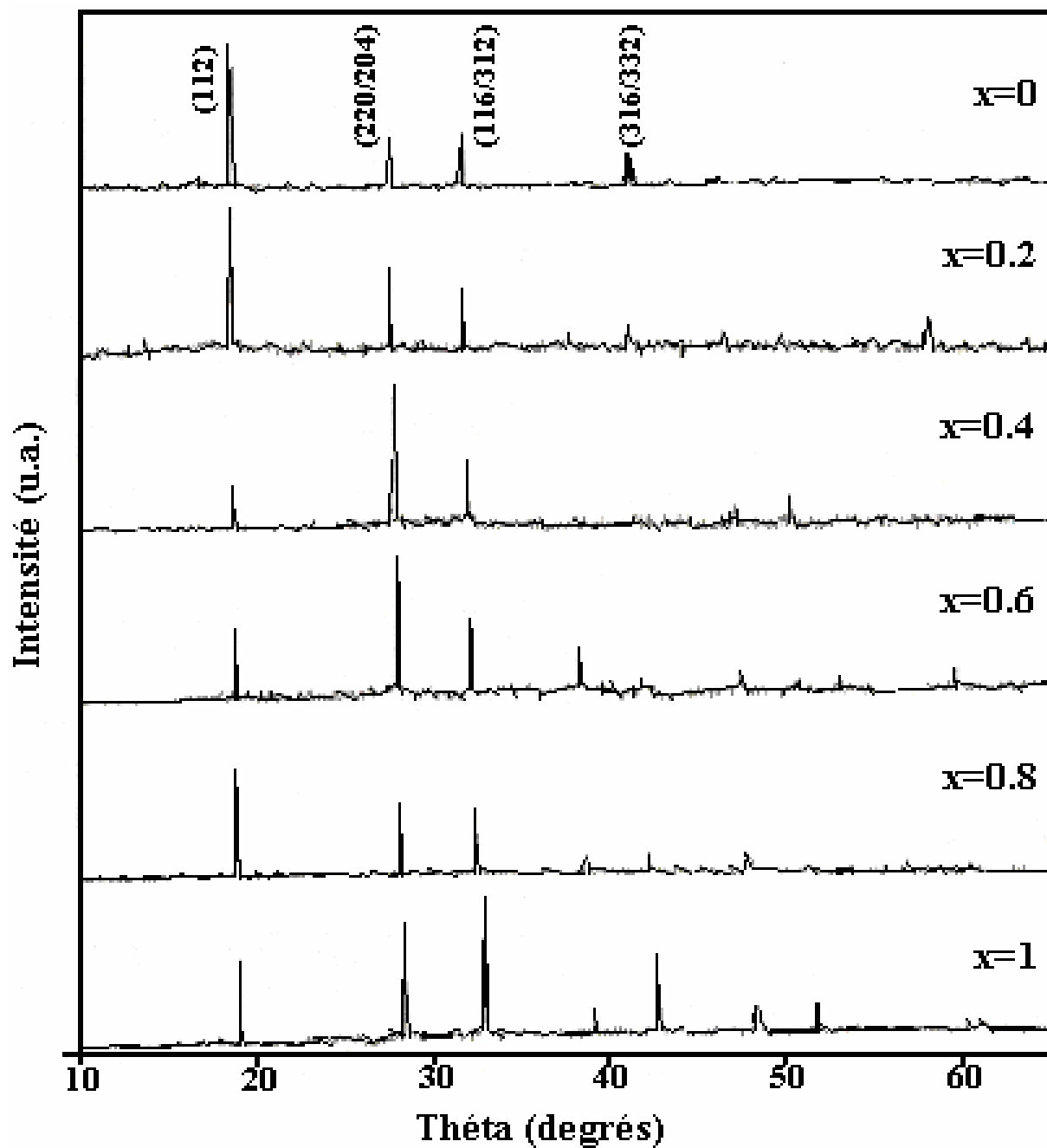


Figure III.39 : Diffractogrammes XRD des composés $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$.

Les paramètres de maille, calculés à partir des pics les plus intenses pour $x=0$ (CuIn_3Se_5) sont $a=5.754 \text{ \AA}$ et $c=11.51 \text{ \AA}$ comparables à celles données par Honle [79] pour le massif ($a=5.755 \text{ \AA}$ et $c=11.52 \text{ \AA}$). Ces paramètres diminuent avec l'augmentation de Ga. Les valeurs pour CuGaSe_2 sont $a=5.51 \text{ \AA}$ et $c=10.96 \text{ \AA}$. Ainsi, le volume de la maille élémentaire diminue avec l'augmentation du pourcentage de Ga ce qui est justifié par le fait que le rayon de l'atome de Ga est très inférieur à celui de In.

La variation de ces paramètres en fonction de la composition, représentée sur la figure III.40 suit les lois de Vegard stipulant des variations linéaires en fonction de la composition. Dans notre cas, ces équations sont :

$$a = 5.754 - 0.24 x$$

$$c = 11.51 - 0.54 x$$

***Mesure de composition**

L'analyse de la composition est effectuée par EDX. Les résultats obtenus pour x variant entre 0 et 1 sont résumés sur le tableau N°III.4. La déviation par rapport à la stœchiométrie est estimée par la formule suivante :

$$\Delta y = 3 \text{ Cu} / \text{Cu} + \text{In} - 1$$

Il apparaît que les lingots $\text{Cu}(\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8})_3\text{Se}_5$, $\text{Cu}(\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6})_3\text{Se}_5$, $\text{Cu}(\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_3\text{Se}_5$ et CuGa_3Se_5 sont riches en Cu, contrairement à CuIn_3Se_5 et $\text{Cu}(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_3\text{Se}_5$ qui ne le sont pas puisque Δy est négatif.

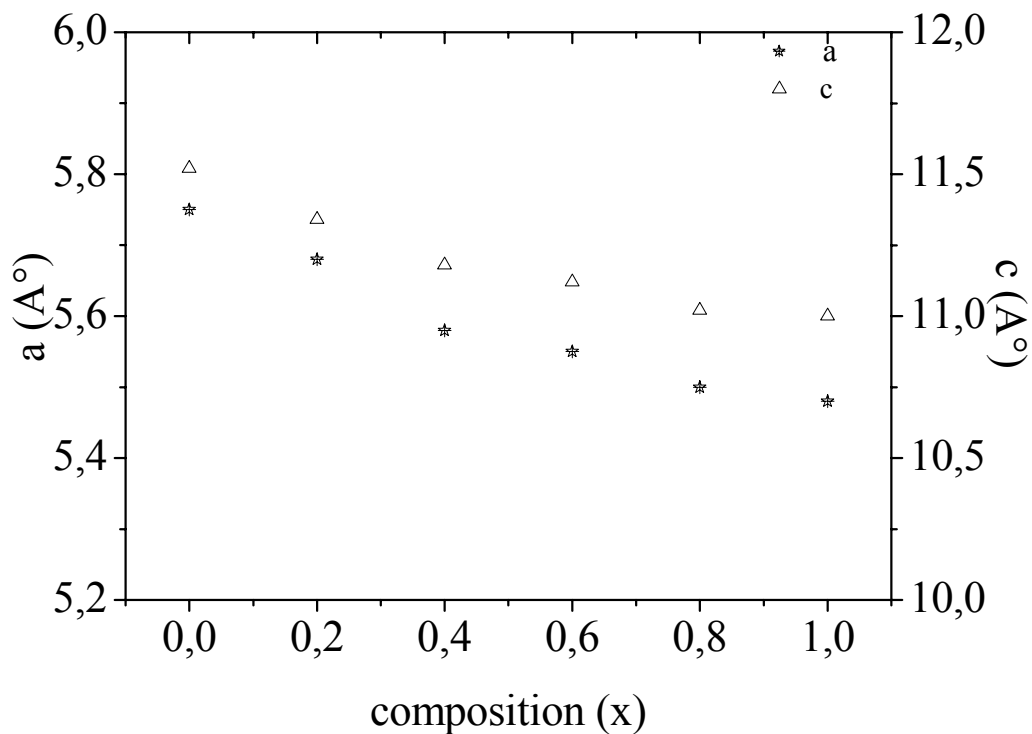


Figure III.40: Variation des paramètres de maille en fonction de x (= Ga/(Ga+In)) selon la loi de Vegard.

Lingot	Cu (at.%)	In (at.%)	Ga (at.%)	Se (at.%)	x	Δy	formule chimique
G1	10.5	32.3	0	56.9	0	-0.024	CuIn ₃ Se ₅
G2	8.2	28	6.8	57	0.2	-0.29	Cu(In _{0.8} Ga _{0.2}) ₃ Se ₅
G3	11.9	19.2	13.7	55.1	0.4	0.09	Cu(In _{0.6} Ga _{0.4}) ₃ Se ₅
G4	12.2	13	19.8	54.8	0.6	0.12	Cu(In _{0.4} Ga _{0.6}) ₃ Se ₅
G5	12.1	8.2	27	52.5	0.8	0.03	Cu(In _{0.2} Ga _{0.8}) ₃ Se ₅
G6	13.6	0	32	54.2	1	0.28	CuGa ₃ Se ₅

Tableau N° III.4: Composition et déviation par rapport à la stoechiométrie (Δy = 3 Cu /Gu+In - 1) pour des lingots Cu(In_{1-x}Ga_x)₃Se₅ (x= Ga/Ga+In).

III.C.3.2. Caractérisation optique par photoluminescence

La qualité optique de ces composés $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ a été étudiée par la technique photoluminescence (PL) qui permet d'estimer le gap optique et d'identifier les défauts et les transitions correspondantes.

Les spectres de photoluminescence, représentés sur la figure III.41 montrent un décalage du pic principal vers des énergies plus élevées avec l'augmentation de x . De même, l'intensité du pic PL augmente avec x .

L'exploitation de ces spectres, nous a permis de dresser le tableau N°III.5 dans lequel nous avons donné l'énergie et le maximum du pic d'émission.

Le tracé de la variation de l'intensité en fonction de la composition donne la courbe représentée sur la figure III.42. Une interpolation polynomiale d'ordre 2 donne la relation reliant l'intensité du pic au paramètre x :

$$\text{Max (PL)} = -0.06 x^2 + 0.61 x + 1.22$$

Sachant que la position du pic d'émission est directement liée au gap optique. L'énergie du gap peut être déduite à partir de la relation donnée dans le chapitre II ^{†††††} [80], sa variation à 300 K, en fonction de x (Fig.III.42) suit la relation suivante :

$$E_g(x) = 0.24 x^2 + 0.42 x + 1.20$$

La photoluminescence est aussi utilisée pour l'identification des niveaux d'impuretés. Dans ce cas, la largeur des pics peut être interprétée comme des transitions de paires (donneurs - accepteurs). Ceci permet de supposer que la largeur du pic peut être un bon

^{†††††} Le E_g est déterminé à partir de l'énergie de l'exciton : $E = E_g - E_x$

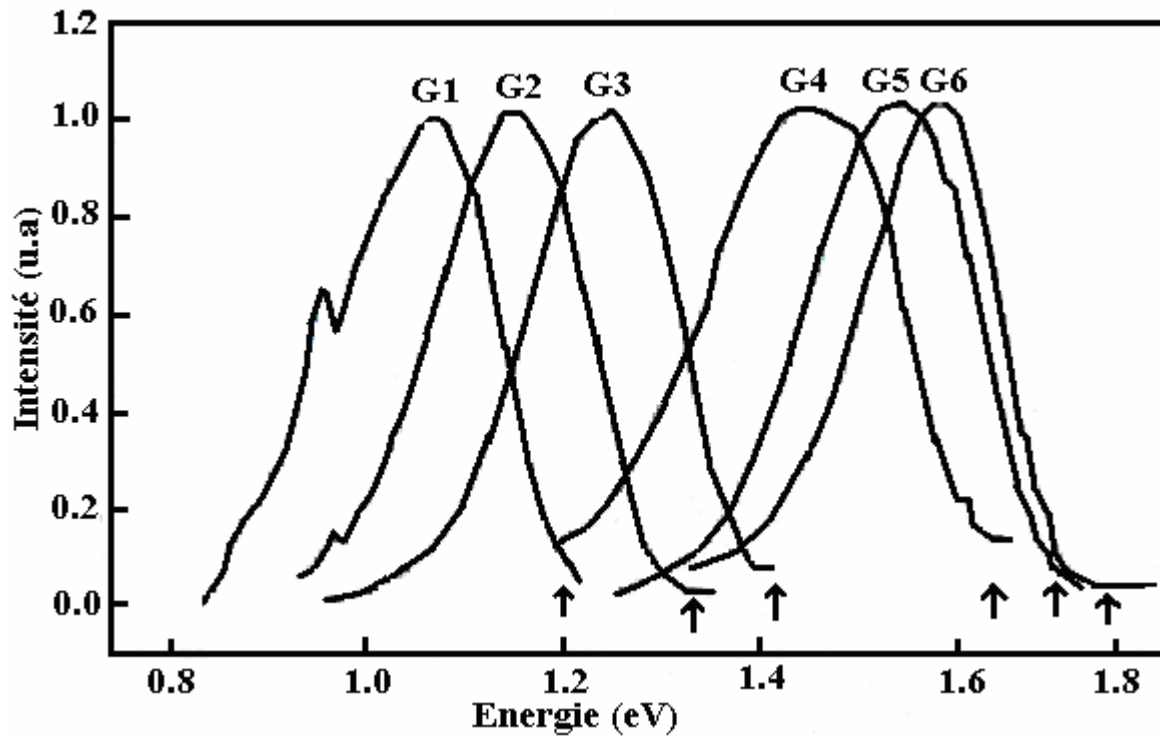


Figure III.41: spectres de photoluminescence des lingots $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$.

Composé	Energie du pic (eV)	Int.Max (PL)
CuIn_3Se_5	1.09	1.22
$\text{Cu}(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_3\text{Se}_5$	1.19	1.36
$\text{Cu}(\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_3\text{Se}_5$	1.25	1.45
$\text{Cu}(\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6})_3\text{Se}_5$	1.32	1.52
$\text{Cu}(\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8})_3\text{Se}_5$	1.56	1.74
CuGa_3Se_5	1.61	1.76

Tableau III.5: Variation de l'énergie et du maximum du pic PL en fonction de x des lingots $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$.

indicateur de la qualité cristalline et du degré de pureté des matériaux. En effet ; une faible largeur des raies PL est révélateur de la très bonne qualité cristalline (faible densité de défauts) et aussi de la très faible concentration en porteurs libres de l'échantillon. Dans les matériaux étudiés, la largeur des pics varie entre 150 et 200 meV [81].

En se basant sur le tableau N°I.5 (Chapitre. I) donnant les énergies de formation des défauts dans les composés du système Cu-In-Se et les résultats EDX estimant la composition des composés $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$, nous avons identifié les transitions détectées et les niveaux impuretés impliqués. En effet, d'après les calculs d'enthalpie de formation effectués par Neumann [82], la formation des lacunes en Ga (V_{Ga}) est plus facile que celle des lacunes en In (V_{In}). De plus la différence des rayons atomiques de Ga et In ($R_{\text{Ga}} \ll R_{\text{In}}$) fait que l'antisite Ga_{Cu} est un donneur plus profond que In_{Cu} et favorise la formation de l'antisite Cu_{In} plus que Cu_{Ga} . Le tableau N°III.6 résume les résultats obtenus.

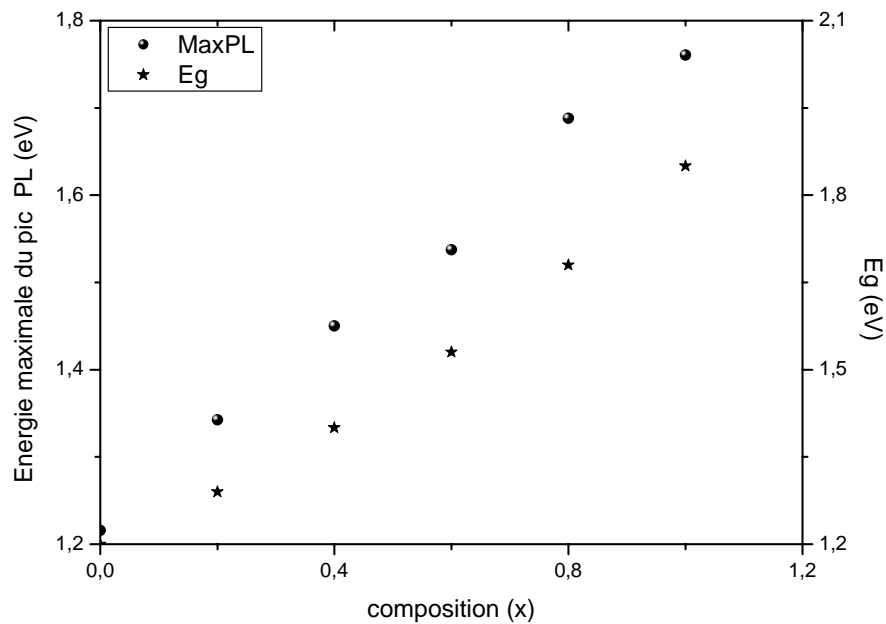


Figure III.42: Variation de l'énergie maximale du pic PL et du gap optique en fonction de x (= Ga/(Ga+In)) des $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$.

x	Energie de la transition (eV)	Type de transition	Identification de la transition
0	1.1	$\text{Se}_{\text{In}} \rightarrow \text{V}_{\text{Cu}}$	Donneur-Accepteur
0.2	1.2	$\text{Se}_{\text{Cu}} \rightarrow \text{V}_{\text{Cu}}$	Donneur-Accepteur
0.4	1.25	$\text{Cu}_{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}_{\text{In}}$	Donneur-Accepteur
0.6	1.33	$\text{Cu}_{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}_{\text{Ga}}$	Donneur-Accepteur
0.8	1.56	$\text{Cu}_{\text{I}} \rightarrow \text{V}_{\text{Ga}}$	Donneur-Accepteur
1	1.61	$\text{Cu}_{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}_{\text{Se}}$	Donneur-Accepteur

Tableau N°III.6 : Identification des défauts responsables des transitions observées dans $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$.

CHAPITRE IV :
PRODUCTION
D'HYDROGENE

INTRODUCTION

Ce chapitre, consacrée à la production de l'hydrogène sur CuInSe_2 est constitué de deux parties. Dans la première, nous rappelons les considérations théoriques permettant la prédiction du dégagement d'hydrogène. La deuxième résume les conditions expérimentales utilisées et les principaux résultats obtenus.

IV.A. CONSIDERATIONS THEORIQUES

La photogénération de d'hydrogène par photocatalyse est un processus utilisant un semi-conducteur comme électrode dans une cellule photoélectrochimique (PEC) [1-3]. Il représente un procédé de conversion d'énergie propre et efficace pour le stockage de l'énergie lumineuse [4].

La photoactivité électrochimique est fonction des propriétés du semi-conducteur utilisé ainsi que de l'électrolyte. Elle est thermo dynamiquement possible avec une énergie de 1.23 eV mais dans la pratique, une énergie d'environ 1.6–1.8 eV est nécessaire [5].

Les Critères requis sont:

* **Stabilité du semi-conducteur**

Le semi-conducteur doit être chimiquement inerte. Il est connu que les oxydes sont les semi-conducteurs les plus photochimiquement stables dans des solutions aqueuses. Cependant, leurs E_g sont trop grandes pour l'absorption efficace de la lumière (~ 3 eV). De plus certains ont de mauvaises propriétés semi-conductrices.

* **Bande interdite ou gap du semi-conducteur**

Pour des rendements raisonnables, le matériau doit avoir un E_g lui permettant d'absorber le maximum de radiations solaires. Bien que la plupart des semi-conducteurs remplissent cette condition, ils sont le plus souvent photo chimiquement instable. De plus, à cause de la décroissance du spectre solaire pour les énergies élevées, les semi-conducteurs ayant un faible E_g devraient donner des rendements considérables dans l'utilisation de l'énergie solaire [6].

* **Diagramme énergétique du semi-conducteur**

Au contact de l'électrolyte, les bandes électroniques BC et BV du semi-conducteur ont des énergies fixes quelque soit le pH. La position énergétique des niveaux de bandes est contrôlée par le transfert de charge de la couche intérieure de Helmholtz [5, 7] et tout changement de la charge modifie le potentiel

de la bande plate V_{bp} . Pour la production spontanée de l'hydrogène sur un matériau de type p , les réactions de l'oxygène et de l'hydrogène doivent se trouver entre les bandes de valence et de conduction du semi-conducteur c'est-à-dire la différence $\{E_{red}^{\circ}(O_2/H_2O) - E_{red}^{\circ}(H_2O/H_2)\}$ doit être inférieure au gap avec le potentiel de la bande de conduction (BC) au-dessous de $E_{red}^{\circ}(H_2O/H_2)$ (Fig.IV.1).

Dans les semi-conducteurs à faible gap optique, BC n'est pas assez négative pour produire l'hydrogène avec des taux considérables [8]. Cependant, cet inconvénient peut être surmonté par un choix convenable du matériau. Ce dernier, doit avoir ses bandes électroniques dérivant du caractère métallique ayant une puissance réductrice forte. De plus, il est nécessaire que ses bandes soient d'origines cationiques et peu sensibles au pH, ce qui est le cas des matériaux ayant des bandes à caractère d [9]. Dans ce cas, le niveau du couple H_2O/H_2 , dont le potentiel redox change habituellement de -0.06 V pH^{-1} (relation de Nernst), peut être positionné convenablement par rapport à BC. L'évolution de l'hydrogène se fait ainsi avec des potentiels finis faibles. Rappelons que le potentiel fini est la différence entre BC et E_{red}° des couples redox impliqués. Il dépend seulement de E_g et de E_{red}° .

Pour la photoactivité électrochimique (PEC), une barrière de Schottky doit être établie à l'interface semi-conducteur/électrolyte. Celle-ci se forme immédiatement après l'immersion du semi-conducteur dans l'électrolyte. A l'équilibre, la courbure de bandes (B) entre le volume du semi-conducteur et la surface à l'équilibre est donnée par la différence entre le potentiel de bande plate (V_{bp}) et le potentiel (E_{red}°) des couples participant à la réaction redox (voir Chapitre I).

B dépend des propriétés du semi-conducteur (E_g , affinité électronique...), de l'électrolyte et de l'intensité de la lumière [10]. Cette dernière est considérée comme force d'entraînement pour la photocatalyse. Il est connu que plus la courbure de B est importante, plus le dégagement d'hydrogène est important. En effet, la production de l'hydrogène dépend de l'affinité électronique du semi-conducteur (SC). Celle-ci, fonction de la courbure de bandes B est exprimée par la relation suivante :

$$AE = |E_{BC}| + B \quad (IV.1)$$

Sachant que AE est reliée à l'électronégativité (χ) et au gap optique [11] par la relation :

$$AE = \chi (Sc) - E_g/2 \quad (IV.2)$$

Ces deux expressions permettent d'exprimer B en fonction de χ^1 pour un type p par :

$$B = \chi (Sc) - E_g/2 - |E_{BC}| \quad (IV.3)$$

De là, il apparaît que B est proportionnel χ . Ainsi, plus χ est élevée, plus B est important ce qui se traduit par un fort champ de jonction qui sépare efficacement les paires (e^-/t^+) et par la suite le dégagement d'hydrogène est important.

Rappelons que la courbure de B est relié aussi à la largeur de zone de charge spatiale W par l'expression :

$$W = (2\varepsilon\varepsilon_0 B / eN_A)^{1/2} \quad (IV.4)$$

N_A porteurs de charges majoritaires dans le cas d'un SC type p . ε et ε_0 , les constantes diélectriques du SC et du vide respectivement.

IV.B. PRODUCTION D'HYDROGENE SUR CuInSe₂

Les différentes caractérisations physico-chimiques de CuInSe₂ présentées dans le Chapitre III ont montré que ce composé présente les propriétés importantes suivantes:

- * Stabilité chimique à long terme sur la gamme entière de pH.
- * Photo sensibilité dans la totalité du spectre visible (faible E_g)
- * Conductivité électrique appréciable permettant à l'électrode d'être utilisée dans une cellule photoélectrochimique.

* Diagramme de bande d'énergie (voir Fig.IV.2) adéquat puisque BC est situé à -1.29 V se trouve au dessous de H₂O/H₂ situé - 1.1 V. Cette dernière valeur est déterminée à partir des courbes J(V).

¹ L'électronégativité de CuInSe₂ est donnée par $\chi(\text{CuInSe}_2) = (\chi(\text{Cu}) \cdot X(\text{In}) \cdot X(\text{Se})^2)^{1/4}$
Avec $\chi(\text{élément}) = (AE + \Delta E_{\text{ion}})/2$, ΔE_{ion} est l'énergie de première ionisation [12]

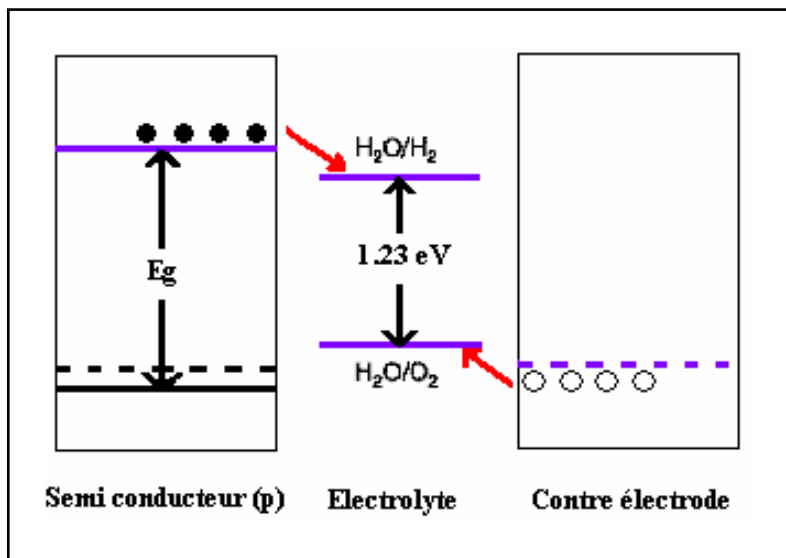


Figure IV.1 : Diagramme énergétique d'un semi-conducteur type p pour la photo activité PEC.
 La valeur 1.23 eV/électron est la valeur thermo-dynamique exigée pour ce processus.

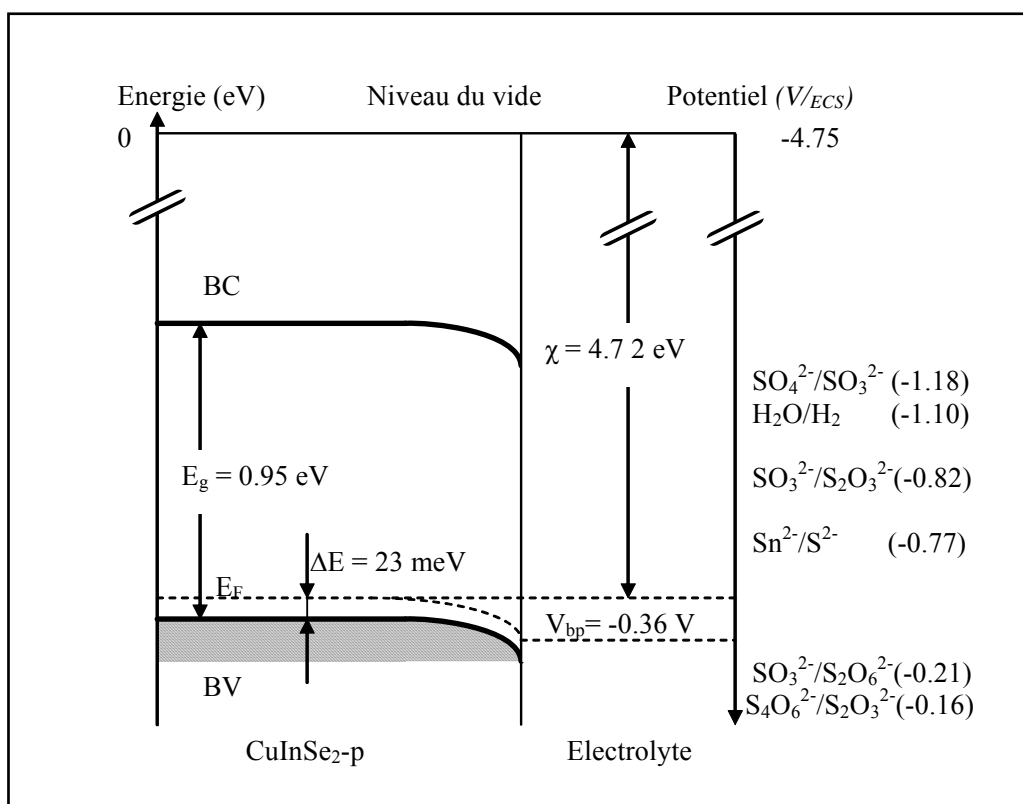


Figure IV.2 : Diagramme énergétique de la jonction $\text{CuInSe}_2\text{-p}$ /électrolyte.

Ces caractéristiques font de CuInSe_2 un matériau approprié pour la production de l'hydrogène.

IV.B.1. CONDITIONS DE MESURES

Les réactions photocatalytiques sont effectuées dans un dispositif fermé (Fig.IV.3). Il est principalement constitué d'un réacteur en Pyrex à doubles parois constamment refroidi par une circulation d'eau. Le réacteur est placé dans une position fixe pour maintenir un flux de lumière constant. Ce dernier est produit par trois lampes de tungstène (Osram), chacune de 200 W, placées autour du réacteur. L'intensité de flux passant par la solution a été mesurée par un Luxmètre digital (Testo 545). La température de la solution est maintenue à $(50 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C})$ grâce à un bain thermostaté.

Une quantité de CuInSe_2 poudre est placée dans le réacteur avec 200 ml de (0.01M de K_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ou Na_2SO_3 dans 0.5M de KOH ou KCl). Tous les produits utilisés (Merck) ont une pureté $> 98\%$. La poudre est dispersée dans la solution par agitation magnétique constante. La méthode de la poudre en suspension est une technique très simple à réaliser. Le principe de l'absorption de la lumière, la génération des paires (e^-/h^+) et la séparation de ces paires est le même. Ainsi, chaque cristallite se comporte comme une micro-cellule PEC.

Avant la photo catalyse, la solution est purgée pendant 35 minutes avec de l'azote pur pour enlever l'oxygène dissous et éviter ainsi l'oxydation des réactifs. La quantité d'hydrogène libérée dans le gaz sortant est évaluée à l'aide d'un manomètre à eau puisque H_2 est peu soluble dans H_2O . La solubilité de H_2 est de 15 ml/l à 25°C et est plus faible à des températures plus élevées (dans notre cas 50°C plus agitation de la solution). L'évaluation du volume d' H_2 est faite par lecture directe de la dénivellation Δh . Des expériences à blanc sont faites dans les mêmes conditions (sans catalyseur i.e.SC). Les volumes mesurés, dues à la dilatation sont retranchés des volumes obtenus en présence du catalyseur.

IV.B.2. EVOLUTION D'HYDROGENE SUR CuInSe_2

Nous avons vu au Chapitre III que quand CuInSe_2 est plongé dans un électrolyte, en présence des espèces réductrices une courbure de bandes B s'effectue instantanément dans une région de charges d'espaces W. Sous illumination, les photons absorbés génèrent des paires

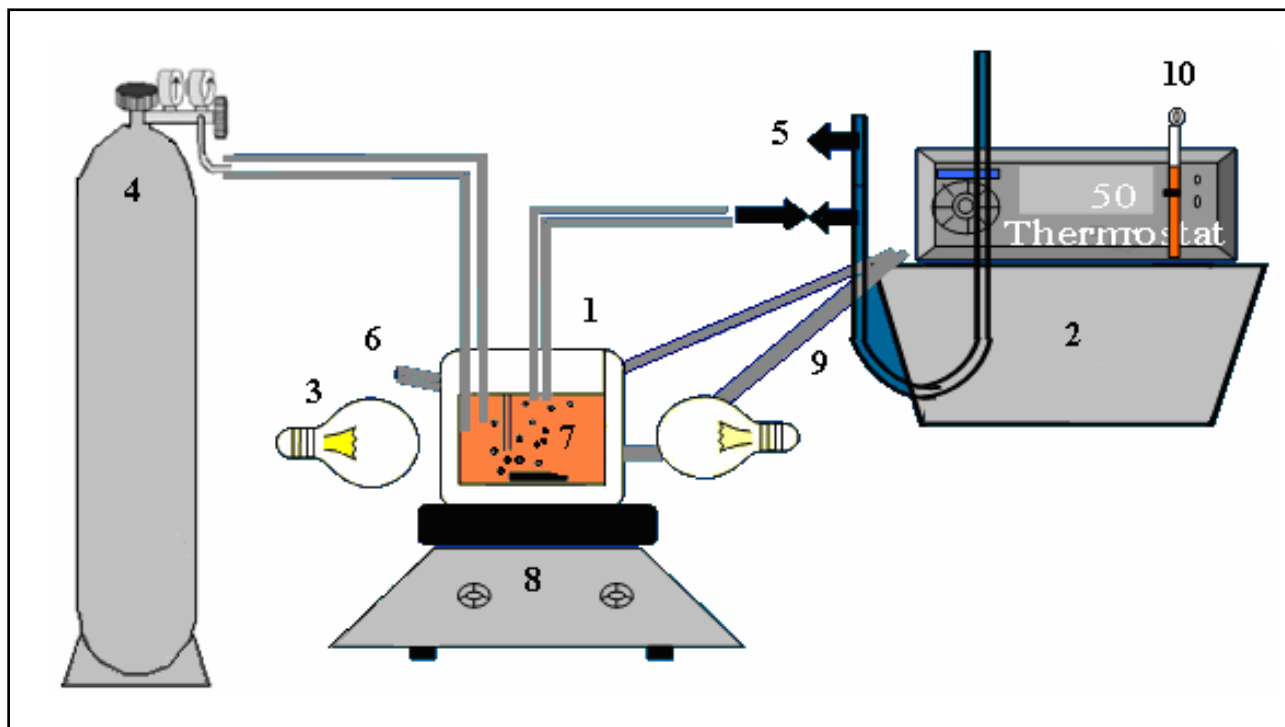
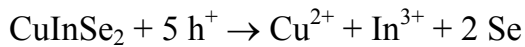
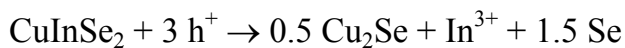
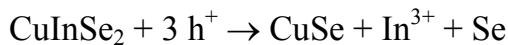


Figure IV.3: Montage expérimental utilisé pour la production de l'hydrogène.

1 : Réacteur à double parois, 2 : Thermostat, 3 : Lampe, 4 : Azote, 5 : Sortie vers chromatographie, 6 : Entrée de l'eau à T contrôlée, 7 : Catalyseur en suspension, 8 : Agitateur magnétique, 9 : Sortie de l'eau, 10 : Manomètre à eau

(e^-/t^+) qui seront séparés par le champ de jonction. Ces derniers se déplacent dans des directions opposées. Les électrons vont réduire les molécules d'eau pour donner de l'hydrogène au niveau de la contre électrode et les trous vont oxyder les espèces réductrices (X^{2-}) présentes dans l'électrolyte (voir Chapitre I). La présence de l'espèce réductrice (X^{2-}) prévient le phénomène de corrosion du semi-conducteur, par les trous. En absence de ces espèces réductrices appropriées, les réactions photoélectrochimiques possibles au niveau de la surface de CuInSe_2 sont les suivantes :

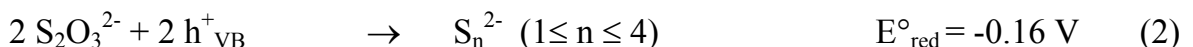
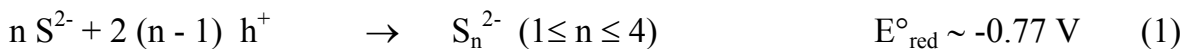


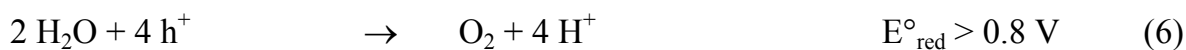
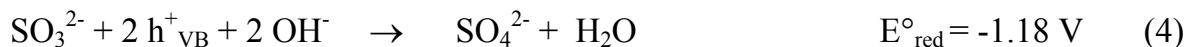
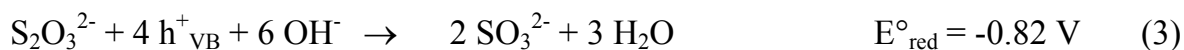
IV.B.2.1. INFLUENCE DU COUPLE REDOX

Le processus PEC peut être cinétiquement augmenté en présence des donneurs d'électrons (réducteur) qui concurrencent la photocorrosion et stabilisent CuInSe_2 ce qui augmente le rendement quantique. Cependant, dans la pratique seulement les couples redox ayant $E^\circ_{\text{redox}} > E^\circ_{\text{decom}}$ qui devraient être utilisés et la photocorrosion est entièrement supprimée. Les sulfures (S_n^{2-}) et les poly séléniures (Se_n^{2-}) sont particulièrement favorables.

Le changement de l'agent réducteur produit une variation de la courbure de bande B et de la largeur de charges d'espace W. L'effet équivaut donc à une polarisation électrochimique. L'influence du changement de l'agent réducteur a été explorée en mesurant le taux d'évolution de H_2 dans le thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) et le sulfure (S^{2-}). Les potentiels redox X^{2-} sont plus élevés que celui de la décomposition anodique de CuInSe_2 ($E_{\text{dec}} = -0.95 \text{ V}$) [12]. Les oxydations de S^{2-} et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ respectivement en S_n^{2-} et SO_3^{2-} et par la suite en SO_4^{2-} ont lieu par l'intermédiaire de l'injection de trous dans la BV situé à -0.35 V et procèdent en concurrence avec la photocorrosion selon les réactions suivants.

Pole anodique:





pole Cathodique:



L'oxydation de l'eau (réaction 6) ne se produit pas sur CuInSe_2 à travers VB dû à son potentiel positif ($E^\circ_{\text{red}}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) > 0.8 \text{ V}$). D'autre part, la solution a été saturée par N_2 , de sorte que la réduction parasite de l'oxygène pourrait être empêchée. Plus de détails peuvent être trouvés dans la référence [13].

Pour les deux espèces $\text{X}^{2-}(\text{S}_n^{2-} \text{ et } \text{SO}_3^{2-})$, le volume d'hydrogène produit augmente avec le temps d'irradiation. Les vitesses de dégagement d'hydrogène, évalués à partir de la partie linéaire des courbes représentées sur la figure IV.4 sont égales à 0.006 et 0.009 $\text{ml mg}^{-1}\text{h}^{-1}$ respectivement avec S^{2-} et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ de même concentration (0.01 M). L'augmentation de cette dernière n'améliore pas plus la photo activité. En revanche des concentrations plus faibles ne sont pas suffisantes pour une efficacité complète avec la perte des paires (e^-/h^+) par recombinaison. Le volume élevé d' H_2 produit avec $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ peut être interprété en termes de paramètres cinétiques puisque la courbure de bande B à l'interface considéré comme force d'entraînement est presque la même pour les deux couples $\text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (0.46) et $\text{S}_n^{2-}/\text{S}^{2-}$ (0.41). Les paramètres cinétiques principaux sont recueillis dans le tableau N° IV.1.

Les courbes semi logarithmiques et les caractéristiques ($J_{\text{ph}}-V_{\text{ph}}$), représentées sur la figure IV.5 : soutiennent les résultats précédents.

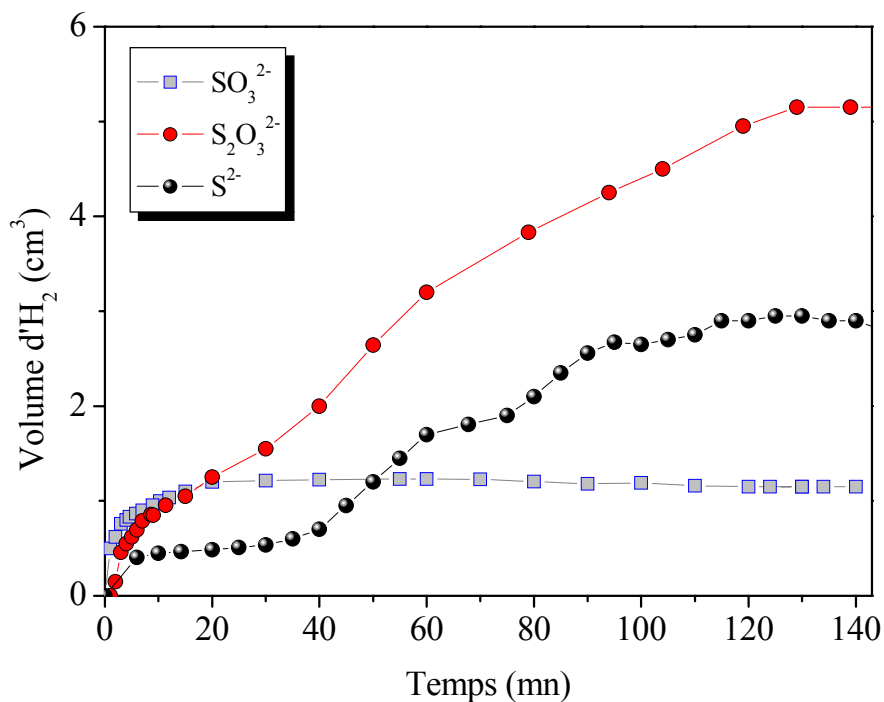


Figure IV.4: Volume d'hydrogène produit en fonction du temps dans S²⁻, S₂O₃²⁻ et SO₃²⁻

X ²⁻	E ^o _{red.} (V)	U _f (V)	J _o (mA cm ⁻²)	B (V)	W (nm)	H ₂ (ml mg ⁻¹ h ⁻¹)	FF	η (%)
S _n ²⁻ /S ²⁻	-0.77	-0.46	7.76x10 ⁻²	0.46	1.35	0.006	0.31	0.06
SO ₃ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	-0.82	-0.45	1.95x10 ⁻²	0.41	1.22	0.009	0.42	0.08

Tableau N°IV.1: Paramètres cinétiques des espèces X²⁻ (10⁻² M) sur CuInSe₂ dans KOH (0.5M)

IV.B.2.2. INFLUENCE DU pH

Comme déjà mentionné dans le Chapitre III, V_{bp} ne change pas de manière significative avec le pH et on aurait l'avantage de positionner le niveau H_2O/H_2 convenablement par rapport à BC en changeant le pH. On a observé l'influence thermo dynamiquement défavorable avec la diminution de la concentration de OH^- ; les résultats sont illustrés sur la figure IV.6 avec le couple $SO_3^{2-}/S_2O_3^{2-}$. Le volume d'hydrogène est plus grand à pH 13 parce que la courbure de bandes B est plus grand. Avec la diminution du pH, le couple $SO_3^{2-}/S_2O_3^{2-}$ devient plus oxydant et diminue la courbure de bandes B, qui à son tour augmente le taux du procédé de recombinaison.

Le rendement quantique polychromatique (η) c.-à-d. la conversion de l'énergie lumineuse en hydrogène est donnée par :

$$\eta = \text{number of } H_2 \text{ mol. sec.}^{-1} / \text{photons flux sec.}^{-1} \quad (\text{IV.5})$$

Les valeurs faibles de η obtenues avec $CuInSe_2$ sont partiellement attribuées à la faible largeur de la zone de déplétion W (Tableau 1). Au début, le taux est plus grand et diminue pendant la réaction. Cette régression dans la photoactivité ne provient pas de la consommation des réactions mais des produits finaux S_n^{2-} et $S_2O_6^{2-}$ qui concurrencent l'eau pour les photoélectrons, les deux réactions : formation et réduction de S_n^{2-} et $S_2O_6^{2-}$ tendent à s'équilibrer [11]. En effet, la quantité de X^{2-} oxydée sera reliée à l'évolution de l'hydrogène correspondant au taux d'accumulation d'électron ($10^{-4}M$) et reste négligeable comparée à la concentration initiale ($10^{-2}M$). Avec S^{2-} , la courbure de la courbe $V(H_2)$ temps peut être attribuée partiellement à la forte absorption de la lumière dans la région du visible du S_n^{2-} jaune, produite par oxydation de S^{2-} par le processus de VB. Après illumination, la couleur devient de plus en plus foncée et atténué le flux lumineux atteignant la poudre, une évidence de la formation de S_n^{2-} est prouvée par l'augmentation de l'absorbance ($\Delta(\text{Abs}) = 0.07$ for $V(H_2) = 1.8 \text{ cm}^3$).

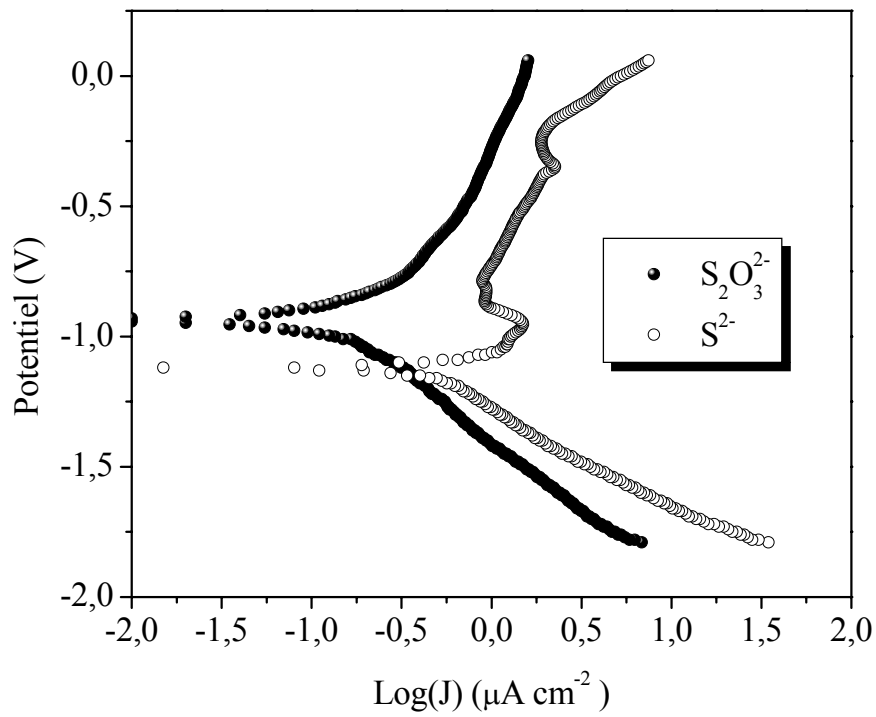


Figure IV.5: Tracé semilogarithmique de S^{2-} et $S_2O_3^{2-}$ sur le CISE dans différents électrolytes redox.

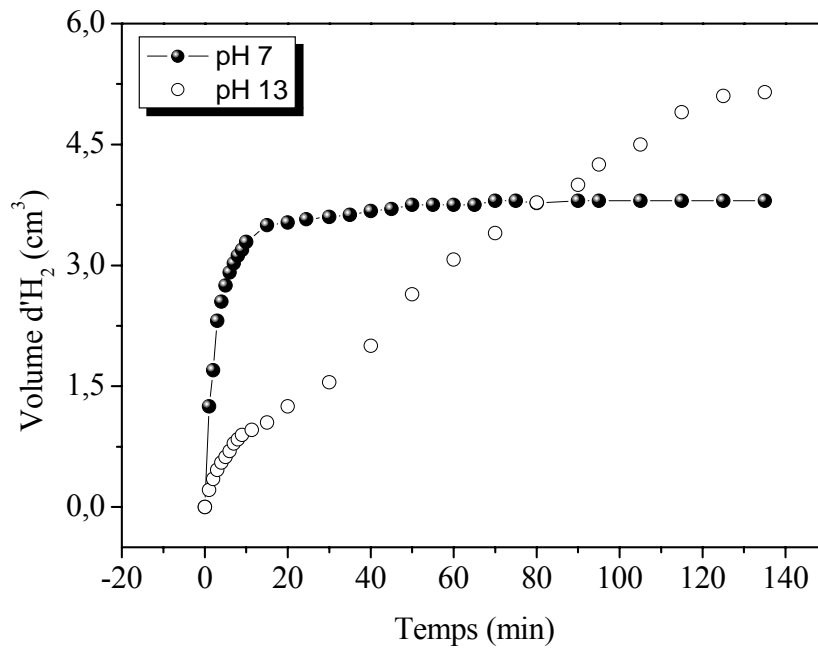


Figure IV.6: Evolution du volume d' H_2 en fonction du temps d'illumination à $pH=7$ et $pH=13$ avec le thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.

CONCLUSION

Le CuInSe₂ a été testé pour la photoévolution de l'H₂ à cause de sa conductivité type *p*, sa stabilité chimique et sa bande de conduction BC convenablement positionnée par rapport au niveau H₂O/H₂ pour réduire spontanément l'eau en hydrogène. Nous avons employé trois couples redox notamment (S²⁻, SO₃²⁻ et S₂O₃²⁻) ayant des potentiels négatifs.

Les deux espèces provoquent une grande courbure de bandes et sont beaucoup plus faciles à oxyder que l'eau.

La formation d'H₂ par photocatalyse en présence des donneurs d'électrons a été étudiée comme manière indirecte de polarisation électrochimique et le système montre une activité élevée avec le S₂O₃²⁻.

La régression dans la photoactivité pour des essais prolongés était due à la réduction concurrentielle des produits finaux notamment S_n²⁻ et S₂O₆²⁻ par des photoélectrons de la bande de conduction en concurrence avec l'électrolyse de l'eau.

La régénération presque complète de la photoactivité a été réalisée par l'évacuation de l'hydrogène et de la réactivation des sites catalytiques par un barbotage d'azote indiquant un effet de désactivation nul.

CONCLUSION GENERALE

L'étude des matériaux ternaires et quaternaires à base de Cu, In, Ga et Se a mis en évidence des propriétés structurales, optiques, électriques et photoélectrochimiques remarquables qui permettent leur utilisation dans le domaine énergétique aussi bien photovoltaïque que photoélectrochimique (production d'hydrogène).

En effet; la structure lamellaire dans laquelle cristallisent ces composés semble favoriser la non corrosion de ces matériaux lorsqu'ils sont immergés dans un électrolyte. Cette propriété étant nécessaire dans les cellules photoélectrochimiques (PEC).

Les gaps optiques 0.95 eV et 1.19 eV respectivement pour CuInSe_2 et CuIn_3Se_5 , déterminés par la réflexion diffuse leur permettent d'absorber la plus grande partie des radiations solaires. C'est l'une des caractéristiques des matériaux photovoltaïques.

Les propriétés électriques, étudiés en suivant la variation de la conductivité et du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température révèlent pour CuInSe_2 une conductivité thermiquement activée avec une faible énergie d'activation (23 meV). La légère déviation par rapport à la stoechiométrie par un déficit de cuivre et un excès de sélénium a eu comme conséquence une conduction type *p*. La conduction s'effectue par saut de polarons (polarons hopping) entre les sites localisés.

La conductivité de CuIn_3Se_5 est de type *n* due à l'excès d'In. Elle se fait par saut de petits polarons. L'énergie d'activation relativement élevée (0.52 eV) et la concentration faible indiquent que ce composé est intrinsèque ($\Delta E \sim E_g/2$).

Le signe du pouvoir thermoélectrique positif (respectivement négatif), la variation du photocourant dans la direction cathodique (respectivement anodique) dans les caractéristiques $J(V)$ et la pente négative (respectivement positive) dans le tracé Mott-Schottky ont confirmé le type de conductivité *p* de CuInSe_2 (respectivement *n* pour le CuIn_3Se_5).

La stabilité de ces matériaux dans la gamme entière du pH, est confirmée par titrage iodométrique, le taux de corrosion dans le KCl (0.5M) est de $8. \mu\text{mol mois}^{-1} \text{cm}^{-2}$ et de $10^{-5} \mu\text{mol mois}^{-1} \text{cm}^{-2}$ respectivement pour le CuInSe_2 et le CuIn_3Se_5 . Cette stabilité chimique est attribuée au fait que des états électroniques du maximum de la bande de valence sont

principalement formés d'orbitales hybrides: $Se:4s-Cu:3d$ qui sont de forts états de liaisons.

L'étude des propriétés photoélectrochimiques de ces matériaux a permis de dresser les diagrammes énergétiques de ces deux composés

La bande de conduction étant bien positionnée, la production de l'hydrogène semble thermo dynamiquement favorable. Par conséquent, notre travail a comporté un volet concernant la mise en œuvre de la production d'hydrogène par photocatalyse sur $CuInSe_2$.

Il nous a également paru intéressant d'explorer d'autres matériaux, alliages de $CuIn_3Se_5$ appartenant toujours au système Cu-In(Ga)-Se en l'occurrence les matériaux quaternaires $Cu(In_{1-x}Ga_x)_3Se_5$ par substitution du gallium. Les premiers résultats se résument à la caractérisation structurale et optique.

La DRX a montré que ces composés cristallisent dans le système tétragonal avec une orientation selon la direction (112). La variation de des paramètres de maille (a, c) en fonction de la composition suit les lois de Vegard.

L'exploitation des spectres de photoluminescence ont permis d'estimer le gap optique de ces composés, sa variation en fonction de x suit une loi polynomiale. Les défauts ont été identifiés en se basant sur l'étude de la composition et les énergies de formation des défauts dans les quaternaires $Cu(In, Ga)Se_2$.

L'intérêt pour les systèmes semi-conducteur/électrolyte, en relation avec les applications en tant que dispositifs photoélectrochimiques de conversion d'énergie ne cesse de croître. Parmi les matériaux les plus intéressants, les semi-conducteurs du type $CuB^{III}C^{IV}_2$, ces matériaux offrent un E_g direct avec des valeurs entre 1 et 2.4 eV et des coefficients d'absorption très élevés. Il est bien établi que les matériaux dont le E_g est inférieur à 1.6 eV sont adéquats pour des dispositifs de conversion photovoltaïque, et ceux ayant un E_g plus grand que 1.6 eV, peuvent être de bonnes perspectives pour la photo activité.

$CuInSe_2$ a été testé pour la production de l'hydrogène à cause de ses propriétés importantes mises en évidence suite aux différentes analyses. Ces principales propriétés sont:

*une stabilité chimique à long terme sur la gamme entière de pH

*une conductivité électrique appréciable qui permet à ce matériau d'être utilisée comme électrode en cellules photoélectrochimiques (PEC).

*une photosensibilité dans la totalité du spectre visible

*une structure de bande dont le niveau de la bande de conduction est bien positionné par rapport au potentiel des couples H_2O/H_2 .

La meilleure photoactivité pour la production d'hydrogène est obtenue en électrolyte de thiosulfate (10^{-2} M $S_2O_3^{2-}$, 0.5 M KOH).

Le polysulfure S_n^{2-} , permet à la famille Cu-In-Se d'être photo électrochimiquement stable contre la photo dissolution et l'échange ($Se \rightarrow S$) dans le système CISE/KOH 1 M// K_2S 0.01 M et le taux d'évolution d' H_2 augmente parallèlement à la concentration effective de S^{2-} .

Nos investigations sur les matériaux appartenant au système Cu-In-Se se poursuivent. Les premiers résultats sur le ternaire $CuIn_3Se_5$ sont encourageants mais il reste beaucoup à faire pour améliorer la qualité structurale et optique de ce composé ainsi que le rendement de la PEC à base de $CuInSe_2$ et $CuIn_3Se_5$.

En raison de la grande variété des applications potentielles, de la compatibilité avec l'environnement ainsi que de la simplicité de fabrication de ces matériaux, la cellule photo électrochimique à base de matériaux appartenant au système Cu-In-Se devrait permettre d'accroître considérablement l'exploitation des énergies renouvelables et contribuer ainsi à l'avènement d'un développement durable pour l'humanité.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] X. Chuan-Ming, S.Yun, L. Feng-Yan, Z. Li, X. Yu-Ming, H. Qing and L. Hong-Tu, Chinese Physics Vol 16 N°3 (2007) 788.
- [2] R.H. Bari, L.A. Patil, P.S. Sonawane, M.D. Mahanubhav, V.R. Patil and P.K. Khanna, Mat. Lett. 61 (2007) 2058
- [3] B. William, Jr. Ingler, U. Shahed and M. Khan, Intern. J. Hydrogen Ener. 30 (2005) 821
- [4] K. Ramanathan, M.A. Contreras, C.L. Perkins, S. Asher, F.S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward, A. Duda, Prog. Photovolt. Res. Appl. 11 (2003) 225.
- [5] H. Du, C.H. Champness, I. Shih and T. Cheung, Thin Solid Films, 480-481 (2005) 42.
- [6] J. H.Schon and E. Bucher, Sol. Ener. Mat.Solar Cells 57 (1999). 221
- [7] P. Migliorato, J.L. Shay, H.M. Kasper and S. Wagner, J. Appl. Phys. 46 (1975) 1777
- [8] T. Walter and H.W. Schock, Thin Solid Films 224 (1993) 74
- [9] A.Zegadi et al 12 th EPSEC p1576 (1994)
- [10] G. Massé, J. Appl. Phys.60(5) 2206 1990
- [11] M.A. Contrearras, B. Egaas, K.A. Ramanathan, A. H. Swartzlander, F, Hasoon and R. Noufi, Prog. Photovol. 7 (1999) 311

- [1] C.H.L. Goodman, *Nature*, 179 (1957) 828.
- [2] J.E. Jaffe and A. Zunger *Phys. Rev. B* 28 (1983) 5822
- [3] J.E. Jaffe and A. Zunger *Phys. Rev. B* 29 (1984) 1882
- [4] A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* 50(3) (1987) 164
- [5] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 5415
- [6] J.Gonzalez, *J.Phys.Chem.Solids* 51(9) (1990) 1093
- [7] P. Kistaiah and K. Satyanarayana Murthy *Journal of the Less-Common Metals*, 105 (1985) 37
- [8] M. Belhadj, A. Tadjer, B. Abbar, Z. Bousahla, B. Bouhafis and H. Aourag, *Phys. Stat. Sol. (b)* 241 N°11 (2004) 2516
- [9] H. Tototzintle-Huitle, J. Otalova, J.A. Rodriguez and R. Baquero, preprint, cond-mat/0503034.
- [10] I.V. Bodnar, N.S. Orlova, I.N. Tserelchuk, *Neorg. Mater.* 31 (1995) 899.
- [11] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. Meyer and G. Storger, *Z. Anorg. Chem.* 271 (1953) 153
- [12] I.V. Bodnar, I.A. Victorov, T.L. Kushner, V. Yu. Rud, Yu. V. Rud, *Thin Solid Films* 487 (2005) 199
- [13] H. Tototzintle-Huitle, J. Otalova, J.A. Rodriguez and R. Baquero, *J.Phys.Chem. Sol.*68 (2007) 1
- [14] P.D.Paulson, R.W. Birkmire and W.N. Shafarman, *J. Appl. Phys.* 94(2) (2003) 879
- [15] A.S. Poplavnoi, Yu.J.Polygalov and A.M.Ratner *Inorg. Mater.(USSR)* 7 (1971) 1527
- [16] P. Bendt and A. Zunger, *Phys.Rev.B* 26 (1982) 3114
- [17] J.L. Shay, *surf. scie.* 37 (1973) 748
- [18] R. Reena Philip and B. Pradeep, *Thin Solid Films* 472 (2005) 136
- [19] Y. Bharath Kumar Reddy and V. Sundara Raja, *IEEE* (2002) 664
- [20] P. P. Ramesh, S. Uthanna, B. Srinivasulu Naidu and P. J. Reddy, *J. Mat. Scie. Lett.* 15 (1996) 116
- [21] J.L. Shay, B. Tell, H.M. Kasper and L.M. Schiavone, *Phy. Rev. B* 7(10) (1973) 4485
- [22] S. Sirakata, S. Chgefusa, R. Sudo, A. Ogawa, S. Matsumoto and S. Isomura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) L1304

- [23] S.H. Han, F.S. Hasoon, H.A. Al-Thani, A. M. Hermann and D. H. Levi, *J. Phys. Chem. Sol.* 66 (2005) 1895
- [24] A.N.Tiwari and S. Blunier, *Appl.Phys.Lett.*65(26) (1994) 3347
- [25] R. Bacewicz, A. Wolska, K. Lawniczak-Jablonska and Ph. Sainctavit, *J. Phys.:* *Condens. Matter* 12 (2000) 7371
- [26] L.S. Palatnik, Y. F. Komnik and E.I. Rogacheva, *Ukr. Fiz. Z.*9 (1964) 862
- [27] M. L. Fearheily, *Solar Cells*, 16 (1986) 91
- [28] U.C. Boehnke, G. Kuhn, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 1635
- [29] C.H. Chang, A. Davydov, B.J. Stanbery and T.J. Anderson, *Conf. Rec. 25th IEEE Photovolt. Spec. Conf. Washington, D.C.* (1996) 849-852
- [30] J.C.W Folmer, J.A Turner, R Noufi,. D.: J Cahen,. *Electrochem. Soc.* 132, (1985) 1319.
- [31] B.H. Tseng, C.A. Pert, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 2254.
- [32] J.L. Hernandez-Rojas, I. Martil, J. Santamaria, G. Gonzalez-Diaz and F. Sanchez-Quesada, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13(3) (1995) 1083
- [33] E.I. Rogacheva and T.V. Tavrina, *J. Phys. Chem. Sol.* 64(2003) 1911
- [34] W.K. Kim, S. Kima, E.A. Payzant, S.A. Speakman, S. Yoon, R.M. Kaczynski, R.D. Acher, T.J. Anderson, O.D. Crisalle, S.S. Lic, V. Craciun, *J.Phys. Chem. Sol.* 66 (2005) 1915
- [35] S. Nomura and S. Endo, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 20 (1996) 755
- [36] H. Matsuchita and T.Takizawa, *Jpn. J. Phys. Pt1* 34 (9A) (1995) 4699
- [37] H. Matsuchita, H. Jitsukawa and T.Takizawa, *J. Crys. Growth* 166 (1996) 712
- [38] H. Matsuchita, S. Endo, T. Irie and H. Nakanishi, *J. Crys. Growth* 128 (1993) 655
- [39] C. Domain, S. Laribi, S. Taunier, J.F. Guillemoles *J. Phy. Chem. Sol.* 64 (2003) 1657
- [40] P .Manca and L. Garbato,. *Solar Cells* 16 (1986) 101
- [41] L.L. Kerr, Sheng S. Li, S. W. Johnston, W. K. Kim, T.J. Anderson, O.D. Crisalle, J. Abushama, and R. N. Noufi Paper presented at the 19th Europ. Photovolt. Ener. Conv. Conf. Exh., Paris, France, June 7-11 (2004).
- [42]
- [43] A. Groenink and . P. H. Janse, *Z. Phys. Chem.* 110 (1978) 17
- [44] C. Rincon, S.M. Wasim, *Proc. 7th Int. Conf.* 433 (1986) Colorado
- [45] H. Neumann, Séminaire à Los Andes, 1984

- [46] S. B. Zhang , S. H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 4059
- [47] S.B. Zhang, Su-Huai Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida, Phys. Rev. B 57 (1998) 9642
- [48] G. Kühn, H. Neumann, Z. Chem. 27 (1987) 197
- [49] H. Miyake and K. Sugiyama, J. Appl. Phys. 72 (8) (1992) 3697.
- [50] Kazmerski et Wagner, 1988
- [51] R. Noufi, R. Axton, C. Herrington and S. K. Deb, Appl. Phys. Lett. 45(6) (1984) 668
- [52] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger, H. Katayama Yoshida, Phys Rev. B 57 (1998) 9642.
- [53] S.H. Wei, S.B. Zhang, A. Zunger, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 3199
- [54] A.N.Y.Samaan, R. Vaidhyanathan and R. Noufi, Solar Cells 16 (1986) 181
- [55] D. Schmid, M. Ruckh, F. Granwald, H.W. Schock, J. Appl. Phys. 73 (1993) 2902
- [56] R . Guevara 2005
- [57] W. Honle, G. Huhn, U.C. Boehnke, Cryst. Res. Technol. 23 (1988) 1347
- [58] K. Lesueur, C. Djega-Mariadssou, P. Charpin, H. Albany, Inst. Phys. Conf. Ser. 35 (1977) 5
- [59] M. Hornung, K.W. Benz, L. Margulis, H.W. Schock, J. Cryst. Growth 154 (1995) 315
- [60] J.M. Merino, S. Mahanty, M. León, R. Diaz, F. Rueda, J.L. Martin de Vidales Thin Solid Films 361-362 (2000) 70
- [61] T. Hanada, A. Yamana, Y. Nakamura, O. Nittono, Proc. Tech. Dig. Int. A VII, PVSEC-9, Miyazaki, 1996, 5
- [62] T. Hanada, A. Yamana, Y. Nakamura, O. Nittono, T. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 1494.
- [63] G. Marin, S.M. Wasim, C. Rincon, G. Sanchez Perez, Ch. Power, A.E. Mora, J. Appl. Phys. 83(1998) 3364
- [64] C. H. Chang, S. H. Wei, J. W. Johnson, S. B. Zhang, N. Leyarovska, G. Bunker, and T. J. Anderson, Phys. Rev. B 68 (2003) 54
- [65] C. Person and A. Zunger, Appl. Phys. Lett 87 (2005) 211004
- [66] Said N. Al –Tai and A.G.Fitzgerald (1) 20th E.PV.S.E.C.2005
- [67] X. Chuan-Ming, S.Yun, L. Feng-Yan, Z. Li, X. Yu-Ming, H. Qing and L. Hong-Tu, Chinese Physics Vol 16 N°3 (2007) 788.
- [68] J. W.Chu, A. J. Donohoo and D. Haneman, Solar Ener. Mat. SC. 25 (1992) 87

- [69] T. Walter and H.W. Schock, *Thin Solid Films* 224 (1993) 74
- [70] Y. Aparna et al, *Semic.Sci.Tech.* 6 (1991) 1147
- [71] H. Gerisher, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 58 (1975) 263
- [72] J. Besson *Précis de thermodynamique et cinétique électrochimiques* Edition Marketing 1984
- [73] A.J. Nozik, D.S. Boudreaux and R.R. Chance *Interfacial photoprocess: Energy conversion and synthesis* 153
- [74] A. J. Bard, L. R. Fanlkner, *Electrochemical methods, fundamentals and applications* Wiley, New york, (1983) chp9
- [75] K.Y. Rajpur and C.H. Bhosale, *Mat. Chem. Phys.* 64 (2000) 14
- [76] M.A. Butler and D.S Ginlley, *J. electrochem. Scie. Techn.*125(2) (1978) 228

- [1] R.H. Bari, L.A. Patil, P.S. Sonawane, M.D. Mahanubhav, V.R. Patil and P.K. Khanna, *Mat. Lett.* 61 (2007) 2058
- [2] L. Bachiri, M. Benabdeselem, N. Benslim, A. Djekoum, A. Otmani, L. Mahdjoubi, R. Madelson, P. Rutrana and G. Nouet, *Catalysis Today* 113 (2006) 226
- [3] K. Timmo, M. Altoaar, J. Raudoja, E. Mellikov, T. Varema, M. Danilson and M. Grossberg, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5887
- [4] H Matsushita, K. Mitake and T. Takizawa, *J. Crys. Growth* 275 (2005) e445
- [5] H. Du, C.H. Champness, I. Shih and T. Cheung, *Thin Solid Films* 480 (2005) 42
- [6] M.V. Yakushev, A. Jack, I. Pettigrew, Y. Feofanov, A.V. Mudryi and J. Krustok, *Thin Solid Films* 511 (2006) 135
- [7] H.T. Shaban, M. Mobarak and M.M. Nassary, *Physica B* 389 (2007) 351
- [8] H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A. D. Meyer and G. Storger, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 271 (1953) 153.
- [9] C.A. Mullan, C.J. Kiely, S.M. Casey, M. Imanieh, M.V. Yakushev and R.D. Tomlinson, *J. Crys. Growth* 171 (1997) 415
- [10] H. Matsushita, S. Ai, A. Katsui, *J. Crys. Growth* 224 (2001) 95
- [11] M. Lachab, A.A. Attia and C. Llinares, *J. Crys. Growth* 280 (2005) 474
- [12] M.A. Arsene, A. Albacete, F. Voillot, J.P. Peyrade, A. Barra, J. Galibert, S.M. Wasim and E. Hernandez *J. Crys. Growth* 158 (1996) 97
- [13] C.H. Champness, I. Shih and H. Du, *Thin Solid Films* 431-432 (2003) 68
- [14] C.H. Champness, H. Du, I. Shih, T. Cheung, *IEEE* (2005) 367
- [15] A. Tanaka, K. Aikawa, H. Katsuno, M. Kimura, T. Sukegawa, *J. Crys. Growth* 178 (1997) 350
- [16] H. Miyake and K. Sugiyama, *J. Crys. Growth* 125 (1992) 548
- [17] H. Miyake, T. Hayashi and K. Sugiyama, *J. Crys. Growth* 134 (1993) 174
- [18] H. Miyake, T. Haginoya and K. Sugiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 785
- [19] J.M. Merino, M. Leon, F. Rueda, R. Diaz, *Thin Solid Films* 361–362 (2000) 22.
- [20] T. Yamaguchi, J. Matsufusa A. Yoshida, *Sol. Ener. Mater.* 27 (1992) 25
- [21] P. Migliorato, J.L. Shay, H.M. Kasper and S. Wagner, *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 1777
- [22] H. Haupt and K. Hess, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 35 (1977) 5
- [23] S. Chichibu, S. Shirakata, A. Ogawa, R. Sudo, M. Uchida, Y. Harada, T. Wakiyama,

- M. Shishikura, S. Matsumoto and S. Isomura, *J. Crys. Growth* 140 (1994) 388
- [24] L.S. Yip, I. Shih and C.H. Champness, *J. Crys. Growth* 129 (1993) 102
- [25] Z.A. Shukri and C.H. Champness, *J. Crys. Growth* 166 (1996) 708
- [26] H.P. Wang, I. Shih and C.H. Champness, *Thin Solid Films* 361-362 (2000) 494
- [27] L.M. Maissel, *Handbook of thin films technology*, Mcgraw. Hill Inc New york 1970
- [28] N. Buhler, K. Meir and J.F. Reber, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 3261
- [29] J.E. Jaffe and A. Zunger *Phys. Rev. B* 29 (1984) 1882
- [30] I. Steven, *American Mineralogist* 83 (1998) 865
- [31] G. Massé, *J. Appl. Phys.* 60(5) 2206 1990
- [32] P.J. Dean, these "PL as a diagnostique of semi-conductors" Royal Sognals and Radar Establishment UK
- [33] S.Z. Al Abdin, A.Y. Saad, H.K. Farag, N. Borisenko, Q.X. Liu and F. Endres, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 2746
- [34] A. Yamada, H. Sakai, A. Shimizu, Y. Ohtake and M. Konagai, 2th World Conf. Exh. *Photv. Sol. Energ. Conv.* (199) 434
- [35] K. Singh and M. D. Rashid Tanveer, *Sol. Ener. Mat. Solar cells* 36 (1995) 409
- [36] A. J. Bard, L. R. Fanlkner, *Electrochemical methods, fundamentals and applications* (Wiley, New york, (1983) chp9
- [37] J.P. Diard, B. Le Gorrec and C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Hermann, 1996
- [38] K.Y. Rajpur and C.H. Bhosale, *Mat. Chem. Phys.* 64 (2000) 14
- [39] M. Lal, P. K. Batham, N. Goyal, *Sol. Ener. Mat. Solar Cells* 36 (1995) 111

- [1] M.A. Arsene, A. Albacete, F. Voillot, J.P. Peyrade, A. Barra, J. Galibert, S.M. Wasim and E. Hernandez *J. Cryst. Growth* 158 (1996) 97
- [2] C.H. Champness, H. Du, I. Shih, T. Cheung, *IEEE* (2005) 367
- [3] J.C.W. Folmer, J.A. Turner, R. Noufi and D. Cahen, *J. Electrochem. Soc: Electroch. Scie. Techn.* 132(6) (1985) 1319
- [4] M. Lachab, A.A. Attia and C. Llinares, *J. Cryst. Growth* 280 (2005) 474
- [5] H. Matsuchita, S. Endo, T. Irie and H. Nakanishi, *J. Cryst. Growth* 128 (1993) 655
- [6] S.I. Boldish and W.B. White, *American Mineralogist*, 83 (1998) 865
- [7] U.C. Boehnke, G. Kuhn, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 1635
- [8] C.H. Chang, A. Davydov, B.J. Stanbery and T.J. Anderson, *Conf. Rec. 25th IEEE Photovolt. Spec. Conf. Washington, D.C.* (1996) 849-852
- [9] R.D. Heyding, R.M. Murray, *Canadian Journal of Chemistry* 54 (1976) 841
- [10] P. Fons, S. Niki, A. Yamada, H. Oyanagi, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 6926.
- [11] G. Sasikala, S. Moorthy Babu and R. Dhanasekaran, *Materials Chemistry and Physics* 42 (1995) 210.
- [12] R.D. Tomlinson, *Sol. Cells* 16 (1986) 17
- [13] A.L. Fearherly, M. Kanis and S. Fiechter, *J. electroch. Soc.* 140 (5) (1993) 1396.
- [14] B. J. Stanbery, S. Kincal, S. Kim, C.H. Chang, S.P. Ahrenkiel, G. Lippod, H. Neumann, T.J. Anderson and O.D. Crisalle, *J. Appl. Phys.* 91(6) (2002) 3598
- [15] A.L. Kozlov, V.E. Grachev, S.G. Koslov, V.V. Sobolev and I.V. Bodnar, *Moldavian J. Phys. Sci.* 4 (3) (2005) 299
- [16] J. Parkes, R. D. Tomlinson and M. J. Hampshire, *J. Cryst. Growth*, 20 (1973) 315
- [17] Shih, I., C. Champness and A.V. Shahidi, *Solar cells* 16 (1986) 27
- [18] L.M. Maissel, *Handbook of thin films technology*, McGraw. Hill Inc New York 1970
- [19] D. Suri. K. Aagpal, G. Chadha, *J. Appl. Crystallogr.* 22 (1989) 578
- [20] C. Rincon, C. Bellararba, J. Gonzalez and G. Sanchez Perez, *Solar Cells* 16 (1986) 335.
- [21] T. Walter and H.W. Schock, *Thin Solid Films* 224 (1993) 74
- [22] H. Matsushita, H. Jitsukawa, T. Takizawa, *J. Cryst. Growth* 166 (1996) 712
- [23] J.J. Binsma, L.J. Giling and J. Bloem, *Phys. Stat. Sol. A* 63 (1981) 595

- [24] M. L. Fearheily, *Solar Cells*, 16 (1986) 91
- [25] S. Schorr, V. Riede, D. Spemann, Th. Doering, *J. Alloys and Compounds* 414 (2006) 26
- [26] J. C. W. Folmer, J. A. Turner, R. Noufi and D. Cahen, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 1319
- [27] I. Steven, *American Mineralogist* 83 (1998) 865
- [28] A.S. Poplavnoi, Iu.I. Polyalov, A.M. Ratner, *Izv VUZ, Fizika* 6 (1976) 7
- [29] A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* 50(3) (1987) 164
- [30] J. Krustok, A. Jagomagi, J. Raudoja and M. Altsaar, *Solar Energy. Mater. Solar cells* 79 (2003) 401
- [31] N.F. Mott, *Metal-Insulator Transition*, Taylor and Francis, London, 1990
- [32] L. Mahdjoubi, N. Agli, N. Benslim, S. Merdes and L. Bechiri, 14th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conference (Spain), (1997) 1274
- [33] H. Neumann, E. Nowak, G. Kuhn and B. Heise, *Thin Solid Films*, 102 (1983) 201
- [34] H. Miyake and K. Sugiyama, *J. Appl. Phys.* 72 (8) (1992) 3697
- [35] S. Cattarin, P. Guerriero, N. Dietz and H. J. Lewerenz, *Electrochimica Acta* 40(8) (1994) 104
- [36] M. S. Turcu and U. Rau, *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003) 1591
- [37] H. Neumann, *Solar Cells* 16 (1986) 317
- [38] J. Kois, S. Bereznev, O. Volobujeva and E. Mellikov, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5871
- [39] S. Menezes, *Solar Cells*, 16 (1986) 255
- [40] Y. Mirovsky, D. Cahen, G. Hodes, R. Tenne and W. Girit, *Sol. Ener. Mat.* 4 (1981) 169
- [41] L. Djellal, A. Bouguelia, M. Kadi Hanifi, M. Trari, *Sol. Ener. Mat. Sol. Cells*, (2007) in press.
- [42] S. Bereznev, J. Kois, I. Golovtsov, A. Öpik and E. Mellikov, *Thin Solid Films*, 511-512 (2006) 425.
- [43] H.T. Shaban, M. Mobarak and M.M. Nassary, *Physica B* 389 (2007) 351
- [44] H. Gerisher, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 58 (1975) 263
- [45] L. Djellal, A. Bouguelia and M. Trari *Materials Chemistry and Physics* (2007) in press
- [46] X. Chuan-Ming, S. Yun, L. Feng-Yan, Z. Li, X. Yu-Ming, H. Qing and L. Hong-Tu,

- Chinese Physics Vol 16 N°3 (2007) 788.
- [47] H. Tototzintle-Huitle and R. Baquero, *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 1.
- [48] D. Schmid, J. Kessler and H.W. Schock, 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference 11-15 April 1994 Amsterdam, the Netherlands.
- [49] R. Marquez and C. Rincon, *Mater. Lett.* 40 (1999) 66.
- [50] A.M. Martnez, L.G. Arriaga, A.M. Fernandez and U. Cano, *Mater. Chem. Phys.* 88 (2004) 417.
- [51] H.L. Hwang, C.C. Tu, J.S. Maa and C.Y. Sun, *Solar Energy Mater.* 2 (1980) 433.
- [52] J. Besson *Précis de thermodynamique et cinétique électrochimiques* Edition Marketing 1984
- [53] M. Lat, P.K. Batham and N. Goyal, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 36 (1995) 111
- [54] B. Dimmler, F. Grunwaid, D. Schmid and H.W. Schock, *Proc. 22nd IEEE Photovoltaic Spec. Conf.*, 1991, p. 1088.
- [55] D. Baya et al, 14 th EPVSEC (1997) 1258
- [56] T. Negami, N. Kohara, M. Nishitani, T. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) L1251
- [57] T. Nataka et al, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1.35 (1996) 2779
- [58] A. J. Nelson et al *J. Appl. Phys.* 74(9) (1993) 5757
- [59] S. Nomura and S. Endo *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 20 (1996) 755
- [60] Ariswan, G. El Haj Moussa, M. Abdelali, . Guastavino, C. Linares, *Solid State Comm.* 124 (2002) 391
- [61] N.S. Orlova, I.V. Bodnar, T.L. Kushner *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 1895
- [62] H.P. Wang, I. Shih and C.H. Champness, *Thin Solid Films* 361-362 (2000) 494
- [63] J. Kessler, D. Schmid, R. Schaffler, H. W. Schock. and. S. Menezes *Proc. 23th IEEE photovol. Spec. conf.* (1993) p 549
- [64] I.V. Bodnar, T. Victorov, T. L. Kushner and V. Rud Yu *Thin Solid Films* 487 (2005) 199
- [65] S.B. Zhang, S.H. Wei and A. Zunger *Phys. Rev B* 57(16) (1998) 9642
- [66] C. Rincon, S. M. Wasim, G. Marin, A. Rincon, P. Bocaranda, C. Torres, G. Bacquet and G.S. Perez, *Mater. Lett.* 41 (1999) 222
- [67] J.E. Jaffe and A. Zunger *Phys. Rev. B* 29 (1984) 1882

- [68] R. Marquez and C. Rincon, *Sol. Ene. Mater. Sol. Cells* 71 (2002) 19
- [69] H.Z.Xiao, L Chung Yung and A. Rockett, *J. Appl. Phys.* 73(3) (1994) 1503
- [70] A.Tresmann-Matts, D.E. Dorris, Kuma-Raksihnan and T.O.Mason, *Amer. Ceram. Soc.* 66 (1983) 829
- [71] G. Matuschek, A. Finke, W. Thumm and A. Kettrup, *Thermochimica Acta* 263 (1995) 23
- [72] M. Trari, A. Bouguelia and Y. Bessekhoud, *Sol. Ener. Mat. Sol. Cells* 90 (2006)190
- [73] R. Bacewicz, A. Wolska, K. Lawniczak-Jablonska and Ph. Sainctavit, *J. Phys. Condens. Matter* 12 (2000) 7371
- [74] Vijayakumar A, Du T and Sundaram K B 2005 *Appl. Surf. Sci.* 242 168
- [75] Butler M A and Ginley D S 1978 *J Electroch. Soc.* 125 228
- [76] D. Bervilaqua, I. Diez-Perez, C.S. Fugivara, F. Sanz, A.V. Benedetti and O. Garcia Jr, *Bioelectrochemica* 64 (2004) 79
- [77] T. Walter, R. Menner, M. Ruckh, L. Kaser and H.W. Schock, 22th Proc. IEEE PVSC (1991) 924
- [78] A. M. Contrearras, H. Wiesner, R. Matson and J. Tuttle, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 426 (1996) 243
- [79] W. Honle, G. Kuhn and U. Boehnke, *Cryst. Res. Technol.* 23 (1988) 1347
- [80] P.J. Dean, these "PL as a diagnostique of semi-conductors" Royal Sognals and Radar Establishment UK
- [81] F. Guastavino, K. Zeaiter, L. Djellal, Yanuar, D. Bayaa, M. Abdelali and C. Llinares. *Solid State Phenomena*, 67-68 (1999) 427
- [82] H. Neumann, Séminaire à Los Andes, 1984

- [1] Kudo, A., 2006. Development of photocatalyst materials for water splitting. *Int.J. Hydrogen Energ.* 31(2), 197-202.
- [2] Dhere, N.G., Jahagirdar, A.H., 2005. Photo electrochemical water splitting for hydrogen production using combinason of CIGS₂ solar cell and RuO₂ photocatalyst. *Thin Solid Films* 480-481, 462-465
- [3] M. C. Hanna and A. J. Nozika, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 510
- [4] A.M. Martinez, L.G. Arriaga, A.M. Fernandez, U. Cano *Mat. Chem. Phys.* 88 (2004) 417
- [5] S.R. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxide metal Electrodes*, 1st edn, Plenum Press, New York, 1980
- [6] M.A. Butler, R.D. Nasby and Rod K. Quinn, *Sol. State Com.*19 (1976) 1011 Pergamon Press. Printed in Great Britain
- [7] J.A. Turner, *J. Chem. Ed.* 60 (1983) 327
- [8] Bard, A.J., Fox M.A., 1995. Artificial photosynthesis: solar splitting of water to hydrogen and oxygen. *Accounts Chem. Res.* 28, 141-145.
- [9] B. William, Jr. Ingler, U.M. Shahed Khan, *Intern. J.Hydr. Ener.*30 (2005) 821
- [10] H. Gerischer, *Sol. State Phys. Aspects.* Springer-verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1979) 115
- [11] D.R. Lide, *Handbook of chemistry and physics* 78th ed. CRC Press, New York.1997-1998
- [12] G.Matuschek, A.Finke, W.Thumm and A. Kettrup,. *Thermochim. Acta* 263 (1995) 23
- [13] L. Djellal, S. Omeiri, A. Bouguelia and M. Trari, *Soumis à Solar Energy*.

ANNEXES

INTRODUCTION

La découverte de l'effet photovoltaïque remonte à 1839 quand le physicien Edmond Becquerel observa le changement de la tension d'une électrode en platine sous l'effet de l'illumination. Plusieurs années plus tard (1912), Einstein en expliqua le mécanisme.

I.1. LA JONCTION

La mise en contact de deux matériaux à concentrations de charges différentes, constitue une jonction. Celle-ci peut être:

I.1.1. SOLIDE : PAR LA MISE EN CONTACT DE DEUX SOLIDES

NOTAMMENT:

- un semi-conducteur et un métal ; c'est la structure M-S ou diode Schottky.
- deux semi-conducteurs de types différents (n et p), c'est l'hétérojonction.
- un seul semi-conducteur à deux régions de concentrations différentes (par diffusion...); c'est l'homo jonction.

I.1.2. LIQUIDE : PAR LA MISE EN CONTACT D'UN SOLIDE (SEMICONDUCTEUR) AVEC UN ELECTROLYTE.

Au niveau de la jonction, un échange de porteurs de charges s'effectue à travers une zone dite région de charge d'espace. Un champ électrique va se créer et contre balance l'échange de charges pour rétablir l'équilibre.

I.2. FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE A BASE DE SEMI-CONDUCTEURS

Une cellule éclairée par un rayonnement d'énergie supérieure au gap du semi-conducteur, absorbe les photons de ce rayonnement. L'énergie transportée par ces photons

permet de rompre des liaisons de la couche de valence du réseau cristallin, générant ainsi des paires (e^- , t^+). Ces porteurs créés ont tendance à diffuser vers la région de la jonction où une partie se recombinent en créant une zone étroite de charge des deux cotés de la jonction, d'où la création du champ intense à travers la jonction. Les paires non recombinaisons, migrent et celles qui se trouvent à la jonction se séparent sous l'effet de ce champ, créant ainsi une différence de potentiel entre les deux régions.

Les porteurs libres sont ensuite collectés par des électrodes et peuvent circuler dans un circuit extérieur à la cellule sous l'action de la différence de potentiel. La circulation de ces charges représente le photo courant.

Ce mécanisme de circulation de charge, comme mentionné précédemment, prend naissance au niveau de la jonction, appelée aussi zone de déplétion. L'épaisseur et le profil de cette zone déterminent les caractéristiques de la cellule. Il faut noter que l'épaisseur de la zone de déplétion dépend de la résistivité du semi-conducteur, du dopage (concentration) et de la barrière de potentiel.

I.2.1 CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION A L'OBSCURITE (DANS LE NOIR) D'UNE CELLULE.

Quand une jonction est polarisée par une tension V , l'équation de continuité et les conditions aux limites permettent de donner les expressions du courant dans la jonction :

$$\text{Le courant des trous est} \quad J_p = J_{p0} (\exp qV/kT - 1) \quad (\text{A.I.1})$$

$$\text{Celui des électrons est} \quad J_n = J_{n0} (\exp qV/kT - 1) \quad (\text{A.I.2})$$

Le courant de la jonction est la somme des deux :

$$J = J_p + J_n = (J_{p0} + J_{n0})(\exp qV/kT - 1) = J_0 (\exp qV/kT - 1) \quad (\text{A.I.3})$$

J_0 est le courant de saturation, k la constante de Boltzman et V le potentiel de polarisation

I.2.2 CARACTERISTIQUES COURANT -TENSION D'UNE CELLULE SOLAIRE SOUS ECLAIREMENT

Sous illumination, l'interaction photon/électron au sein du SC se traduit par la génération d'une paire e^-/t^+ qui modifient localement la conductivité du matériau. Les photons incidents vont créer des porteurs dans la région n (ou p) de la zone de charge d'espace; dans la zone n (ou p), les porteurs minoritaires qui atteignent la zone de charge d'espace sont envoyés vers la région p (ou n) où ils seront majoritaires. Ce qui donne le courant de diffusion J_{ph_d} .

Dans la zone de charge d'espace, les paires e^-/t^+ créées par les photons incidents seront dissociés par le champ électrique: les e^- vont aller vers la région n et les trous vers la région p. on aura le courant de génération J_{ph_g} . Ces deux contributions s'ajoutent pour donner le photo courant J_{ph} . C'est un courant de porteurs minoritaires.

Le courant délivré sur une charge extérieure sera donné par :

$$J(V) = J_0 (\exp qV/kT - 1) - J_{cc} \quad (A.I.4)$$

J_{cc} est le courant de court-circuit

Les paramètres caractéristiques importants d'une cellule sont :

J_{cc} , V_{co} (tension de circuit ouvert), FF (facteur de forme) et η (rendement de conversion).

* Rendement quantique réponse spectrale :

Le rendement quantique exprime le nombre de porteurs de charges (e^- , t^+) créés par chaque photon incident. Si $\phi(\lambda)$ est le flux de photons monochromatique reçu par la photopile et $R(\lambda)$ est le coefficient de réflexion à la surface, seul le flux $\phi(\lambda)(1 - R(\lambda))$ participe à l'effet photovoltaïque

$$\eta = J_{ph}/q\phi(\lambda)(1 - R(\lambda)) \quad (A.I.5)$$

Avec J_{ph} la densité de courant fournie par la cellule

$$J_{ph} = \eta q \phi(\lambda)(1 - R(\lambda)) \quad (A.I.6)$$

$$J_{cc} = \int J_{ph} d\lambda = \int \eta q \phi(\lambda)(1 - R(\lambda)) d\lambda \quad (A.I.7)$$

$$\text{Pour } J = 0 \quad V_{co} = (kT/q) \ln(J_{cc}/J_0 + 1) \quad (\text{A.I.8})$$

La puissance totale est $P = J.V$. Elle est maximale si à la fois $dP/dJ = 0$ et $dP/dV = 0$

Sachant que $J_L \gg J_0$ alors

$$J_L / J_0 = (1 + qV_m/kT) \exp(qV_m/kT) \quad (\text{A.I.9})$$

$$\text{et} \quad J_m = (J_L + J_0)(qV_m/kT)/(1 + (qV_m/kT)) \approx J_L.(qV_m/kT)/(1 + qV_m/kT) \quad (\text{A.I.10})$$

$$P_m = J_m . V_m < J_{cc} . V_{co}$$

$$\text{Le facteur de forme } FF = J_m . V_m / J_{cc} . V_{co} \quad (\text{A.I.11})$$

Le matériau doit être de haute pureté, exempt de défauts, faute de quoi les électrons et les trous se recombinent avant d'avoir pu être séparés.

SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (SIE)

La spectroscopie d'impédance consiste à appliquer, entre l'électrode de travail et la contre électrode, placées dans un électrolyte, une perturbation sinusoïdale ($E = E_0 \exp j\omega t$) d'amplitude constante et de pulsation ($\omega = 2\pi f$), autour d'une tension de polarisation et à analyser la réponse du système. Le signal de sortie est un courant alternatif ($J(\omega) = J_0 \exp j(\omega t + \varphi)$) dont l'amplitude J_0 est proportionnelle à l'amplitude E_0 avec un coefficient Z^{-1} dépendant de la fréquence. Le facteur de proportionnalité est l'impédance $Z(\omega)$ dont les valeurs, réelle et imaginaire sont données par [36-37]:

$$Z'(\omega) = R_e + \frac{R_t}{1 + (\omega C_{dc} R_t)^2} \quad (\text{A.II.1})$$

$$Z''(\omega) = - \frac{\omega C_{dc} R_t^2}{1 + (\omega C_{dc} R_t)^2} \quad (\text{A.II.2})$$

Dans le cadre d'une modélisation par réseau électrique équivalent, le modèle d'impédance complexe de Randles a été proposé. Ce modèle est utilisé classiquement en électrochimie afin de disposer d'une première représentation du comportement électrique d'une électrode.

*Limites du modèle de Randles et sa généralisation

Notons que la théorie de la double couche de Halsey et Leibig, sur laquelle repose le modèle de Randles, ne considère que le transport électrique (dû au champ électrique) et néglige le transport diffusif des ions dans l'électrolyte et le phénomène d'adsorption (Fig.A.II.1). Par conséquent, des modèles plus complexes ont été introduits, comme l'impédance de Warburg pour modéliser les phénomènes de diffusion (Fig.A.II.2).

L'intérêt de ce modèle réside dans la séparation qu'il réalise entre les différentes cinétiques de réaction électrochimique. Entre fréquences de coupure, la phase varie très peu, le régime de diffusion est alors spécifique pour chaque domaine.

Dans le schéma électrique équivalent, l'impédance de Warburg W est donnée par :

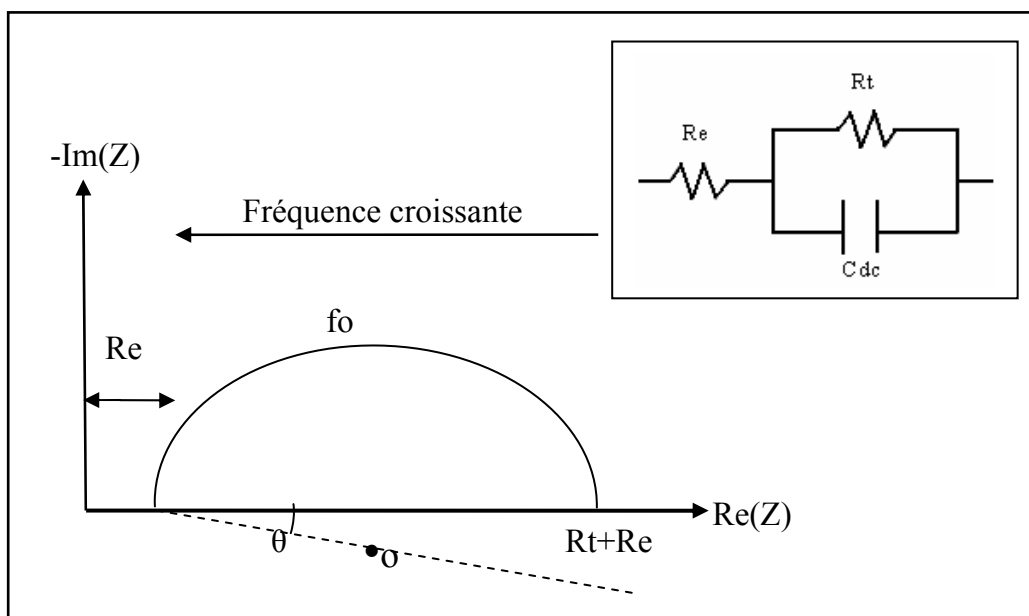


Figure A.II.1: Représentation d'un arc de cercle ne passant pas par l'origine

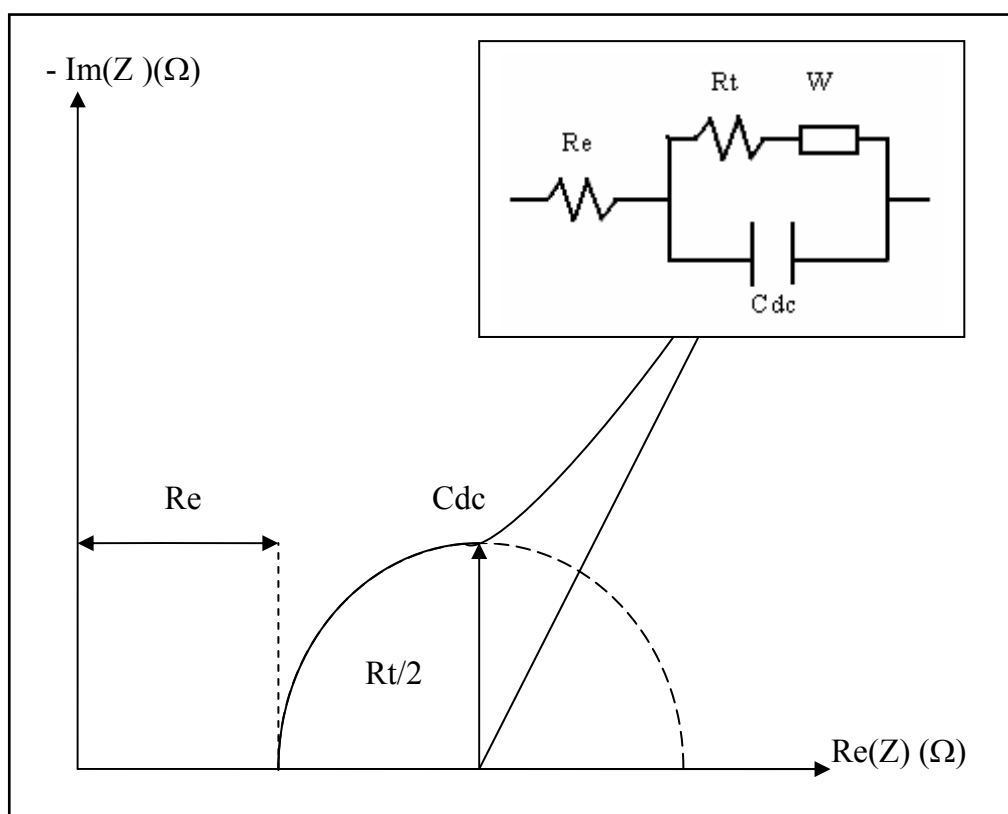


Fig.A.II.2 : Diagramme de Nyquist (arc de cercle ne passant pas par l'origine) correspondant au modèle de Randles (circuit électrique équivalent) pour une électrode présentant une diffusion.

$$W(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{(\omega)^{1/2}} = \frac{\sigma(2)^{1/2}}{(j\omega)^{1/2}} \quad (\text{A.II.3})$$

Elle est mise en série avec la résistance de transfert de charge R_t . L'impédance équivalente est appelée impédance Faradique et est donnée par :

$$Z_t(\omega) = R_t + \frac{\sigma(1-j)}{(\omega)^{1/2}} \quad (\text{A.II.4})$$

Cette impédance est mise en parallèle avec la capacité de la double couche C_{dc} . L'expression finale de l'impédance du circuit de Randles est donc :

$$Z = R_e + \frac{R_t(j\omega)^{1/2} + \sigma(2)^{1/2}}{C_{dc} R_t(j\omega)^{3/2} + \sigma(2)^{1/2} C_{dc}(j\omega) + (j\omega)^{1/2}} \quad j^2 = -1 \quad (\text{A.II.5})$$

***Détermination graphique des paramètres du circuit équivalent.**

La représentation de l'impédance dans le plan Nyquist permet d'avoir dans la plupart des cas plusieurs arcs de cercles d'équation :

$$[(Z' - R_e) - (R_t/2)]^2 + (Z'')^2 = (R_t/2)^2 \quad (\text{A.II.6})$$

La détermination des éléments du circuit électrique peut se faire graphiquement comme suite :

* La résistance R_t : C'est le point d'intersection hautes fréquences du demi-cercle avec l'axe des réels. Elle représente l'aptitude du système électrolyte/électrode au transfert d'électrons.

* La résistance R_e : Elle modélise le phénomène de passage de courant entre l'électrode de travail et la contre électrode. Elle dépend de l'électrolyte et des contacts de l'électrode. Elle est obtenue en effectuant la différence entre les valeurs des deux points d'intersection de l'arc de cercle considéré avec l'axe des réels.

* La fréquence de relaxation f_0 : La fréquence de relaxation du système est une valeur critique de la fréquence du signal de mesure alternatif. Elle correspond au sommet de l'arc de cercle. C_o , associée à la relaxation considérée est déduite de : $C_o R_t \omega_0 = 1$