



République algérienne démocratique et populaire

Ministre de l'enseignement Supérieur

Et La Recherche Scientifique

Université Abbés Laghrou - Khenchela

Faculté De Sciences et De Technologie

Département De Génie des Procédés

Mémoire De Fin D'étude

Pour L'obtention Du Diplôme De Master LMD

Spécialité : Génie des Procédés

Option : Génie des Procédés et Environnement

Thème

Semi-conducteurs en couche mince photovoltaïque à base de cuivre

Réalisé Par:

Yaalaoui Sana

Athmani Ibtissam

l'encadreur :

Melle : Kihal Rafiaa

Présenté le : 29/06/2019

Membres des jurys :

Benounis.M

Président

Djeffal.K

Examineur

Année Universitaire : 2018/2019

Dédicace

Je dédie ce travail en bien modeste témoignage de ma gratitude et de ma profonde affection a :

- Mes parents qu'ils me manquent beaucoup. Que vous âmes reposent en paix et que Dieu vous élève au range de ses illustres Amis et vous accueille dans son vaste paradis et vous accorde de sa miséricorde.
- Mes frères : AZZOUZ, TOUFIK et ABD EL HALIM.
- Mes Sœurs.
- Les petits : ACHRAF, CHOUROUK, RODAINA, DARIN, AMIR, WAFA, LINA et HOUSNA.
- Toutes mes Amis en particulier : IBTISSEM, WIDED, IMEN et BESSMA.
- Toute la promotion 2014-2019.

Dédiacee

Afin d'être reconnaissant envers ceux qui m'ont appuyé et encouragé à effectuer ce travail, je dédie ce travail :

- ✚ A ma chère mère qui n'a cessé de me combler par son amour et tendresse, ses prières m'ont accompagné tout au long des mes études.
- ✚ A mon cher père Khelifa pour son soutien moral, et pour tous sentiments d'affection et d'amour qui représentent pour moi le pilier de tous mes efforts.
- ✚ A mes sœurs: Souad, Houria, Maadoula et Rayane qui m'ont soutenu tout au long de ma vie dans les moments difficiles, dans mes études.
- ✚ A mes chers frères :, Fateh, abdelkarim, Amara et Abdelhamid
- ✚ A mes oncles et tantes, et a toutes mes cousines et cousins en générale
- ✚ A mes très chères amies Boutheyna, Imane, Sana, Sara
- ✚ A mon binôme Yaalaoui Sana
- ✚ A tous les étudiant de ma promotion du master génie des procédés 2019-2020

Remerciements

Nous remercions notre encadreur de thèse. Melle « Kihal » de nous avoir offert l'opportunité de faire cette thèse dans de bonnes conditions et de nous avoir transmis ses connaissances dans le domaine. Elle nous a également, transmis son intérêt et sa motivation pour accomplir cette étude.

Nous aimerons remercier tous les professeurs de spécialité et à tout l'enseignement de département de la science et technologie qui nous ont enseignés pendant notre formation.

Nous remercions tous ceux qui ont participé et nous aidés de près ou de loin que ce soit physiquement ou moralement dans l'élaboration de ce travail.

SANA/IBTISSEM

Chapitre 1 :
Chapitre 1 :

La recherche dans le domaine de développement et d'exploitation des semi conducteurs en couche minces d'oxyde de cuivre élaboré par la technique d'électrodéposition sont en forte croissance. Après avoir optimisé les paramètres de dépôts de couches Cu₂O par électrodéposition. Nous avons choisi d'élaborer ces couches sur des substrats en verre de dioxyde d'étain dopé Fluor (FTO) et en cuivre, dans un électrolyte contenant comme précurseur: le sulfate de cuivre (CuSO₄) de concentration 0.4 M, qui peut fournir l'oxygène et le cuivre, le citrate de sodium (C₆H₅Na₃O₇) aussi de concentration 0.3 M comme additif. Nous avons fixé aussi le pH et la température de notre bain électrolytique à pH=10 et 60°C. En plus, le potentiel et le temps de dépôts déterminé sont égale à - 0.6 V et 30 min, respectivement. Après l'élaboration, les couches minces obtenues seront traité thermiquement à 100°C sous air pendant une 1H et puis caractérisées par: DRX, MEB, AFM, EDX et photocourant pour atteindre les propriétés souhaitable.

Mots-clés : Cellules photovoltaïques, semi-conducteurs, couches minces, Cu₂O, Electrodéposition.

ملخص

احبلوث لاجم في تطوير و ال لاغتسا ما بشاملو لاصت في طاقت رم تقيقن ايسك
الحنلس ا في تلو تقيقتا اهتعضا لطاء اهكلمني في نابو سبرية عبد أختسلادام ال ثملأ
تلرييب

عن Cu_2O ن طريق الطلاء اهكلمني في نابو اخترت انطوير هذ ه الطاقبت في اعزنا كزمن في نابو
ايسك اصفلدير خمدن الفلورنسييت (FTO) والحنلس، هكلاب في فرباء اتحت في تلو في لاء
انلاسلف 0.4 بكراتيت الحنلس ($CuSO_4$)، واكمي في نلن أن توفر ايجسكلأن و الحنلس،
)

تسوات اصلوديوم ($C_6H_5Na_3O_7$) أ 0.3 M اضيا تليزما مدة ففاضم و انعضا يظ
در تبح

املو قوضو در حة جارة انما ما هكلمني في نابو در تجمحو ل 01= قوض و 60 در تجموة
تفاضل ابا في لذلك افن وقت اتلرسب ال متحملو احملا د اسوي 6.0 ف وتلو 30 دة قيق، في لاء
اتلوا في لاء عبد اتلو حيض، تيسم تجملا عمالطة قبالر تقيقة جنانا حاري لاء در تبح 100
حرارة

در تبح نموحدة قيت اهلواء ملدة عاسوا حدة ممتز امب في لاء DRX MEB ، AFM ،
EDX و ا خسانا لوضلو يقحتل في نق ناصخص مرغوبة.

الملكيت : تقيقتا ايلاخ اهكلمني و ضوة قيق، اما بشد الطاقبت -
املو لاصت،

الرة قيق، Cu_2O ، ا عيمجتنا اهكلمني في نابو

Research in the field of development and exploitation of semiconductors in thin layers of copper oxide developed by the electroplating technique is growing rapidly. After having optimized the Cu₂O deposition parameters by electroplating. We have chosen to develop these layers on fluorescent doped tin dioxide (FTO) glass and copper substrates, in an electrolyte containing as precursor: 0.4 M copper sulfate (CuSO₄), which can provide Oxygen and copper, sodium citrate (C₆H₅Na₃O₇) also 0.3 M concentration as an additive. We also set the pH and temperature of our electrolytic bath at pH = 10 and 60 ° C. In addition, the potential and the determined deposition time are equal to - 0.6 V and 30 min, respectively. After elaboration, the resulting thin layers will be heat-treated at 100 ° C under air for 1H and then characterized by: DRX, MEB, AFM, EDX and photocurrent to achieve desirable properties.

Keywords: Photovoltaic cells, semiconductors, thin layers, Cu₂O, Electrodeposition.

Abréviation

I_{cc} : Le courant de court-circuit

V_{co} : la tension en circuit ouvert

FF : le facteur de forme.

η : le rendement.

PVD : Dépôts physiques en phase vapeur

EJT : Épitaxie par jets moléculaires

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

DRX : rayons X dispersés

PEC : Cellule photo électrochimique

MEB : Microscopie électronique à balayage

a : le coefficient d'absorption

h : la constante de la planche v -ton energy

$h\nu$: l'énergie des photons

UV – Vis : ultraviolets visibles

Cv : Voltamétrie cyclique

Chapitr I

Figure I.1. Panneau solaire photovoltaïque	4
Figure I.2. Cellule solaire photovoltaïque	7
Figure I.3. Structure d'une cellule solaire	8
Figure I.4. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire	9
Figure I.5. Caractéristique densité de courant-tension d'une cellule photovoltaïque	10
Figure I.6. Cellule solaire à base de silicium monocristallin	11
Figure I.7. Cellule solaire à base de silicium amorphe	12
Figure I.8. Cellule solaire à base de CuInSe_2	12
Figure I.9. Cellule solaire organique	13
Figure I.10. Cellules multi-jonctions	13
Figure I.11: Cellules à pérovskite	14

Chapitre II

Figure II.1. Techniques de dépôt en couches minces	20
Figure II.2. Principaux procédés PVD: (a) Evaporation thermique, (b) sputtering, and (c) pulsed laser	21
Figure II.3. Principe de dépôt par Pulvérisation cathodique	22
Figure II.4. Principe de dépôt par pulvérisation ionique	23

Figure II.5 : Principe de dépôt par ablation laser	24
Figure II.6 : Principe de dépôt par épitaxie par jets moléculaires	25
Figure II.7 : Principe de dépôt par évaporation thermique...	26
Figure II.8. Principe de dépôt par dépôt chimique en phase vapeur	27
Fogure II.9. Principe de dépôt par spray pyrolyse	28
FigureII.10. Principe de dépôt par procédé Sol-Gel	28
Figure II.11. Principe de dépôt par spin-coating	29
Figure II.12. Principe de dépôt par Electrodeposition	30
Figure II.13. Voltamperometrie cyclique obtenue dans des solutions contenant 0,06 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ + 0,3 M $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sur des substrats FTO à pH= 3 et à température 85 °C	32
Figure II.14. Voltamétrie cyclique d'une solution contenant 25 mM ZnSO_4 , 10 mM de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et 10 mM $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, pH=4, V= 0,5 V/s	33
Figure II.15. Diagramme de rayons X d'une couche électrodéposé après recuit	33
Figure II.16. Spectres DRX des couches minces NiSe_2 à différents temps de dépôt.35	35
Figure II.17. a) Voltamétrie cyclique d'une solution contenant 2 mM SnSO_4 + 10 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sur FTO à 30 °C, b) Balayage cathodique de la même solution décrite dans à différentes températures, V= 10 mV s ⁻¹	36
Figure II.18. a) Voltamétrie cycliques d'une électrode Au (111) dans une solution de 12 mM d'EDTA (pH2.5) contenant: (a) 10 mM de SnCl_2 et (b) 2,5 mM de Na_2SeO_3 . V= 100 mV/ s	37

Figure II.21. Image MEB de films minces de Cu_2S obtenus à une température de bain 86 d'environ 70°C	39
Figure II.22. Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon incident ($h\nu$) d'une couche mince Cu_2S	40
Figure II.23. (a) Voltampérométrie cyclique de couches Cu_2O à $\text{pH}=11$ (b) chrono ampérogramme de Cu_2O à un potentiel $-0,4\text{ V}$ vs ECS, et l'insert d'image montre le courant transitoire au début du dépôt	41
Figure II.24. Micrographie MEB de films FeS_2 déposé	42

Chapitre III

Figure III.1: Structure cristallographique de Cu_2O	48
--	-----------

Table des matières

<i>Page de garde</i>	I
<i>Liste des tableaux</i>	II
<i>Listes des figures</i>	III
<i>Résumé</i>	VI
ملخص	VII
<i>Abstract</i>	VIII
<i>Liste d'abréviation</i>	VIII
<i>Introduction générale</i>	1

Chapitre I:

Energie solaire photovoltaïque

I.1. Introduction	4
I.2. Énergie solaire	4
I.3. Forme des énergies solaires	5
I.3.1. Energie solaire thermique	5
I.3.2. Energie solaire photovoltaïque	6
I.4. Historique du photovoltaïque	6
I.5. Panneaux solaire photovoltaïque	6
I.6. Cellule solaire photovoltaïque	6
I.6. 1. Structure de la cellule solaire photovoltaïque	7

I.6. 2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire	8
I.6.3. Paramètres physiques des cellules solaires	9
I.6.3.1. Densité de courant de court circuit (Jcc)	9
I.6.3.2. Tension en circuit ouvert V_{co}	9
I.6.3.3. Facteur de forme FF	10
I.6.3.4. Rendement	10
I.6.4. Différents types des cellules photovoltaïques	10
I.6.4.1. Cellule a base de silicium	10
I.6.4.2. Cellule en silicium Amorphe	11
I.6.4.3. Cellule en couche mince	12
I.6.4.4. Cellule solaire multi jonction	13
I.6.4.5. Cellule à pérovskites hybrides	14
I.7. Avantages et inconvénient de l'énergie photovoltaïque	14
I.7. 1. Avantages de l'énergie photovoltaïque	14
I.7.2. Inconvénients de l'énergie photovoltaïque	15
I.8. Avenir de l'énergie photovoltaïque en Algérie	15

I.9. Conclusion	16
Références bibliographiques	17

Chapitre II :

Synthèse bibliographique des semi-conducteurs en couches minces binaires

II.1. Introduction	19
II.2. Semi-conducteurs en couches minces	19
II.3. Techniques d'élaboration des semi-conducteurs en couches minces	19
II.3.1. Techniques physiques	20
II.3.1.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	20
II.3.1.2. Pulvérisation cathodique	21
II.3.1.3. Pulvérisation ionique	22
II.3.1.4. Ablation laser (PLD)	23
II.3.1.5. Epitaxie par jets moléculaires (EJT)	24
II.3.1.6. Evaporation sous vide	25
II.3.1.7. Evaporation thermique	25
II.3.2. Techniques de dépôt chimiques	26
II.3.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	26
II.3.2.2. Spray pyrolyse	27

II.3.2.3. Dépôt par voie sol gel	28
II.3.2.4. Dépôt par bain chimique(CBD)	29
II.3.2.5. Spin-coating	29
II.3.2.6. Electrodeposition	29
II.4. Dépôts des semi-conducteurs en couches mince binaires par électrodeposition	30
II.4.1. Dépôts du semi-conducteur de type II-VI	31
II.4.1.1. Dépôt de CdS	31
II.4.1.2. Dépôt de ZnS	32
II.4.1.3. Dépôt de ZnO	33
II.4.1.4. Dépôts de NiS ₂	34
II.4.2. Dépôts des semi-conducteurs de type IV-VI	35
II.4.2.1. Dépôts de SnS	35
II.4.2.2. Dépôts de SnSe	36
II.4.2.3. Dépôts des semi-conducteurs de type II-V	37
II.4.3.4. Dépôts de Zn ₃ P ₂	377
II.4.3. Dépôts des semi-conducteurs de type I-V	38
II.4.3.1. Dépôts de Cu ₂ S	38
II.4.4. Dépôts d'autres semi-conducteurs	40
II.4.3.1. Dépôts de Cu ₂ O	40

II.4.3.2. Dépôts de Fe₂S	41
II.5.Conclusion	42
Références bibliographiques	43

Chapitre III :

: *Synthèse bibliographique des dépôts de couches minces Cu₂S*

III.1.INTRODUCTION	46
III.2.Couche mince Cu₂O	46
III.3.Choix de la couche Cu₂O	46
III.4.Propriétés de la couche mince Cu₂O	46
III.4.1.Propriétés physiques	46
III.4.2.Propriétés structurales	47
III.4.3.Propriétés électriques et optiques	48
III.4.4.Propriétés chimiques et catalytiques	48
III.5.Domaines d'applications de couches minces Cu₂O	48
III.6.Synthèse bibliographique de dépôt de couches minces Cu₂O	49
III.6.1.Electrolytes	49
III.6.1.1.Concentrations des précurseurs et d'additifs	49
III.6.1.2.PH d'électrolytes	50
III.6.1.3.Température d'électrolytes	51

III.6.2. Substrats	51
III.6.3.Régime électrique utilisé pour les dépôts de Cu₂O	51
III.6.4.Mécanisme de formation de couches minces Cu₂O	52
III.6.5.traitement thermique de couches minces Cu₂O	52
III.6.6.Caractérisation de la couche Cu₂O	52
III.7.Optimisation des paramètres de dépôt de couche Cu₂O	52
III.8.Conclusion	53
Références bibliographies	54

<i>Conclusion Générale</i>	55
-----------------------------------	-----------

Tableau III-1 : Propriétés physiques de Cu ₂ O	47
Tableau III.2. Électrolytes utilisés pour l'électrodéposition de la couche mince Cu ₂ O	50
Tableau III.3 : Concentrations des précurseurs et d'additifs des différents électrolytes	50
Tableau III.4 : valeurs du pH de la couche mince Cu ₂ O croissant par différentes électrolytes	50
Tableau III.4 : valeurs du pH de la couche mince Cu ₂ O croissant par différentes électrolytes	50
Tableau III.5 : Différentes températures d'électrolyte	51
Tableau III.6 : valeurs des potentiels d'électrolytes	51
Tableau III.7 : Différentes conditions de traitement thermique de Cu ₂ O	52

Introduction générale

Actuellement la production des énergies est basée sur les ressources fossiles non renouvelables telles que le pétrole, le gaz naturel, le charbon et l'uranium. Celles-ci présentent deux inconvénients: l'émission de divers agents polluants et l'épuisement de leurs réserves dans quelques dizaines d'années. Avec l'augmentation croissante de la population mondiale et l'explosion du développement industriel débouchant sur une augmentation croissante des besoins énergétiques, l'utilisation de sources d'énergie alternatives est primordiale.

Les scientifiques du monde entier essayent depuis des siècles de trouver des technologies qui permettront aux énergies renouvelables de prendre la place principale dans la production de l'énergie. Une des sources d'énergie renouvelable les plus abondantes est le soleil, qui est disponible gratuite, propre et renouvelable. La conversion directe de l'énergie solaire en énergie électrique est réalisée au moyen de cellules solaires photovoltaïques, qui peuvent être fabriquées à partir de divers matériaux semi-conducteurs comme le silicium, le germanium ou l'arséniure de gallium. Ceux-ci sont coûteux et demandent une haute technologie lors de sa fabrication.

Afin de répondre à cette problématique, plusieurs types de semi-conducteurs ont été développés et proposés sous forme de couches minces. Parmi eux, les semi-conducteurs binaires d'oxyde de cuivre (Cu_2O), auxquelles nous nous sommes intéressés au cours de ce travail, sont considérés comme de bons candidats, bons marché et non toxiques et les plus prometteurs pour la fabrication des cellules solaires.

Parmi un grand nombre de techniques d'élaboration de ces matériaux, on peut citer: Dépôt chimique en phase vapeur, dépôt physique en phase vapeur, évaporation thermique, spray pyrolyse, sol gel, dépôt en laser pulsé et l'électrodéposition.

L'objectif de ce mémoire consiste à effectuée une analyse bibliographique approfondie sur les travaux relatifs à l'électrodéposition des couches minces binaires d'oxyde de cuivre, pour optimiser les paramètres expérimentaux de dépôts des semi conducteurs en couches minces de Cu_2O , afin obtenir des meilleures propriétés de cette couche.

Ce manuscrit ce compose de trois chapitres dans lesquels sont présentés successivement:

Le premier chapitre est constitué est d'une brève présentation sur l'énergie solaire photovoltaïque.

Le deuxième chapitre décrit un aperçu sur les différentes techniques d'élaboration des couches minces. Une synthèse bibliographique sur les dépôts des semi-conducteurs en couches minces binaires par électrodéposition est, également, passé en revue.

Le troisième chapitre est une présentation de choix, des propriétés, ainsi que les domaines d'applications des couches minces de Cu_2O . Une revue bibliographie approfondie sur les travaux relatifs à l'électrodéposition de la couche Cu_2O est résumée. Les trois chapitres sont à la fin clôturés par une conclusion générale

Chapitre I

Energie solaire photo

voltaïque

voltaïque

I.1. Introduction

La demande totale d'énergie dans le monde augmente avec l'augmentation démographique et le développement de la technologie. Actuellement la production de l'énergie est basée sur les énergies non renouvelables comme le pétrole, le gaz naturel et le charbon. Ces énergies s'ajoutent de nos jours le problème des réserves épuisables à plus ou moins long terme, la pollution et de réchauffement climatique.

Dans ce contexte, les énergies renouvelables sont la meilleure solution pour dépasser ces problèmes. Une des sources d'énergie renouvelable les plus abondantes est le soleil, qui est disponible en abondance de convertir l'énergie solaire en électricité par des dispositifs photovoltaïques, cette conversion est une voie prometteuse pour exploiter cette source d'énergie durable [1].

I.2. Energie solaire

L'énergie solaire est la fraction de l'énergie électromagnétique provenant du soleil, traversant l'atmosphère qui en absorbe une partie, et parvenant à la surface de la terre. Sur terre, l'énergie solaire est à l'origine du cycle de l'eau, du vent et de la photosynthèse réalisée par le règne végétale, dont dépend le règne animal via les chaînes alimentaires. Le soleil est à l'origine de la plupart des énergies sur terre, à l'exception de l'énergie nucléaire et de la géothermie profonde [2].

Les sources d'énergie issues indirectement de l'énergie solaire sont notamment : l'énergie hydraulique, dérivée de l'énergie cinétique de l'eau dont le cycle dépend du soleil ; l'énergie marémotrice, issue principalement de l'effet des forces de gravitation de la lune et plus faiblement de celle du soleil ; l'énergie éolienne, provenant de l'énergie cinétique du vent lié à l'échauffement et à l'évaporation de l'eau, générés par le soleil, la rotation de la terre et l'effet Coriolis ; l'énergie hydrolienne et l'énergie des vagues, liées aux mouvements des océans et des cours d'eau ; le bois énergie et l'énergie de la biomasse ainsi que la géothermie de très basse température, provenant des couches superficielles du sol réchauffées par le soleil. On peut ajouter les énergies fossiles, provenant de matières organiques créées par photosynthèse (charbon, pétrole, gaz naturel...) [3], auxquelles s'ajoute l'énergie biochimique de la matière organique vivante traite de l'énergie produite par l'homme en captant le rayonnement solaire, principalement sous forme électrique ou thermique. C'est l'une des principales formes d'énergies renouvelables.

I.3. Formes de l'énergie solaire

L'énergie solaire est la source d'énergie renouvelable la plus disponible et la plus importante surtout pour les pays qui bénéficient d'un ensoleillement presque continu comme l'Algérie. Cependant, il existe deux façons d'exploiter cette incroyable énergie de:

I.3.1. Energie solaire thermique

L'énergie solaire thermique consiste à produire de la chaleur à partir des rayons du soleil et à utiliser celle-ci directement. Il s'agit de dispositifs appelé capteurs thermiques, destinés à absorber la chaleur solaire et à la restituer à un fluide caloporteur qui circule vers les lieux d'utilisation. Différents types de capteurs vont des plus simples pour les usages domestiques aux plus sophistiqués pour les installations industrielles.

I.3.2. Energie solaire photovoltaïque

L'énergie solaire photovoltaïque transforme directement le rayonnement du soleil en électricité grâce à des panneaux formés de cellules de semi-conducteurs.

I.4. Histoire du photovoltaïque

En 1839, Antoine Becquerel publie un mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires relatif à une expérience menée par son fils Edmond avec une pile constituée par des électrodes de platine et de cuivre oxydé plongeant dans une solution électrolytique acide. Cette pile est capable de fournir un courant dès l'instant où elle est éclairée.

En 1877, W.G Adams et R. E Day découvrent l'effet photovoltaïque du sélénium, et C. Frits met au point de premier panneau photovoltaïque à base de cellules au sélénium. Il est surtout le premier à croire à l'énorme potentiel de l'énergie solaire. À cette époque, le niveau des connaissances scientifiques ne permettait pas d'expliquer le fonctionnement de ces dispositifs, et ce n'est qu'en 1905 qu'Albert Einstein publie un article convaincant sur l'effet photoélectrique, ce qui lui a valu le prix Nobel en 1921.

Depuis cette date, les recherches n'amenèrent pas de grands progrès, mais, en 1940, Adler reprenant une idée émise par Garrison en 1923, montre que la tension de circuit ouvert d'une

cellule photovoltaïque varie comme le logarithme de l'intensité d'illumination, alors que le courant varie d'une façon linéaire (Auwers et Kerschbaum).

En 1941, R. S. Ohl décrit la première réalisation d'une jonction p-n dans le silicium, à effet photovoltaïque, mais il faut attendre 1954 pour que des recherches des Bell Telephone Laboratoire (Etats-Unis), D. M. Chapin, C. S. Fuller et G. L. Pearson, annoncent (et déposent un brevet en 1957) la mise au point d'une cellule dont le rendement de conversion énergétique atteint 6 p. 100, marquant ainsi véritablement la naissance de l'électricité photovoltaïque.

I.5. Panneau solaire photovoltaïque

Un panneau solaire photovoltaïque est un module photo-électrique (**Figure I.1**) transforme la lumière en électricité, fonctionne comme un générateur électrique de courant continu constitué d'un ensemble de cellules photovoltaïques reliées entre elles électriquement en série et en parallèle, qui sert de module de base pour les installations photovoltaïques et notamment les centrales solaires photovoltaïques



Figure I.1. Panneau solaire photovoltaïque

I.6. Cellule solaire

Une cellule photovoltaïque, ou cellule solaire (**Figure I.2**) est un composant électronique qui exposé à la lumière, produit de l'électricité grâce à l'effet photovoltaïque. La puissance obtenue est proportionnelle à la puissance lumineuse incidente, et dépend du rendement de la cellule. Celle-ci délivre une tension continue et un courant la traverse dès qu'elle est connectée à une charge électrique (en générale un onduleur, parfois une simple

batterie électrique). Les cellules sont souvent réunies dans des modules photovoltaïques ou panneaux solaires, en fonction de la puissance recherchée.

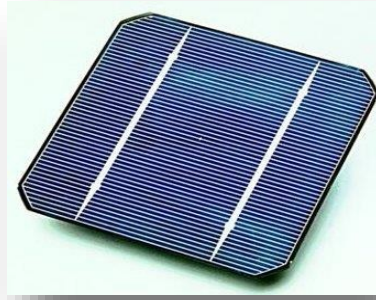


Figure I.2: Cellule solaire photovoltaïque

I.6.1. Structure de la cellule photovoltaïque

La cellule solaire photovoltaïque ou encore photopile est le plus petit élément d'une installation photovoltaïque. Elle est composée de matériaux semi-conducteurs qui transforment directement l'énergie lumineuse en énergie électrique. La cellule solaire photovoltaïque est constituée de plusieurs couches (**Figure II.3**):

- ❖ **Couche de verre:** Protège la cellule.
- ❖ **Couche anti-reflets:** C'est une couche transparente de quelques millièmes de millimètre seulement, qui minimise les pertes de réfléchissement. Cette couche augmente ainsi la conversion photonique et par là même le rendement de la cellule.
- ❖ **Grille conductrice:** Elle est composée d'un matériau solide et abrite des cavités conductrices qui permettent la migration des électrons de la couche N vers la couche P.
- ❖ **Semi-conducteur dopé N:** C'est un semi-conducteur avec porteurs de charges libres négatives (électrons).
- ❖ **Semi-conducteur dopé P:** C'est un semi-conducteur avec porteurs de charges libres positives (trous).
- ❖ **Grille conductrice:** C'est un métal très bon conducteur qui ne doit pas subir des phénomènes de corrosion.

Les plus récentes possèdent même une nouvelle combinaison de multi couches réfléchissants juste en dessous du semi-conducteur, permettant à la lumière de rebondir plus longtemps dans celui-ci pour améliorer le rendement.

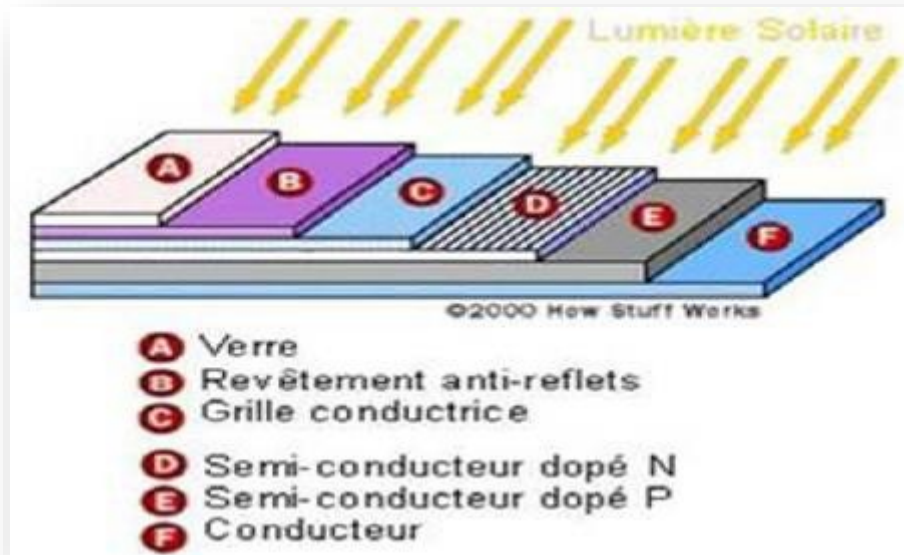


Figure I.3: Structure d'une cellule solaire

I.6.2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

Pour mieux comprendre le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque (**Figure I.4**), il est important de décrire les phénomènes qui régissent l'interaction entre un semi-conducteur et le rayonnement lumineux. L'effet photovoltaïque permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques **positives** et **négatives** sous l'effet de la lumière. Ce matériau comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement dopée de type *n* et dopée de type *p*.

Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau *n* diffusent dans le matériau *p*. La zone initialement dopée *n* devient chargée positivement, et la zone initialement dopée *p* chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone *n* et les trous vers la zone *p*. Une jonction (dite *p-n*) a été formée.

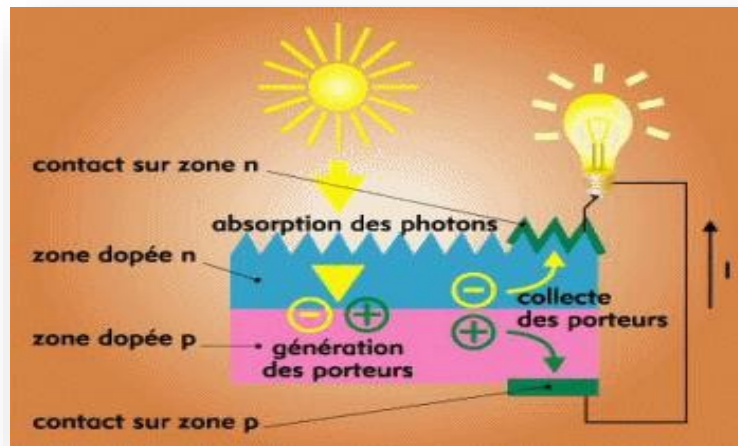


Figure I.4: Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

Lorsqu'on ajoute des contacts métalliques sur les zones n et p , une diode est obtenue. Les électrons ne circulent que de la zone p à n et inversement pour les trous. Ceci est dû à l'utilisation de semi-conducteur. Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la bande de valence dans la bande de conduction et laisse aussi un trou capable de se mouvoir, engendrant ainsi une paire électron-trou

I.6.3. Paramètres physiques des cellules solaires

Une cellule photovoltaïque est caractérisée par des données issues de l'observation de sa caractéristique $I(V)$ sous illumination. De cette caractéristique peuvent être extraits la réponse spectrale, le rendement de conversion en énergie η , leur tension en circuit ouvert V_{oc} et leur courant de court circuit I_{cc} (**Figure I.4**). Nous allons expliciter ces termes dans les paragraphes qui suivent.

I.6.3.1. Densité de courant de court circuit (J_{cc}): elle est obtenue sur la caractéristique pour une tension de 0 V.

I.6.3.2. Tension en circuit ouvert (V_{co}): elle est mesurée sur la caractéristique à courant nul.

J_{max} et V_{max} : sont des coordonnées de densité de courant-tension qui maximise la puissance délivrée (**P_{max}**) par la cellule $J_{max} \times V_{max}$ (rectangle gris foncé). Plus cette zone rectangulaire est grande, plus la caractéristique ressemble à un rectangle d'aire $V_{co} \times J_{cc}$ (rectangle gris clair).

I.6.3. Facteur de forme (FF): est le rapport des aires de ces deux rectangles. Ce facteur permet de qualifier la qualité de la cellule PV.

$$FF = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} \quad (I.1)$$

I.6.3.2. Rendement (η): est un paramètre clef de la productivité des cellules s'exprime par le rapport:

$$\eta = \frac{P_{cell}}{P_{in}} \quad (I.2)$$

Où P_{cell} : est la puissance générée par la cellule, P_{in} : est la puissance lumineuse incidente du rayonnement lumineux éclairant la cellule (Wcm^{-2}). Le rendement est souvent exprimé en pour-cent.

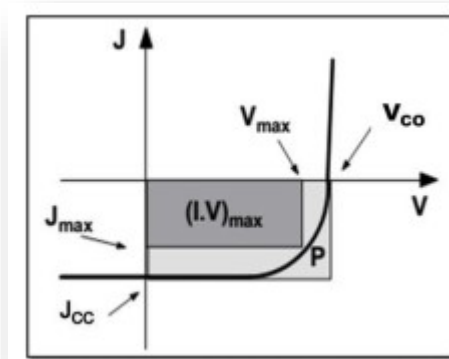


Figure I.5: Caractéristique densité de courant-tension d'une cellule photovoltaïque

I.6.4. Différents types des cellules photovoltaïques

Il existe une grande variété de cellules solaires qui peuvent être regroupées, en trois générations à savoir:

I.6.4.1. Cellules à base de silicium

Les premiers panneaux photovoltaïques ont été fabriqués avec du silicium cristallin. La production photovoltaïque mondiale actuelle est à base de silicium cristallin (mono-Si 36,3% et mC-Si : 44%). En effet, cette filière reste la plus avancée sur le plan technologique et industriel, car la technologie du silicium est arrivée presque à sa maturité et le silicium est un matériau abondant sur terre, parfaitement stable et non toxique. Les programmes actuels de recherche et de développement de l'industrie photovoltaïque revêtent une extrême importance

aux nouveaux procédés de croissance du silicium cristallin, à la réduction de l'épaisseur des cellules qui représente 60% du coût final du module photovoltaïque [5].



Figure I.6. Cellule solaire à base de silicium monocristallin

I.6.4.2. Cellule en silicium amorphe

Le silicium lors de sa transformation, produit un gaz, qui est projeté sur une feuille de verre. La cellule est gris particulièrement foncé. C'est la cellule des calculatrices et des montres dites « solaire ».

➤ **Avantages**

- Fonctionne avec un éclairage faible ou diffus (même par temps couvert, y compris sous éclairage artificiel de 20 à 3000 lux).
- Un peu moins chère que les autres techniques.
- Intégration sur supports souples ou rigides.

➤ **Inconvénients**

- Rendement faible en plein soleil, de 5% à 7% [6].
- Obligation de couvrir des surfaces plus importantes que lors de l'utilisation de silicium cristallin (ratio Wc/m^2 plus faible, à peu près $60 Wc/m^2$) [7]
- Performances qui diminuent avec le temps dans les premiers temps d'exposition à la lumière naturelle (3-6 mois), pour se stabiliser ensuite (10 à 20 % selon la structure de la jonction).



Figure I.7: Cellule solaire à base de silicium amorphe

I.6.4.3. Cellules photovoltaïques en couches minces

➤ Couche inorganique

D'autres matériaux sont également utilisés comme: le tellurure de cadmium (CdTe), le diséléniure de cuivre et d'indium (CuInSe_2) dénoté CIS. Ces technologies basées sur des films minces sont encore très coûteuses mais elles laissent espérer des rendements et une durée de vie au moins équivalents au silicium

- ✓ **CIS:** Les cellules en couche mince de CIS sont à base de cuivre, d'indium et de sélénium (**Figure I.8**). La largeur de la bande interdite est un peu faible (1 eV) mais le coefficient d'absorption est très élevé, ce qui permet d'atteindre des rendements élevés. Le CIS est actuellement le matériau en couches minces le plus prometteur, mais celles-ci ont un inconvénient similaire aux cellules CdTe. Elles utilisent le cadmium dans le substrat, cependant on peut espérer lui trouver un substitut. Sa contribution au marché photovoltaïque est encore faible, puisque inférieure à 1%.

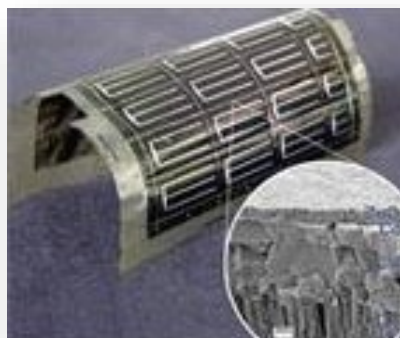


Figure I.8: Cellule solaire à base de CuInSe_2

➤ **Couche organique**

Les cellules plastiques (**Figure I.9**), sont composées de semi-conducteurs organiques. Ce type de cellules est apparu dans les années 90, elles constituent une tentative de réduction du coût de l'électricité photovoltaïque, et elles bénéficient en effet du faible coût des semi-conducteurs organiques ainsi que de nombreuses simplifications potentielles dans le processus de fabrication. Son record de rendement de conversion dépasse les 10%.



Figure I.9: Cellule solaire organique

I.6.4.4. Cellules multi jonctions

Elles sont conçues à partir de plusieurs cellules superposées (GaInP/GaInAs/Ge) ayant des bandes d'énergie différentes (1,8eV/1,4eV/0,67eV) pour absorber le maximum du spectre solaire et d'avoir le plus haut rendement possible 40% en laboratoire (Figure I.12). Elles sont utilisées pour des applications spatiales à cause du coût de fabrication très élevé

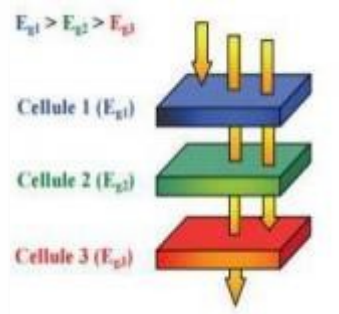


Figure I.10. Cellules multi-jonctions.

I.6.4.6. Cellules à pérovskites hybrides

C'est une nouvelle génération de cellules solaire, elles sont moins chères. Elles utilisent des matériaux organiques et inorganiques à base de semi-conductrice nanostructure. Ces cellules sont flexibles. Parmi ces cellules, nous avons les cellules Grätzel. Ce sont des cellules nanocristallines à colorant. Elles sont composées d'un électrolyte, d'un colorant et d'un oxyde semi conducteur inorganique



Figure I.11: Cellules à pérovskite.

I.7. Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque

Malgré les avantages qu'elle présente, l'énergie photovoltaïque présente certains inconvénients qui peuvent être résumés comme suit:

I.7.1. Avantages

La technologie photovoltaïque présente un grand nombre d'avantages à savoir :

- Une haute fiabilité (elle ne comporte pas de pièces mobiles) qui la rendent particulièrement appropriée aux régions isolées. D'où son utilisation sur les engins spatiaux.
- Caractère modulaire des panneaux photovoltaïque permet un montage simple et adaptable à des besoins énergétiques divers. Les systèmes peuvent être dimensionnés pour des applications de puissance allant du milliwatt au Mégawatt.
- Coût de fonctionnement est faible vu les entretiens réduits et ils ne nécessitent ni combustible, ni personnel hautement spécialisé.

- Enfin, la technologie photovoltaïque présente des qualités sur le plan écologique car le produit fini est non polluant, silencieux et n'entraîne aucune perturbation du milieu, si ce n'est par l'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions [8; 9].

I.7.2. Inconvénients

- Fabrication du module photovoltaïque relève de la haute technologie et requiert des investissements d'un coût élevé.
- Rendement réel de conversion d'un module est faible (la limite théorique pour une cellule au silicium est de 28%).
- Générateurs photovoltaïques ne sont compétitifs par rapport aux générateurs diesel que pour des faibles demandes d'énergie en région isolée.
- Enfin, lorsque le stockage de l'énergie électrique sous forme chimique (batterie) est nécessaire, le coût du générateur photovoltaïque est accru. La fiabilité et les performances du système restent cependant équivalentes pour autant que la batterie et les composants de régulations associés soient judicieusement choisis [8,9].

I.8. Avenir de l'énergie photovoltaïque en l'Algérie

Lorsque on parle de **ressources**, l'Algérie est l'un des pays les plus ensoleillés du monde, et dispose de 3000 heures d'ensoleillement par an, soit un potentiel d'environ 170.000 TWh/an, ou l'équivalent de 5000 fois la consommation algérienne en électricité et 60 fois la consommation de l'Europe des 15 estimée à 3000 TWh/an. Elle ne produit qu'1 MW par an sur les 6000 produits par Sonelgaz, la capacité de production totale étant de 7000 MW.

Selon le rapport intitulé « MED-CSP » réalisé dans le cadre de la coopération Algéro-Allemande et Méditerranéenne, le rendement moyen est de 2700 KWh/m² en ensoleillement direct, et 1 Km² de panneaux solaires thermiques peuvent produire 16500 m³ d'eau de mer dessalée. Toujours selon cette étude, en 2050, l'Algérie pourrait produire avec le procédé solaire thermique 989 TWh/an avec 2155 Km² de panneaux solaires, soit seulement 0,1 % de la surface totale du pays. Mais, l'Algérie elle-même demeure à ce jour peu importante et ne totalisent qu'une modeste puissance installée qui couvre moins de 1% de la consommation électrique nationale. On peut citer parmi elles:

- ❖ Contrôle des puits de production pétrolière sur certains gisements grâce à une puissance installée de 2,3 MW avec le procédé photovoltaïque, réalisé par le Sonatrach.

- ❖ Electrification avec le procédé photovoltaïque d'une vingtaine de villages au sud (environ 5000 foyers), et d'infrastructures ou de sites isolés (éclairage public, écoles, mosquées, télécommunications, balisage de routes) avec une puissance installée d'environ 2000 KWc.

Le **futur** programme en Algérie consiste à installer une puissance d'origine renouvelable de près de 22 000 MW entre 2011 et 2030 dont 12 000 MW seront dédiés à couvrir la demande nationale en électricité et 10 000 MW à l'exportation. L'exportation de l'électricité est toutefois conditionnée par l'existence d'une garantie d'achat à long terme, de partenaires fiables et de financements extérieurs.

A la faveur de ce programme, les énergies renouvelables se placent au cœur des politiques énergétique et économique menées par l'Algérie: d'ici 2030, environ 40% de la production d'électricité destinée à la consommation nationale sera d'origine renouvelable. En effet, l'Algérie compte se positionner comme un acteur majeur dans la production de l'électricité à partir du solaire photovoltaïque.

I.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté tout ce qui concerne l'énergie solaire, panneaux solaire photovoltaïque, la structure des cellules solaires ainsi que son principe de fonctionnement et ses caractéristiques.

Les diverses technologies photovoltaïques utilisées actuellement sur le marché ont été également abordée dans ce chapitre, même les avantages et les inconvénients du photovoltaïque ainsi les perspectives du photovoltaïque en Algérie.

Références bibliographiques

- [1]: A. Bali, Etude comparative entre les cellules solaire de type p+-AlGaAs/ p-GaAs/ n-GaAs et une autre de type n-AlGaAs/n-GaAs/p-GaAs, Mémoire de Magister, Université Mohamed Kheider , (2015).
- [2]: J. Anuta, « Probing Question: What heats the earth's core ? », sur phys. Org, 30 Mars 2006
- [3]: B. Multon, G. Robin, M. Ruellan, H. Ben Ahmed, « Situation énergétique mondiale à l'aube du 3^e millénaire. Perspectives offertes par les ressources renouvelables », 3EI, 2004, p. 2
- [4] : J. Royer, T. Djiako, E. Schiller, B. Sada Sy," Le pompage photovoltaïque: Manuel de cours à l'intention des ingénieurs et des techniciens", IEPF/université d'Ottawa/eier/crepa, 1998, www.iepf.org."
- [5] : A. ZERGA « Modélisation, Simulation et Caractérisation des Cellules Solaires au silicium » Synthèse des travaux de recherche de l'habilitation universitaire présentée a l'Université de Tlemcen (2009)."
- [6] : C.NGO, « L'énergie ressources, technologies et environnement », Dunod CEA, 2002.
- [7] : Rendement suivant les matériaux selon ADEME.
- [8]: D. Lincot, « La conversion photovoltaïque de l'énergie solaire découverte » n° 344-345 Janvier-Février (2007).
- [9]: L. Tsakalakos «Nanotechnology for photovoltaics ». Taylor and Frances, Groupe. LLC. (2010)

Chapitre II

Synthèse bibliographique

des semi-conducteurs en

couches minces

couches minces

II.1. Introduction

Le dépôt de couche mince est une technique qui permet de déposer une couche mince ou film mince de matériau sur un substrat ou sur des couches déposées antérieurement. L'élaboration de couches minces est devenue une partie importante de la recherche sur les nouveaux matériaux ces dernières années. Dans ce chapitre, une étude bibliographique sur les diverses techniques de dépôts ainsi que sur l'électro dépôt des semi-conducteurs en couches minces binaires sera abordé.

II.2. Semi-conducteurs en couches minces

Semi-conducteurs en couches mince présentent une grande importance dans notre vie quotidienne surtout en pièces électroniques telles que les diodes, les cellules solaires, les transistors, les capteurs et les circuits intégrés...etc. Cependant, un semi-conducteur est un matériau solide qui a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique, est suffisamment importante. En d'autres termes, la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants.

Le semi-conducteur en couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du μm , ce qui confère à la couche la quasi-bidimensionnalité, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre un matériau semconducteur à l'état massif et à l'état en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans un semi-conducteur en couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible «~ nm» plus cet effet de bidimensionnelle sera important.

II.3. Techniques d'élaboration des semi-conducteurs en couches mince

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques et chimiques du matériau en dépendent. Cependant, la technologie de dépôt des films minces s'oriente vers des méthodes très répandues qui permettent d'obtenir des dépôts avec des propriétés agréables. Ces procédés d'élaboration peuvent être classés en deux catégories: Techniques physiques et chimiques. Celles-ci ont été largement étudiées et seront décrites en détail dans

les paragraphes qui suivent. La classification des procédés est présentée sur le schéma de la figure II.1

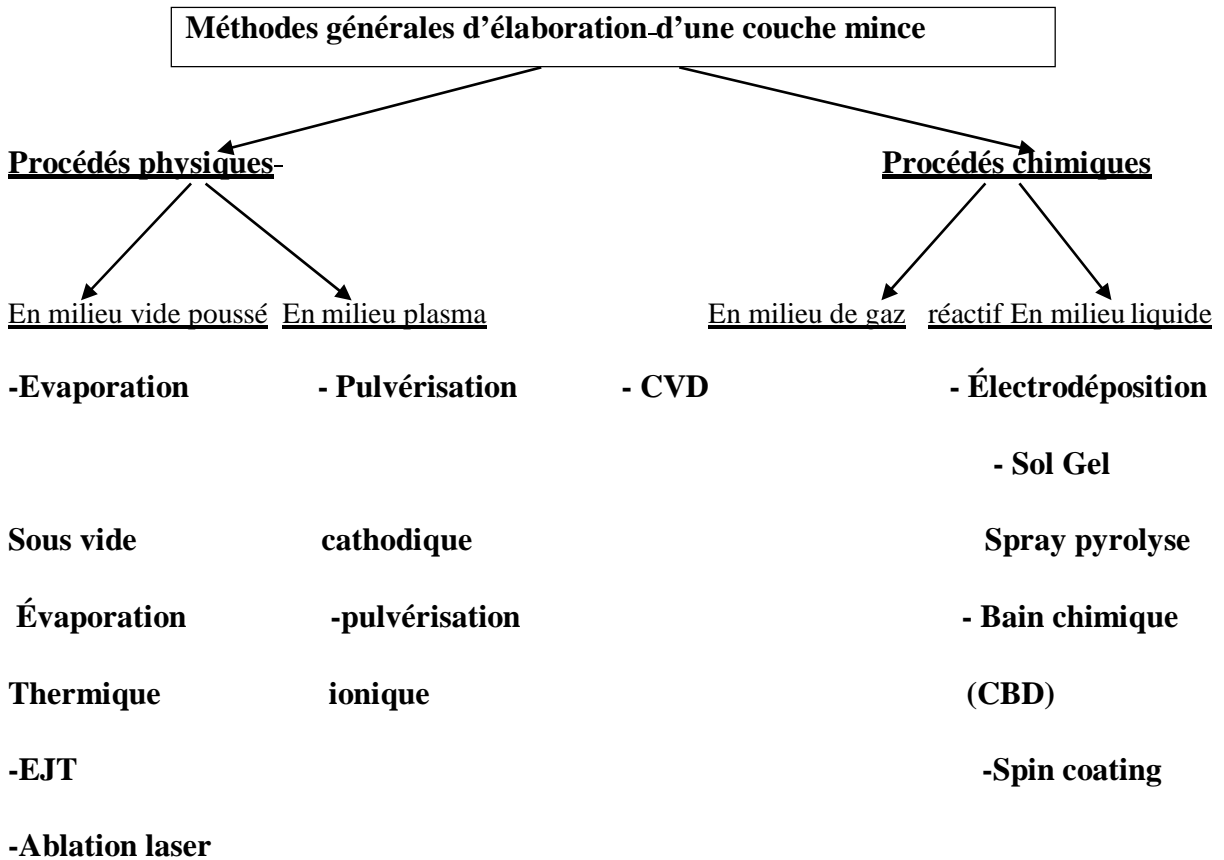


Figure II.1. Techniques de dépôt en couches minces.

II.3.1. Techniques de dépôt physiques

Les dépôts par les méthodes physiques sont des techniques qui permettent le transfert des atomes d'une source sur un substrat. Le dépôt est effectué dans une chambre sous vide secondaire. Il y a deux principaux Procédés [2].

II.3.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur en anglais appelé Physical Vapor Deposition consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque. Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide assez poussé pour transporter les atomes de la cible vers le substrat en évitant la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène (**Figure II.2**).Ceux-ci regroupent principalement l'évaporation, et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes:

- La création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules).
- Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche [3].

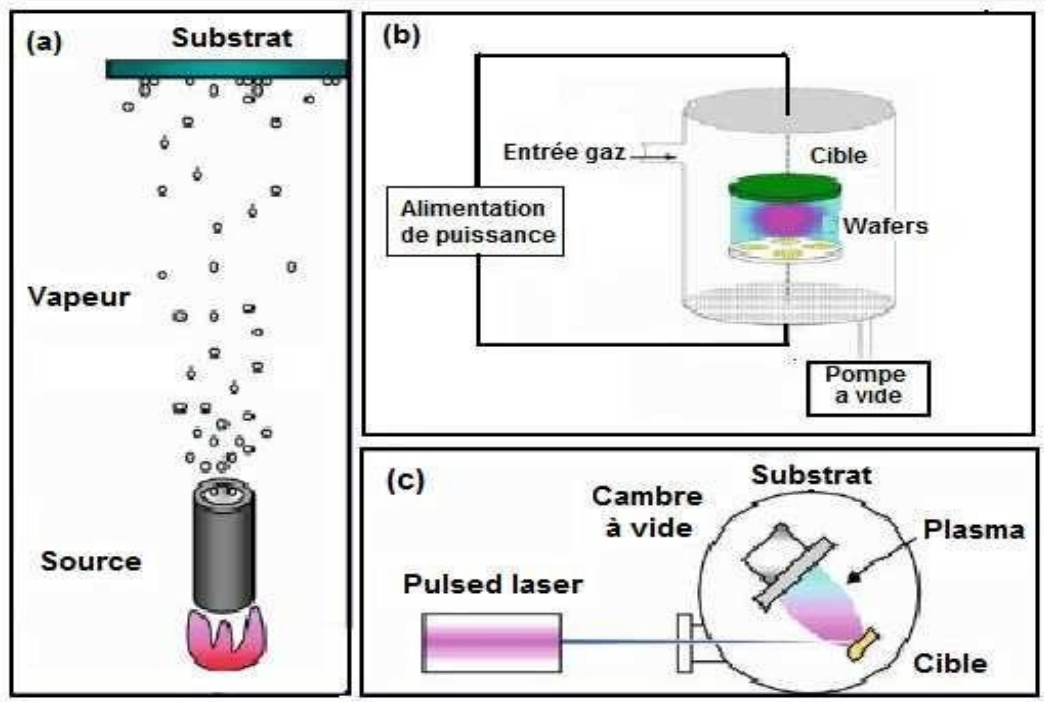


Figure II.2. Principaux procédés PVD: (a) Evaporation thermique, (b) sputtering, and (c) pulsed laser

II.3.1.2. Pulvérisation cathodique

Cette technique consiste à bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible (**figure II.3**). Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode. Les principaux paramètres influant sur la qualité du dépôt sont la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation qui va agir sur la vitesse de dépôt, et la température de substrat.

Cette technique a été utilisée depuis 1964, pour pré aérer des alliages de métaux, sous basse pression [1]. La caractéristique la plus intéressante de ce procédé de dépôt est son universalité. En effet, comme le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique, on peut déposer pratiquement tous les matériaux inorganiques [1,2].

Sur un plan plus technique, cette méthode est avantageuse puisqu'on peut réaliser des dépôts sans chauffer le matériau à déposer. L'inconvénient de cette technique est lié à l'utilisation de cibles sous forme de plaques, très coûteuse, qui s'usent de manière très localisée (à l'endroit où se trouve l'aimant), ce qui entraîne un gaspillage d'une grande partie du matériau cible [1].

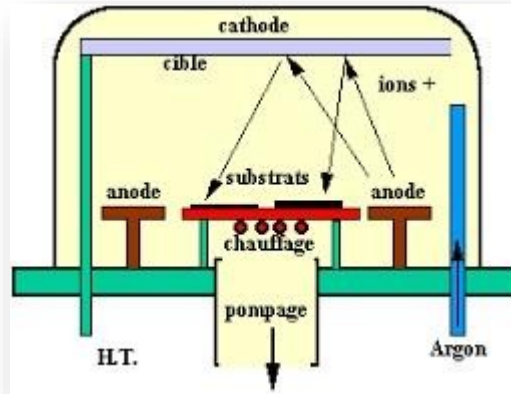


Figure II.3: Principe de dépôt par Pulvérisation cathodique.

II.3.1.3. Pulvérisation ionique

Le matériau d'apport est évaporé par un chauffage sous vide. Le métal s'évapore puis vient de condenser sur le substrat dans un plasma de gaz d'argon neutre. Le plasma est obtenu en chargeant la pièce à un potentiel négatif en haute tension (**figure II.4**).

Cette méthode permet l'évaporation du matériau dans une enceinte sous pression résiduelle 10^{-1} à 10^{-2} Torr (en introduisant de l'argon). La décharge pendant le dépôt sert à ioniser les vapeurs du matériau à déposer. Un nuage diffus se forme alors autour du substrat puis le dépôt d'effectue de façon uniforme [3].

L'avantage de cette technique est permet de contrôler avec précision son épaisseur. De plus, l'environnement ultra vide minimise la contamination des couches contrairement à la pulvérisation cathodique ou le film en croissance est soumis aux effets du plasma [4].

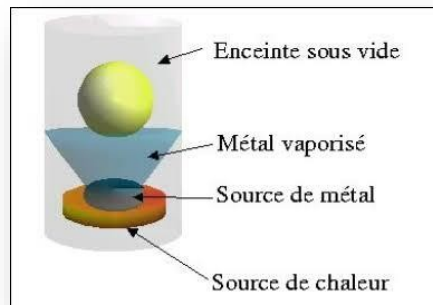


Figure II.4: Principe de dépôt par pulvérisation ionique [3].

II.3.1.4. Ablation laser (PLD)

Son principe est assez simple: un laser pulsé vient bombarder le matériau cible constitué du matériau à déposer (**figure II.5**). Lorsque sa densité de puissance est suffisamment élevée, une certaine quantité de matière est éjectée de la cible, perpendiculairement à sa surface, et va se déposer sur un substrat chauffé placé en face.

L'ablation laser présente un certain nombre d'avantages dont sa simplicité de mise en œuvre, un transfert stœchiométrique des éléments métalliques de la cible vers le substrat même dans le cas de matériau complexes (tels que les oxydes par exemple), la possibilité d'utiliser des précisions élevées d'oxygène, la possibilité de réaliser des structures multicouches de matériaux différents en utilisant un carrousel de plusieurs cibles, et enfin, une très bonne adhérence et une bonne cristallisation des dépôts in-situ favorisées par la grande vitesse d'éjection des espèces et une grande mobilité de celles-ci à la surface du substrat. Le principal inconvénient de cette technique concerne la formation fréquente de gouttelettes de dimension typique de 1 μm nuisant à l'état de surface des films. On peut noter également une vitesse de dépôt faible ainsi que des problèmes d'uniformité en épaisseur [5].

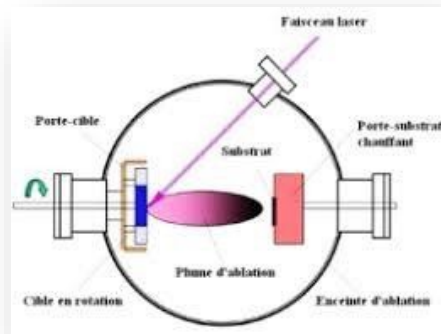


Figure II.5:Principe de dépôt par ablation laser.

II.3.1.5. Epitaxie par jets moléculaires (EJT)

L'EJT est une technique qui permet de réaliser des dépôts monocristallins. Cette technique à été développée pour la croissance des semi-conducteurs en couche mince telle que: Si, GaAs, SnS, ZnSe,...etc. Car elle permet de réaliser des homo-épitaxies (matériau A sur support A) à basse température (400-600°C pour Si) contrairement à la CVD (1000°C). On élimine ainsi les problèmes de diffusion des dopants par exemple.

Le principe de dépôts est très simple il suffit d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet joule, par rayonnement (cellule de Knudsen) ou par bombardement électronique (canon à électrons)ou, sous UHV (ultra-High-Vacuum), le libre parcours moyen parcouru par un atome est très grand, ce qui implique que les flux d'atomes évaporés sont directionnels, les atomes se déplaçant en ligne droite avant de déposer sur le substrat sans aucun choc. C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques. Cette technique permet aussi de réaliser des hétéro-épitaxies (dépôt de B sur un support A différent), compte tenu des faibles températures d'épitaxie qui éliminent le mécanisme d'inter-diffusion de A et B (contrairement à la CVD). Cette technique, comme la pulvérisation cathodique, est couramment utilisée pour la synthèse de couches minces magnétique [6].

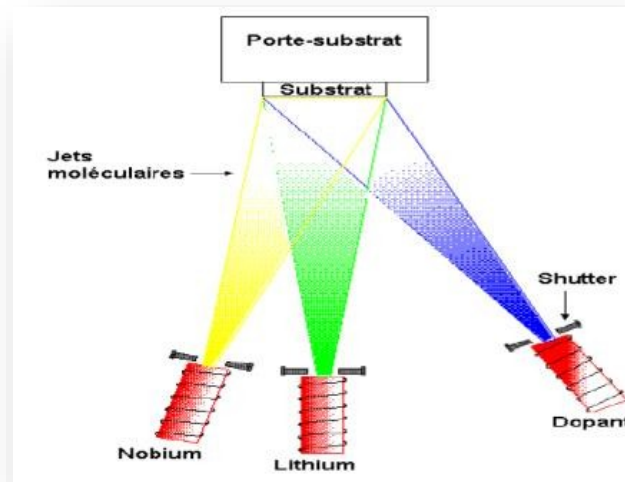


Figure II.6.: Principe de dépôt par épithaxie par jets moléculaires

II.3.1.6. Evaporation sous vide

Cette technique consiste à chauffer sous vide le matériau que l'on veut déposer. Les atomes du matériau à évaporer reçoivent de l'énergie calorifique, c'est-à-dire que leur énergie vibratoire dépasse l'énergie de liaison et provoque l'évaporation. Le matériau évaporé est alors recueilli par condensation sur le substrat à recouvrir. Les principales techniques se différencient par le mode de chauffage du matériau [7,8].

L'évaporation reste, toute fois, une méthode particulièrement appréciée car on a élaboré ainsi des matériaux très purs et d'autant plus puisque la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épithaxie par jets moléculaires [9,10]. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique. La littérature montre que ce procédé est aussi bien adapté à l'élaboration des couches d'oxydes métalliques [11,12].

II.3.1.7. Evaporation thermique

La technologie la plus ancienne est l'évaporation par résistance. On fait passer un fort courant dans un filament métallique réfractaire, ou un creuset, ou « bateau ». Le matériau évaporé contenu dans la nacelle ou déposé sur le filament va alors recouvrir la pièce qui est généralement positionnée dans la partie haute l'enceinte sous vide (figure II.7). Afin d'évaporer le matériau à un point de fusion plus élevé, un bombardement d'électrons est généré et focalisé sur un échantillon de ce matériau. Ces deux possibilités (évaporation Thermique et Pulvérisation cathodique), sont réalisées sous vide poussé.

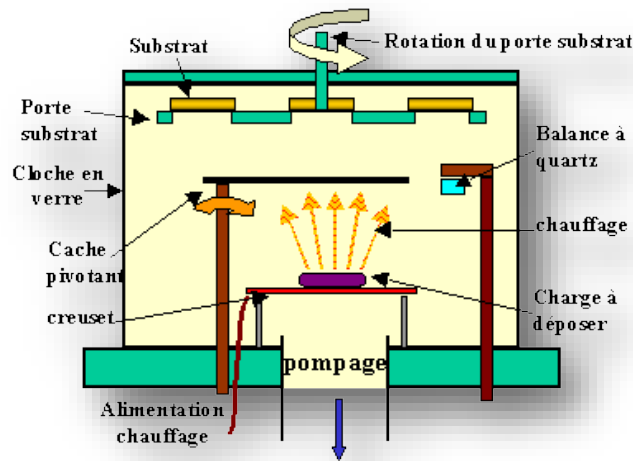


Figure II.7. Principe de dépôt par évaporation thermique.

II.3.2. Techniques de dépôt chimiques

Le dépôt chimique des films minces est basé sur des réactions chimiques entre des précurseurs liquides ou gazeux, pour former un dépôt solide sur un substrat. La température du substrat est un paramètre très important de ce type de dépôt qui assure l'énergie nécessaire pour activer les réactions chimiques. Les procédés chimiques sont les plus utilisés industriellement pour l'élaboration des couches minces en raison de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus. On peut distinguer deux procédés les dépôts en phase vapeur et les dépôts en solution. Nous citons dans ce qui suit quelques procédés chimiques permettant l'élaboration des couches minces.

II.3.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le procédé CVD en anglais appelé Chemical Vapeur Déposition, est une technique utilisée depuis plus d'un siècle dans l'industrie céramique. Le procédé de dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse consiste à mettre en contact un ou plusieurs composés volatils précurseurs du matériau à déposer, soit avec la surface à recouvrir, soit avec un autre gaz au voisinage de cette surface, de façon à provoquer, directement sur le substrat, une réaction chimique donnant au moins un produit solide défini et stable. Les sous-produits de la réaction doivent être gazeux afin d'être facilement éliminés du réacteur.

Ce procédé (Figure II.8) nécessite systématiquement un apport d'énergie pour activer la réaction chimique et favoriser l'adhérence du dépôt. La température du substrat qui fournit

l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction ainsi la diffusion des atomes apportés à sa surface. Cette température nécessaire peut être obtenue de plusieurs façons :

- Chauffage direct par passage d'un courant électrique dans le substrat.
- Chauffage par induction haute fréquence (HF).
- Chauffage par radiation thermique: cette méthode peut s'appliquer au substrat mauvais conducteur électrique.

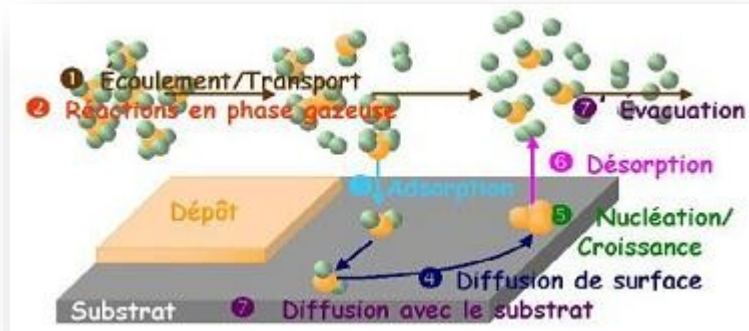


Figure II.8. Principe de dépôt par dépôt chimique en phase vapeur

II.3.2.2. Spray pyrolyse

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt très utilisée pour l'élaboration des couches minces. Elle présente un avantage important qui est le faible coût et la simplicité de sa mise en œuvre. Cette technique consiste à la pulvérisation de solution ionique, qui contient les éléments du matériau à déposer, sur un substrat porté à une température appropriée. La solution arrive sur le substrat sous forme de petites gouttelettes où elles se décomposent pour former une couche (II.9).

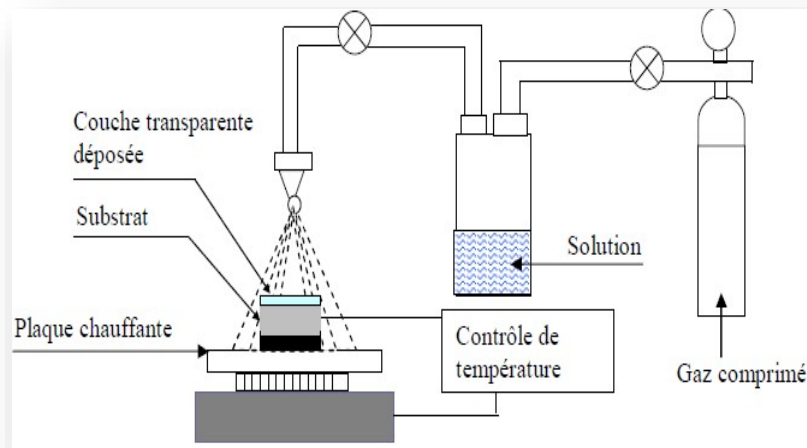


Figure II.9. Principe de dépôt par spray pyrolyse

II.3.2.3. Dépôt par voie sol-gel

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxydé métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord à la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en sol (Figure II.10). Ces « sols » vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état «Gel ».

Ces gels dits « humides » sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (ou obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (aérogel) [13].

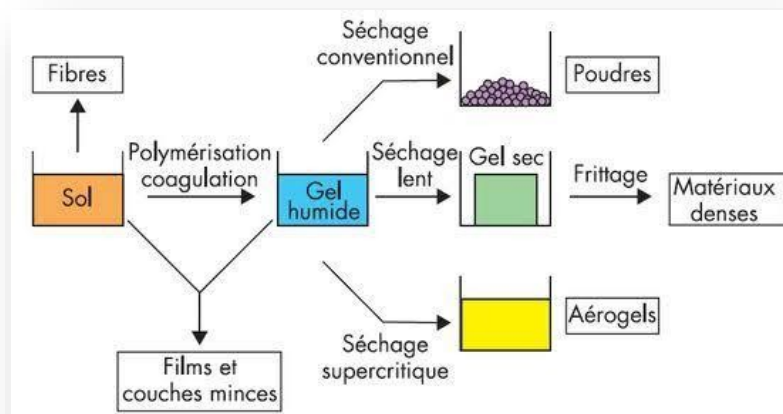


Figure II.10. Principe de dépôt par procédé Sol-Gel [14].

II.3.2.4. Dépôt par bain chimique (CBD)

Le dépôt par bain chimique en anglais appelé Chemical Bath Deposition rapporte au dépôt des films sur un substrat solide par une réaction produite dans une solution aqueuse. Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt: par nucléation homogène en solution ou par hétéro-nucléation sur un substrat. Dans la nucléation hétérogène, les particules, ou même les ions individuels, peuvent adsorber sur le substrat. L'énergie exigée pour former une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieure à cette exigée pour la nucléation homogène. La nucléation hétérogène est donc énergétiquement préférée à la nucléation homogène.

II.3.2.5. Spin-coating

Cette méthode consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette(**Figure II.11**). Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt [15].



Figure II.11. Principe de dépôt par spin-coating.

II.3.2.6. Electrodeposition

Electrodeposition est technique consiste à former une couche mince superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les propriétés désirées: esthétique, magnétique et/ou électrique. Le principe de l'électrodeposition est très simple: c'est une électrolyse. Il s'agit de réactions redox (oxydoréduction), qui sont déclenchées par une source de courant suivant l'équation suivante $M^{n+} + ne \rightarrow M$

Cette méthode électrochimique est opérée souvent à partir des bains de galvanoplastie traditionnels. Le bain constitue la plupart du temps critique de la cellule. Il contient le sel métallique approprié (des sulfates, des chlorures ou d'autres sels). Le substrat sur lequel doit

s'effectuer le dépôt constitué la cathode d'un montage électrolytique, dans lequel il baigne contenant des ions métalliques M^{+n} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire le substrat. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose du celles-ci sous forme de métal (**Figure II. 12**).

L'électrodéposition à plusieurs avantages, tels que la possibilité pour la production à grande échelle, un minimum de déchets de composants, et un contrôle facile du processus de dépôt de couches minces. L'utilisation d'additifs dans la méthode de galvanoplastie aqueuse est extrêmement importante [16].

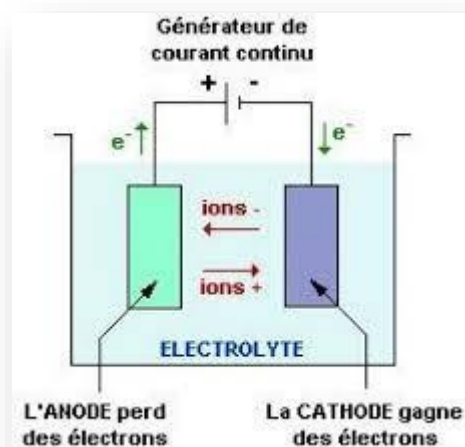


Figure II.12. Principe de dépôt par Electrodeposition.

II.4. Dépôt des semi-conducteurs en couche mince binaire par électrodéposition

D'après la littérature, la plupart des semi-conducteurs en couche mince binaire ont été élaborés par la technique d'électrodéposition au cours de cette décennie, celle-ci est une technique relativement simple et peu coûteuse comme nous avons mentionné précédemment.

Le contrôle des paramètres (potentiel de dépôt, le pH et la température du bain) de dépôt des couches minces est un pas plus important pour améliorer les caractéristiques structurales, morphologiques et optiques des couches minces.

II.4.1. Dépôt du semi-conducteurs de type II-VI

II.4.1.1. Dépôt de CdS

Le semi conducteur en couche mince CdS est un matériau formé à partir d'un élément de la II colonne et d'un élément de la VI colonne de la classification périodique de Mondeleiev. Ce matériau a été étudié pour son application dans les cellules solaires, photoconducteurs, transistors à couches minces et les détecteurs de rayons gamma [17].

Lesdépôts de sulfure de cadmium (CdS) ont été réalisé par la technique d'électrodéposition sur des substrats FTO à partir d'une solution aqueuse contenant 0,3 M deCd (CH₃COOH) ₂ et 0,06 M de (NH₄) ₂S₂O₃.à pH= 3 et à une température égale à 85 ° C. Le pH de la solution a été ajusté soit par l'acide nitrique ou par l'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH).

Pour caractériser la structure, les propriétés morphologiques et optiques de cette couche, ils ont utilisé la technique de diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB) et UV-VIS-NIR.

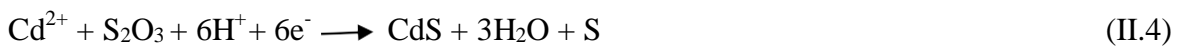
Le mécanisme de formation de dépôt CdS ce fait par la libération de soufre élémentaire à partir de S₂O₃⁻²



En plus, le Cd commence à se déposer à ~ 850 mV en fonction de la réaction électrochimique Eq. III.3:



Donc la réaction deco-déposition de cadmium et de soufre commence à se déposer à partir de ~ 850 mV (Eq II.4) [18].



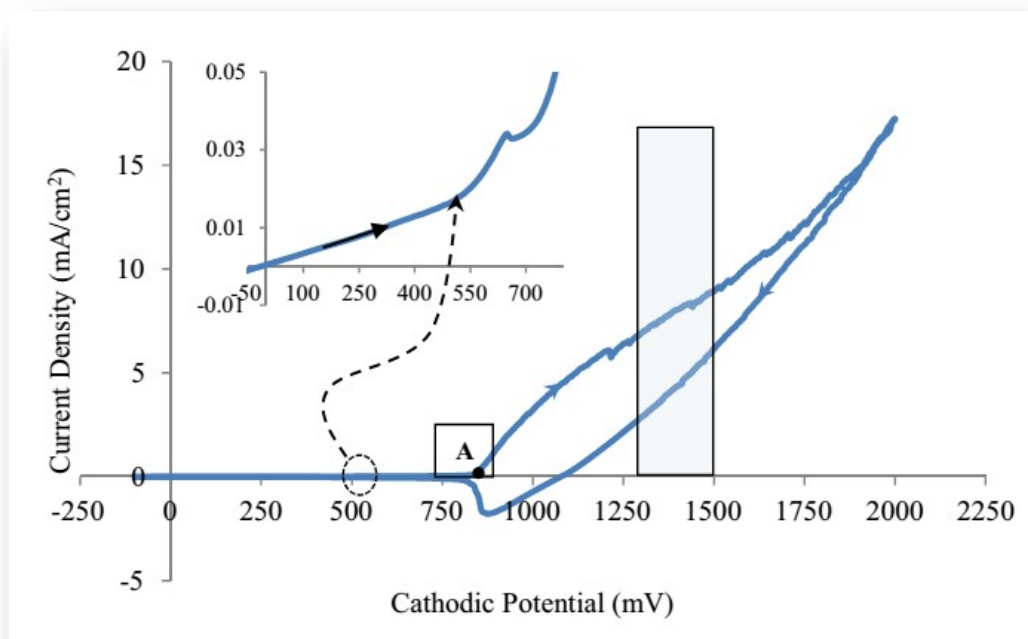


Figure II.13. Voltamperométrie cyclique obtenue dans des solutions contenant 0,06 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 0,3 M $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sur des substrats FTO à pH= 3 et à température 85 °C

II.4.1.2. Dépôt de ZnS

Le ZnS est un semi conducteur utilisé pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques tels que: des dispositifs photoluminescents et électroluminescents, des diodes émettrices à courte longueur d'onde, des capteurs et des catalyseurs.

L'électrodéposition de cette couche a été réalisée par la voltampérométrie cyclique sur des substrats de Mo (**Figure II.14**) dans un bain contenant $25 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ZnSO_4 comme un précurseur de zinc, 10^{-2}M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ comme un précurseur de soufre et 10^{-2}M de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ comme un additif. Le pH du bain a été ajusté à 4. Les dépôts ont été effectués à température ambiante en faisant varier le potentiel de dépôt pour déterminer les conditions optimales de dépôt de couches de sulfure de zinc [18]. Après l'électrodéposition, les couches électrodéposées ont été traitées thermiquement dans un four tubulaire sous azote à 400 °C pendant 60 minutes.

H. Gholamreza et al ont étudié l'influence de potentiel de dépôt en présence de citrate sodium sur la cristallinités (**Figure II.15**) et la morphologie des films ZnS. A partir de cette étude, ils ont montré que la stœchiométrie désiré la couche mince ZnS est obtenu à un potentiel égal à -1.35V. Ce dernier a été révélé une structure cristalline cubique.

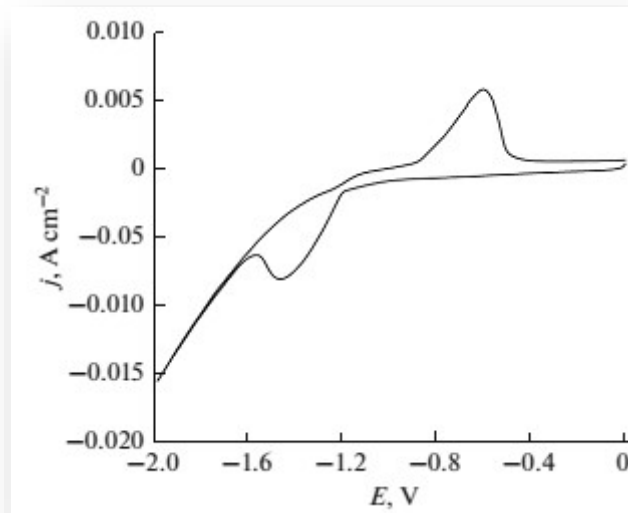


Figure II.14. Voltamétrie cyclique d'une solution contenant 25 mM ZnSO₄, 10 mM de Na₂S₂O₃ et 10 mM Na₃C₆H₅O₇, pH=4, V= 0,5 V/s.

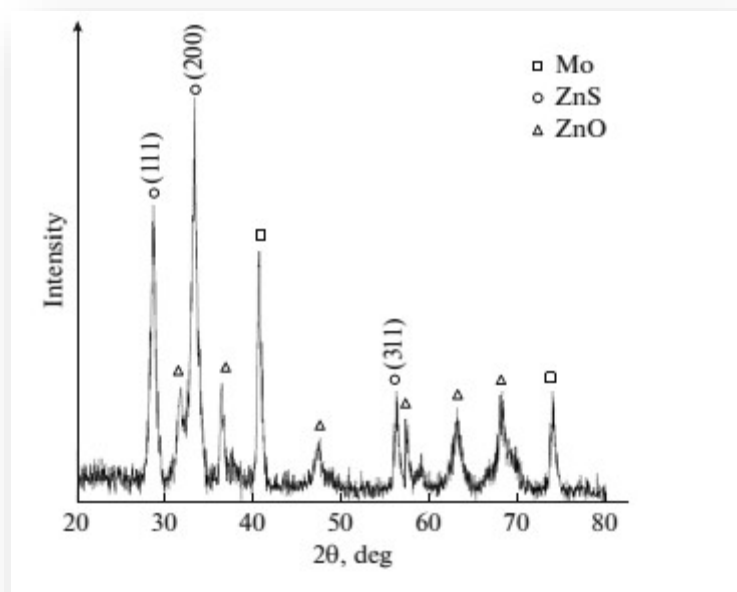


Figure II.15. Diagramme de rayons X d'une couche électrodéposé après recuit

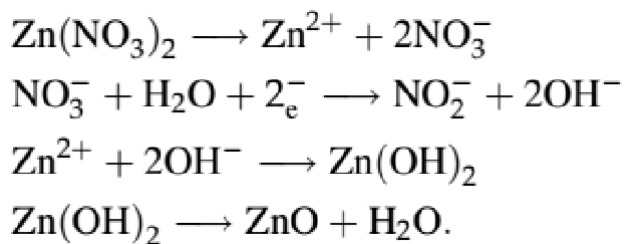
II.4.1.3. Dépôt de ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur avec une bande interdite large de 3,3 eV. Il présente généralement une structure cristalline de wurtzite appartenant au groupe d'espaces P63mc, ce qui donne une structure non centrosymétrique et l'apparition de la

piézoélectricité. Pour maximiser cet effet, ZnO doit avoir une croissance préférentielle le long du plan cristallographique (002)

Les couches minces de ZnO ont été électrodéposées dans des substrats conducteurs (PET avec ITO) dans une solution aqueuse contenant de nitrate de zinc comme précurseur de zinc et d'oxygène. Pour mieux comprendre le processus d'électrodéposition des films minces de ZnO, Filipe Fet al ont étudié l'influence de la concentration de nitrate de zinc entre 0,1 et 0,01 M, l'effet de température de l'électrolyte entre ambiante et 80 °C et ils ont varié le potentiel de dépôt de -1.0, -1.1 et -1.5 V vs Ag/AgCl [19].

Le mécanisme de formation de dépôt ZnO se fait comme suit



Ils ont conclu que l'épaisseur optimale du film de ZnO (5 µm) était obtenue pour T = 80 °C, C = 0,1 M et E = -1,5 V. d'après cette étude, la couche ZnO caractérisée, possède une structure cristalline wurtzite, une conduction de type n, une large énergie gap égale à 3.3 eV et un coefficient d'absorption supérieur à 10⁴ cm⁻¹, ce qui implique que la couche ZnO est convenable pour l'élaboration des cellules solaires.

II.4.1.4. Dépôt de NiS₂

Les chalcogénures de nickel (Ni) sont des métaux de transition, possèdent de bonnes propriétés optiques, ainsi que des propriétés luminescentes prometteuses. La couche mince NiSe₂ a été identifiée comme un candidat satisfaisant pour l'application de stockage d'énergie car il possède des propriétés électroniques et magnétiques significatives dans les domaines de la conductivité et de la catalyse.

Le dépôt de NiSe₂ se fait sur des substrats d'ITO dans une solution contenant de 10⁻³ M de NiSO₄ et 4.10⁻³ M de Na₂Se₂O₃ et 0.1M TEA comme additif. Le pH et la température du bain ont été ajustés à 10 et 40°C respectivement. Les différentes caractéristiques telles que les propriétés structurales, et optiques des couches minces NiSe₂ électrodéposées ont été étudiées par diverses techniques. Les résultats obtenus montrent que NiSe₂ est un semi-conducteur de

type p, présente une structure polycristalline (**Figure II.16**) ainsi que une morphologie homogènes et plus dense [20].

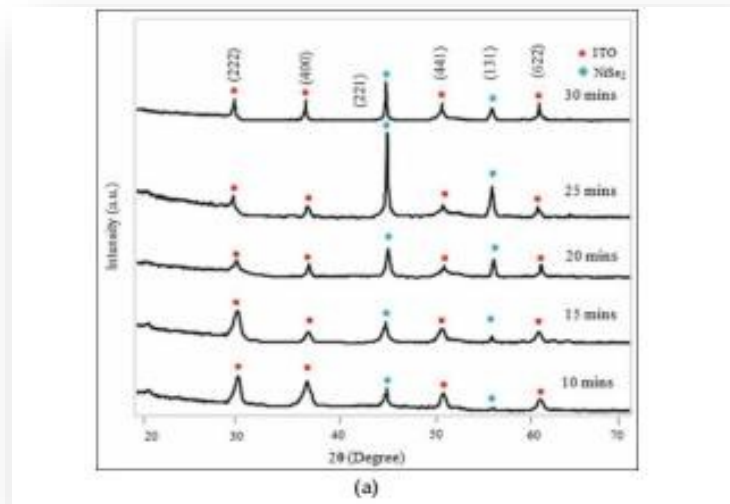


Figure II.16:Spectres DRX des couches minces NiSe₂ à différents temps de dépôt.

II.4.2. Dépôt de semi-conducteurs de type IV-VI

II.4.2.1. Dépôt de SnS

Parmi les matériaux semi-conducteurs inorganiques, les sulfures d'étain et leurs dérivés présentent un intérêt considérable en raison de leur uniformité structurale, de leur faible coût, de leur conductivité électrique élevée et de leur structure. La couche de sulfure d'étain appartenant au groupe IV-VI. Les composés chalcogénides comprennent trois compositions stables: SnS, Sn₂S₃ et SnS₂

G. Riveros et d'autres ont élaboré la couche mince SnS par la voltampérométrie cyclique sur un substrat d'ITO et de FTO dans un électrolyte contenant 2M SnSO₄ et 10M Na₂S₂O₃, le pH de l'électrolyte est ajusté à 2.5 par H₂SO₄. La température du bain a été variée entre 30, 50 et 70 °C. Cependant, Ils ont montré que les meilleures résultats ont été obtenues lorsque l'électrodéposition a été effectuée à une température 50°C avec un potentiel optimum E= -0.65 V/ECS (**Figure II. 17**). La couche SnS caractérisé, possède une structure cristalline orthorhombique, une conduction de type p, une énergie gap égale à 1.5 eV et un coefficient d'absorption supérieur à 10⁴ cm⁻¹, ce qui implique que la couche SnS est convenable pour l'élaboration des cellules solaires.

Analyse de voltamétrie cyclique. - De nombreuses études ont été menées par électrodéposition de SnS à partir de solutions acides

Afin de confirmer la composition atomique des films obtenus aux différentes températures étudiées, des analyses EDX ont été effectuées ; l'analyse EDX a été effectuée sur le solide globulaire blanc (échantillon à 30 ° C

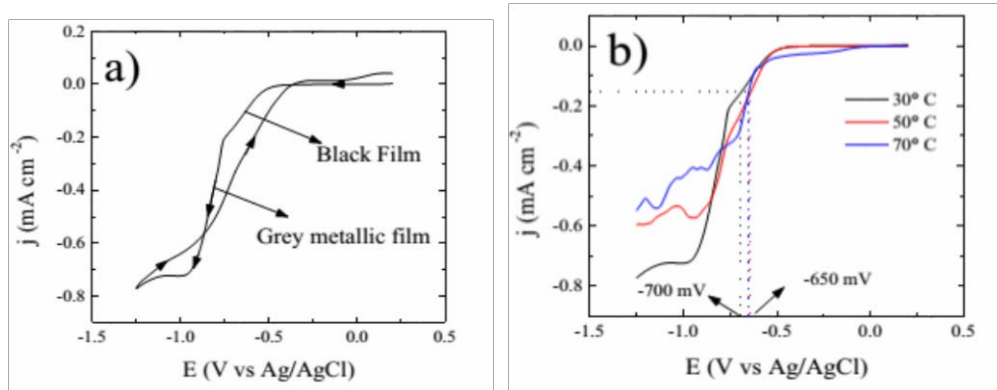


Figure II.17:a) Voltamétrie cyclique d'une solution contenant 2 mM SnSO₄ + 10 mM Na₂S₂O₃ sur FTO à 30 °C, b) Balayage cathodique de la même solution décrite dans à différentes températures, $V= 10 \text{ mV s}^{-1}$.

II.4.2.2. Dépôt de SnSe

Le dépôt de la couche mince SnSe a été effectué sur différents substrats par plusieurs auteurs [21]. La couche SnSe est un semi conducteur de type p, possède une structure cristalline orthorhombique avec une énergie gap entre 1 eV. Utilisé dans le domaine de photo-détecteur IR, des lasers de diode, des capteurs, des dispositifs thermoélectriques et thermo-photovoltaïques, des cellules solaires photovoltaïques...etc.

L'électrodéposition de la couche SnSe [21] est réalisée sur des substrats d'ITO et d' Au dans une solution aqueuse contenant 10 mM de SnCl₂, 12 mM EDTA et 2,5 mM (Na₂SeO₃) à pH = 2.5 en utilisant une solution de 0,2 M H₂SO₄ à température égale à 55°C. Après l'électrodéposition, les couches obtenus ont été rincé avec l'eau et puis sécher à l'air à température ambiante. Ils ont étudié l'influence du potentiel (**Figure II.18**) dans la gamme de -0.2 à -0.6 V/Ag/AgCl. Les résultats obtenus ont montré que le potentiel de déposition de la couche SnSe égal à -0.5 V/Ag/AgCl. Ces films ont montré une orientation préférentielle le long de la direction (1 1 1) une bande interdite aussi égal à 1,3 eV.

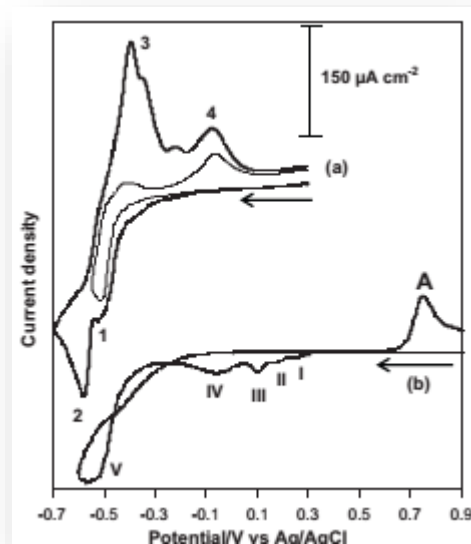


Figure II. 18. Voltamétrie cycliques d'une électrode Au (111) dans une solution de 12 mM d'EDTA (pH2.5) contenant: (a) 10 mM de SnCl₂ et (b) 2,5 mM de Na₂SeO₃. V= 100 mV/ s.

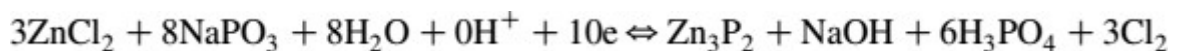
II.4.3. Dépôt des semi-conducteurs de type II-V

II.4.3.1. Dépôt de Zn₃P₂

Les semi-conducteurs en couches minces Zn₃P₂ sont devenus des matériaux prometteurs pour les cellules solaires. L'un des principaux avantages de ce matériau est qu'il est disponible en quantité suffisante pour répondre aux besoins de la production d'énergie à grande échelle.

Des couches minces de Zn₃P₂ ont été déposées sur des substrats en verre de FTO à l'aide de dépôt potentiostatique dans une solution contenant ZnCl₂, ZnSO₄ et Na₂PO₃ à pH= 2,5 ajusté par l'addition de H₂SO₄ et à température ambiante pendant 1H. Les films minces obtenus ont été recuits à 300 °C pendant 1 H sous azote [22].

D'après les voltamperometries cyclique (**Figure II.19**), le mécanisme de formation de cette couche et comme suit:



Les résultats de cette étudiant montré que ces films ont une structure tetragonal (**Figure II.20**) ou le degré de cristallinité augmente avec le rapport molaire Zn/P. Il est à noter que la microscopie électronique à balayage a révélée une morphologie compacte avec des petites grains de taille 0.3μM.

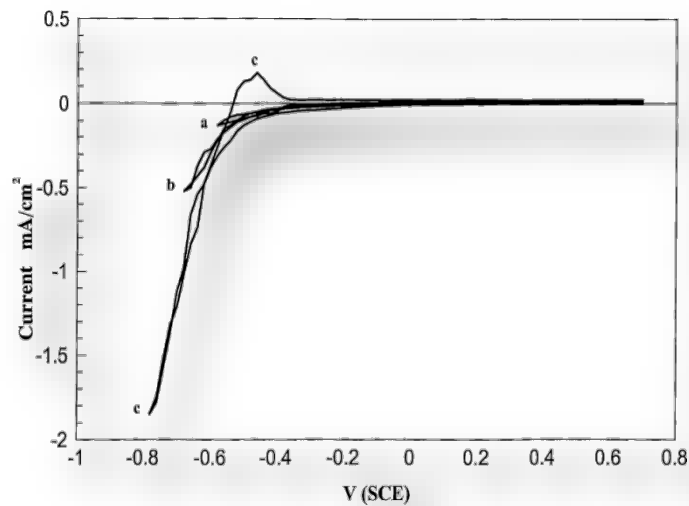


Figure II.19. Voltammétries cycliques d'une électrode FTO contenant 0,01 M de $ZnCl_2$ et 0,01 M de $NaPO_3$ à des potentiels différents.

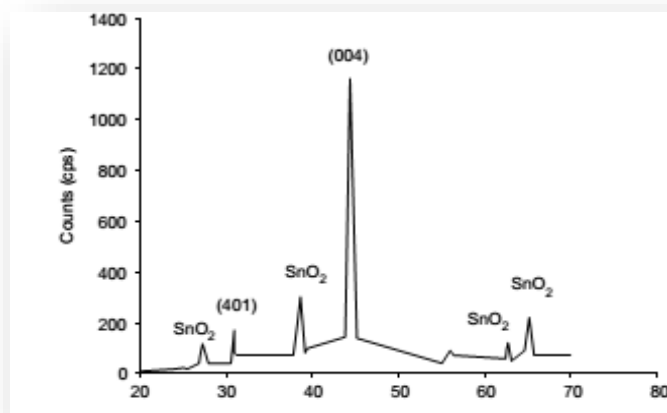


Figure II.20: Diagrammes XRD de films minces de Zn_3P_2 électrodéposés sur un substrat de SnO_2 .

II.4.4. Dépôt des semi-conducteurs de type I-V

II.4.4.1. Dépôt de Cu_2S

Le sulfure de cuivre (Cu_2S) est un semi-conducteur de type p avec une valeur de bande interdite comprise entre 1,2 et 1,8 eV, ce qui les rend intéressants pour la conversion de

l'énergie solaire. Il existe cinq phases stables de sulfure de cuivre qui sont: $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$, $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$, $\text{Cu}_{1.95}\text{S}$ and Cu_2S

Les films minces de Cu_2S ont été déposés sur un substrat en ITO à partir d'un bain électrolytique contenant 0,05 M de CuSO_4 et 0,05 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Les expériences électrochimiques ont été effectuées dans une cellule électrochimique en à trois électrodes, un substrat d'ITO comme électrode de travail, une électrode en graphite comme contre électrode et une électrode au calomel ajustée (SCE) comme électrode de référence, respectivement. La température du bain et le pH de la solution ont été maintenus à 70°C et à 2 respectivement.

Le potentiel de dépôt a été fixé à -1 V en utilisant la voltamétrie cyclique. L'épaisseur des films déposés a été estimée en utilisant la profilomètre. Les diagrammes XRD ont révélé que les films déposés présentent une structure cubique avec une orientation préférentielle le long du plan (002). La microscopie électronique à balayage a révélée que les couches obtenus non uniforme avec différentes tailles (**Figure II.21**) et le pourcentage atomique (Cu:S) de ces films est de 71,21: 28,79, ce qui indique un rapport de stoechiométrie approximatif (2,473:1) par rapport aux films déposés. L'analyse par absorption optique a montré que la valeur de la bande interdite du film déposé était de 2,35 eV (**Figure II.22**).

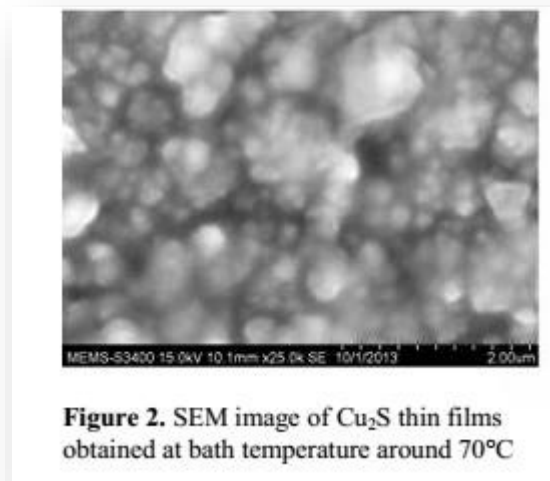


Figure II.21. Image MEB de films minces de Cu_2S obtenus à une température de bain d'environ 70°C

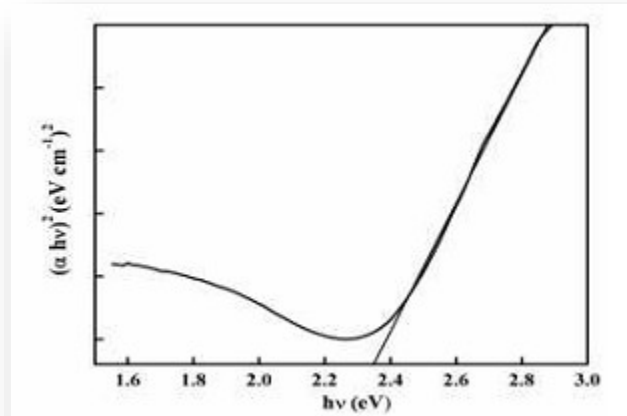


Figure II.22. Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie du photon incident (hv) d'une couche mince Cu_2S

II.4.5. Dépôts des semi-conducteurs

II.4.5.1. Dépôt de Cu_2O

L'oxyde de cuivre (Cu_2O) est un semi-conducteur binaire à gap direct, naturellement de type p avec une largeur de bande interdite comprise entre 2,0-2,6 eV. Cette couche mince est chimiquement stable, non toxique et très abondante sur la terre sous forme de minerai. C'est un atout indéniable car elle permet de réduire les coûts de production. De plus, elle présente une bonne acceptabilité environnementale.

Md. Anower Hossain et al [23] ont effectué la déposition de la couche mince Cu_2O en présence de trisodium citrate ($C_6H_5O_7Na_3$) comme un agent complexant sur des substrats FTO par la voltampérométrie cyclique dans une solution alcaline contenant 50 mM $CuSO_4$ et 25 mM $C_6H_5Na_3O_7$ à température ambiante et à pH 11 ajusté par KOH. Ils ont montré que la stœchiométrie désirée de la couche mince est obtenue à un potentiel -0,4V/Ag/AgCl (**Figure II.23**). La diffraction des rayons X (RDX) est révéler la formation d'un pic plus intense de Cu_2O correspondant le plan préférentiel le long de plan (111). Ils ont montré aussi qu'il y a des effets de temps de dépôt sur la formation de la couche Cu_2O par la XRD, AFM et optique. Cette couche montre une conductivité de type p et une densité de porteurs de charge de l'ordre de 2×10^{18} [23].

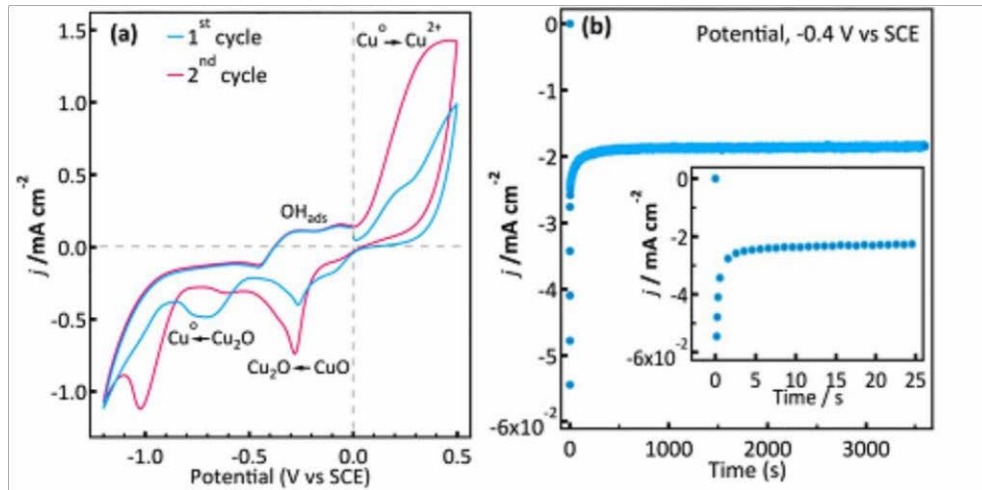


Figure II.23: (a) Voltampérométrie cyclique de couches Cu_2O à $\text{pH}=11$
 (b) chrono ampérogramme de Cu_2O à un potentiel $-0,4 \text{ V}$ vs ECS, et l'insert d'image montre le courant transitoire au début du dépôt

II.4.5.2. Dépôt de FeS_2

La pyrite de fer (FeS_2) a attiré une attention considérable en tant que candidat potentiel pour les applications photovoltaïques et photo-électrochimiques. La pyrite FeS_2 possède une énergie de bande interdite de $0,95 \text{ eV}$ et un coefficient d'absorption optique élevé ($\alpha \approx 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) dans le visible. Grâce à son coefficient d'absorption élevé, même un film très fin peut capter l'essentiel du rayonnement solaire incident et le rendement théorique de conversion est d'environ 20%. De plus, Fe et S sont des matériaux extrêmement abondants, bon marché et non toxiques. Par conséquent, le FeS_2 est prometteur en tant que matériau absorbant dans les cellules solaires.

Une cellule électrochimique à trois électrodes a été utilisée pour l'électrodéposition de films de sulfure de fer, sur des substrats en verre d'ITO comme électrode de travail, un fil de platine comme contre électrode et une électrode au calomel saturé (SCE) comme électrode de référence. La solution électrolytique de dépôt contenant du 30 mM FeSO_4 et $100 \text{ mM de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, le pH de la solution est d'environ $4,3$ à $5,0$. Le temps de dépôt était de 3 min . après le dépôt, l'échantillon déposé a été séché sous azote. L'échantillon déposé a été oxydé et sa couleur a changé en jaune lorsqu'il a été laissé un jour après le dépôt sans séchage.

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X du film mince montre que les dépôts présentent une phase de pyrite de fer cubique polycristalline, avec un paramètre de réseau de $5,416 \text{ \AA}$. Les couches de pyrite homogènes et bien adhérentes ont été obtenues

(Figure II.24), présentant une couleur gris foncé à l'œil nu. Ces couches présentent un coefficient d'absorption optique élevé ($\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$ dans les régions spectrales visibles et proche de l'infrarouge), les couches minces de pyrite obtenues présentent une bande interdite directe égal à 0,985 eV adaptée aux applications de cellules solaires en couches minces.

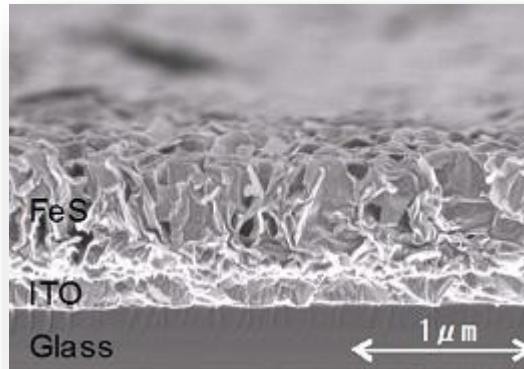


Figure II.24:Micrographie MEB de films FeS₂ déposé.

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous citons tout d'abord les différents procédés de dépôts de couches minces les plus connues et les plus utilisés parmi eux, nous avons choisi la technique d'électrodéposition car, elle est simple, moins coûteuse et peut se faire à basse température, adaptable et donne des dépôts de très haute qualité. Une bibliographie approfondie a été passée en revue sur les travaux relatifs à l'électrodéposition des semi conducteurs en couches mince binaires telle que: CdS, ZnS, ZnO, NiS₂, SnS, SnSe, Fe₂S, Zn₃P₂, Cu₂S, Cu₂O et Fe₂S. Ceux-ci sont très intéressants du fait de leurs fortes absorptions, ce qui permet d'atteindre un rendement élevé dans le domaine de conversion photovoltaïque. D'après notre analyse bibliographique, notre choix s'est basé sur la couche mince Cu₂O parce que, elle est très intéressante, non toxique, bon marché et de bonne acceptabilité environnementale, ce qui nous intéresse plus particulièrement dans le chapitre qui suit.

Références bibliographiques

- [1] : P.Kiréev, « la physique des semi conducteurs », édition Mir, Moscou (1975).
- [2] : N. CHAHMAT, Traitement de l'oxyde de zinc et étude de ses propriétés physico-chimiques superficielles, thèse de DOCTORAT, Badji Mokhtar University, 2 20 01 14.
- [3] :
<http://www.ecampus.uvsq.fr/Caroline/backends/download.php?url=L0NvdXJzX1RFQ0OSVFVRVNfREVfREVQT1QucGRm&cidReset=true&cidReq=MATEC>
- [4] : H. Benelmadjat, « élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs », Thèse de Magister, Constantine (2007).
- [5] : S. Tricot, Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces, Thèse de Doctorat, (2008).
- [6] : V. Dimitrova, J. Tâte, Thin Solide Films 365 (2000) 134
- [7] : www.librecours.org/document/4/402.pdf
- [8] : <http://www.dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1>
- [19] : Sandrine IthurriaIhuillier, Thèse de Doctorat, Université Piere et Marie Curie, Paris (2010)
- [10] : K. F. Konan, B. Hartiti, B. Ana, À. Ridah, K. Dakhsi, y. Arba, p. Thevenin. ISSN 1813-548X (2010).
- [11]:A. A. Davydov, A. A.Glebkin : Izv. Akad. Nauk SSSIR, Neorg. Mater.8(10) :1731-1733(1972).
- [12]: I. A. Maksimova and all : USSR Inventor'sCertificate no.844609 (1981)
- [13] : R. Azouani, Thèse de Doctorat, « Élaboration de nouveaux nanomatériaux photo catalytiques actifs sous rayonnement visible », Université Paris 13, 2009
- [14] : X. Ke, F. Shan, Y. Wang. Wenzhe, T. Won Kang and D. Fu ; Surface and coating technology, Volume 201 ; Issue 15. 6797-6799 (2007).
- [15] : M. Guilloux-Viry « croissance epitaxiale caractérisations de films minces supraconducteurs a haute température critique déposés un situ par Pulvérisation cathodique ou Ablation laser », thèse de Doctorat, université de Rennes 1 (1991).

[16] : J.C.Anderson« Thé use of Thin films in Physical investigation », ,Academic presson London and New York (1966).

[17] : Materials in Electronics (2019) 30:4580–4589
<https://doi.org/10.1007/s10854-019-00750-1>

[18] : <https://www.researchgate.net/publication/318425903>

[19] : Springer Science+Business
Media New York 2016

[20] : *Advanced Manufacturing Technology*

[21] : www.elsevier.com/locate/apsusc

[22] : www.elsevier.com/locate/renene

[23] : www.elsevier.com/locate/mssp

Chapitre III

Synthèse bibliographique

des dépôts de couches

minces Cu_2O

minces Cu_2O

III.1. Introduction

Dans un premier temps, nous décrivons le choix, les propriétés, ainsi que les domaines d'applications des couches minces de Cu₂O.

Dans un second temps, une bibliographie approfondie sera passée en revue sur les travaux relatifs à l'électrodéposition de la couche Cu₂O. Puis, les mécanismes de formation et le traitement thermique de cette couche seront abordés.

III.2. Couche mince Cu₂O

L'oxyde de cuivre (Cu₂O) est un semi-conducteur binaire à gap direct, naturellement de type p avec une largeur de bande interdite comprise entre 2,0-2,6 eV.

III.3. Choix de la couche Cu₂O

Malgré les bons rendements affichés avec les cellules solaires photovoltaïques à base de Si et CIS, le coût élevé de silicium et d'indium reste un handicap pour leurs synthèses. La présence du cadmium dans CdTe, métal lourd toxique, posait un problème environnemental. De ce fait, la recherche s'est orientée vers d'autres candidats intéressants et promoteurs pour les applications photovoltaïques: les matériaux semi-conducteurs sous forme des couches minces d'oxyde de cuivre (Cu₂O). Celles-ci occupent une place de choix car elles présentent des caractéristiques tout à fait intéressantes.

Cette couche mince est chimiquement stable, non toxique et très abondante sur la terre sous forme de minerai. C'est un atout indéniable car elle permet de réduire les coûts de production. De plus, elle présente une bonne acceptabilité environnementale [1].

III.4. Propriétés de la couche mince Cu₂O

L'oxyde de cuivre présente des propriétés physiques, structurales, chimiques, électriques et optiques intéressantes.

III.4.1. Propriétés physiques

L'oxyde de cuivre est un solide rougeâtre avec une densité de 6.0 g/cm³. Il a un point de fusion de 1235°C et ne se dissout pas dans l'eau. Contrairement à la plupart des autres oxydes métalliques, Cu₂O est un semi-conducteur de type p. Il a une bande d'énergie interdite directe de 1,9-2,1 eV

Quelques propriétés physiques de Cu₂O sont réunies dans le tableau III.1.

Tableau III-1: Propriétés physiques de Cu₂O

Propriétés	Valeurs
Densité	6.0 g/cm ³
Masse moléculaire	143.092 g/mol
Point de fusion	1235 °C
Longueur de la liaison Cu-O	1.85 Å
Longueur de la liaison O-O	3.68 Å
Longueur de la liaison Cu-Cu	3.02 Å
Energie de bande interdite (E _g)	2.09 eV
Capacité thermique spécifique (C _p)	70 J/(K mol)
La conductivité thermique (K)	5.5 W/(K m)
Diffusivité thermique (α)	0.015 cm ² /s

III.4.2. Propriétés structurales

L'oxyde de cuivre (Cu₂O) cristallise dans un réseau de Bravais cubique. Sa maille élémentaire contient six atomes, les quatre atomes de cuivre sont disposés dans le centre du réseau cubique (boules dorés), les deux atomes d'oxygène sont sur des sites tétraédriques formant un sous-réseau cubique centré (boules rouges). En conséquence, les atomes d'oxygène sont en coordination d'ordre quatre avec les atomes de cuivre les plus proches et les atomes de cuivre sont linéairement coordonnés avec les deux atomes d'oxygène qui sont les plus proches voisins [2].

L'oxyde de cuivre, connu sous le nom de cuprite, cristallise selon la structure cubique représentée dans la figure II.1, avec les paramètres de maille suivants: $a = b = c = 4,26 \text{ \AA}$

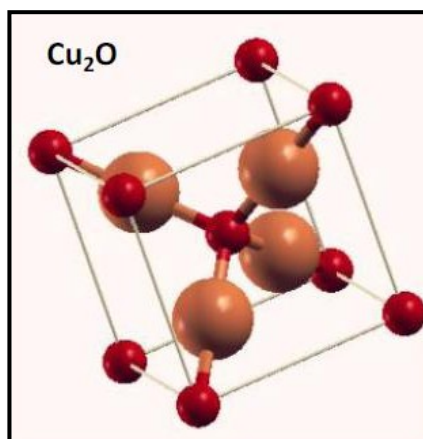


Figure III.1: Structure cristallographique de Cu₂O [2].

III.4.3. Propriétés électriques et optiques

Cu₂O est un semi-conducteur à gap direct, naturellement de type p avec une largeur de bande interdite comprise entre 2,0-2,6 eV [2] avec un coefficient d'absorption élevé [3]. En outre, l'oxyde de cuivre possède une énergie de liaison des excitons égale à 140 meV [3] et se caractérise par une conductivité de l'ordre 10^{-13} - $10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [3].

III.4.4. Propriétés chimiques et catalytiques

L'oxyde de cuivre est insoluble dans l'eau. En revanche, le cuivre est légèrement soluble dans l'acide dilué et lentement soluble dans l'eau ammoniacuée. Les formes CuSO₄, Cu(OH)₂ et CuCl₂ sont solubles dans l'eau. L'ion Cu⁺ est instable dans l'eau sauf en présence d'un ligand stabilisateur comme les sulfures, les cyanures ou les fluorures. L'ion Cu²⁺ forme de nombreux complexes stables avec des ligands minéraux, comme les chlorures ou l'ammonium, ou avec des ligands organiques. L'oxyde cuivreux Cu₂O est utilisé comme photo-catalyseur.

III.5. Domaines Applications de couches minces Cu₂O

L'oxyde de cuivre (Cu₂O) peuvent être utilisés dans diverses applications telles que: La détection du gaz [4], l'application des cellules solaires [5], comme photo-catalyseur [6], dans les cellules solaires homo-jonctions [7], les photo-électrodes pour le partage de l'eau solaire [8, 9] et comme l'électrode de travail dans l'application de cellules solaires photo-électrochimiques [10].

III.6. Synthèse bibliographique de dépôt de couches minces Cu₂O

III.6.1. Electrolytes

Avant de mentionné les électrolytes de Cu₂O, nous avons évoqués les différents précurseurs à base de cuivre et d'oxygène ainsi que les additifs utilisés pour l'électrodéposition de la couche mince d'oxyde de cuivre Cu₂O.

➤ Précurseurs à base de cuivre (Cu)

Selon la littérature, les précurseurs à base de cuivre les plus répandu et les plus utilisé sont : Sulfate de cuivre (CuSO₄) [12, 15], [Cu(C₂O₂H₃)₂] [1]

➤ Additifs

Les additifs utilisés sont: L'acide lactique (C₃H₆O₃) [11], tri-sodium citrate (C₆H₅Na₃O₇) [3, 6], acetate de sodium-NaC₂H₃O₂ [1].

Les précurseurs à base de cuivre ; et les additifs les plus utilisés sont mentionnés précédemment. Selon la littérature, les différents électrolytes utilisés pour l'électrodéposition des couches minces Cu₂O sont récapitulées dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.2. Electrolytes utilisés pour l'électrodéposition de la couche mince Cu₂O

N°	Electrolytes	Références
1	Cu(CH ₃ COO) ₂ + NaC ₂ H ₃ O ₂	[1]
2	CuSO ₄ + C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇	[12]
3	CuSO ₄ + C ₃ H ₆ O ₃	[14, 15]
4	CuSO ₄ + C ₆ H ₈ O ₇	[13]

D'après notre analyse bibliographique, notre choix est basé sur le bain électrolytique contenant le sulfate de cuivre (CuSO₄) comme précurseur et le citrate de sodium (C₆H₅Na₃O₇)

III.6.1.1. Concentrations des précurseurs et d'additifs

Les concentrations des précurseurs de cuivre et d'additifs des différents électrolytes sont résumées dans le tableau III.3 :

Tableau III.3 : Concentrations des précurseurs et d'additifs des différents électrolytes.

Précurseur de cuivre	Concentrations de Précurseur	Références	Additifs	Concentration des additifs	Références
Cu(CH ₃ OO) ₂	0.05 M	[1]	NaC ₂ H ₃ O ₂	0.1M	[1]
CuSO ₄	0.4M	[11, 14, 15]	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇	0.025M	[3]
	0.05 M	[12, 13]	C ₃ H ₆ O ₃	3M	[11,14, 15]
//	//	//	C ₆ H ₈ O ₇	0.05M	[6]

La concentration des précurseurs et d'additifs est l'une des paramètres qui influe sur l'électrodéposition des couches Cu₂O, sur la structure qui peuvent modifier considérablement sur les propriétés des couches minces et donc sur la qualité de dépôt.

D'après notre analyse bibliographique, on a trouvé que la majorité des études ce fait le dépôt de Cu₂O a une concentration de 0.4M de CuSO₄ et 0.3M de citrate de sodium (C₆H₅Na₃O₇). Donc, c'est un choix préférable pour notre étude.

D'après notre analyse préliminaire, ces concentrations ont permis d'obtenir des dépôts Cu₂O de bonne qualité.

III.6.1.2. PH d'électrolytes

Les valeurs de pH des différents électrolytes mentionnées précédemment déterminées par nos résultats de recherche sur le tableau ci-dessous :

Tableau III.4: Valeurs du pH de la couche mince Cu₂O croissant par différentes électrolytes.

pH	9	10	11	12	13
Références	[14]	[1, 15]	[11, 12, 13]	[11]	[11]

Nous avons choisi le pH du bain électrolytique égal à 10, car la formation d'oxyde de cuivre pure est obtenue à un pH > 6.

III.6.1.3. Température d'électrolytes

La température est un paramètre crucial qui doit être contrôlé au cours de la réaction. Les températures d'électrolyte sont montrées dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Différentes températures d'électrolyte.

T °C	Température ambiante	40	60	65
Références	[11, 12]	[1]	[14, 16]	[13]

D'après ce tableau, on remarque que la formation de la couche de Cu₂O est réalisée à la température comprise entre ambiante et 70 °C. La meilleure cristallinité de Cu₂O est observée à des températures de 60 °C [4,5]. Donc, nous avons choisi la température du bain T = 60 °C.

III.6.2. Substrats

Electrodéposition de couche de Cu₂O nécessite des substrats conducteurs, nous citons a titre exemple: Oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) [2, 3,4,6, 7] et titanium (Ti) [1].

Dans notre travail, nous avons choisi le cuivre (Cu) et Oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) comme des substrats pour l'étude électrochimique ainsi que l'élaboration des dépôts des couches de Cu₂O.

III.6.3. Régime électrique utilisé pour les dépôts de Cu₂O

Les dépôts de couches de Cu₂O ont été regroupés dans le Tableau II..... Dans notre étude, nous avons choisi de travailler à un potentiel égal à -0.6V pendant 30 min, ceci pour obtenir un bon recouvrement de dépôt.

Tableau III.6 : Valeurs des potentiels d'électrolytes.

Potentiel (E) en V	-0.5	-0.4	-0.3 -0.5	-0.5-0.6	-0.8
Temps de dépôt	15 min	20-30min	15 min	150 sec	100 sec
Références	[1]	[11, 12]	[14]	[13]	[15]

III.6.4. Mécanismes de formation de Cu₂O

En général, le mécanisme de formation de Cu₂O s'effectue en deux étapes. La première étape consiste à la formation d'ion Cu⁺ à la surface d'électrode due à la réduction des ions Cu²⁺ qui sont présents en solution. Dans la seconde étape, la génération des ions hydroxyde par l'eau entraîne une augmentation du pH au voisinage de l'électrode et une saturation locale des ions OH⁻. Les ions Cu⁺ peuvent ensuite réagir avec les ions hydroxyde pour former la couche de Cu₂O à la surface du substrat [11, 12]:



III.6.5. Traitement thermique de couches minces Cu₂O

Les différentes conditions de traitement thermique de Cu₂O sont regroupées dans le tableau II.7. Dans notre travail, la couche de Cu₂O est traitée à 100 °C sous air pendant une 1H.

Tableau III.7: Différentes conditions de traitement thermique de Cu₂O.

Dépôts de Cu ₂ O traités thermiquement		Dépôts de Cu ₂ O non traités thermiquement	
Conditions	Sous Air	Références	[11, 12, 13, 14, 15]
T (°C)	100		
Temps de recuit	1H		
Références	[1]		

III.6.6. Caractérisation de la couche Cu₂O

Après l'élaboration des couches Cu₂O par la technique d'électrodéposition, ces couches seront ensuite caractérisées par différentes techniques qui sont: XRD, MEB, EDS, UV et photo-courant.

III.7. Optimisation des paramètres de dépôt de couche Cu₂O

D'après notre étude bibliographique, nous avons choisi d'élaborer les semi-conducteurs en couches minces à base d'Oxyde de cuivre (Cu₂O) sur des substrats en verre et en cuivre par

la technique d'électrodéposition, en optimisant les paramètres pour réaliser ces dépôts comme suite :

- Electrolyte contenant : 0.4M de CuSO₄ et 0.3M de C₆H₅Na₃O₇
- pH = 10
- Température de dépôt est réalisé 60°C.
- Substrat : FTO et Cu
- Potentiel et temps de dépôt : -0.6V pendant 30 min.
- Après le dépôt, les Cu₂O seront traitées à 100°C sous air pendant une 1H.
- Nous avons ensuite caractérisé les couches Cu₂O élaboré par différents techniques qui sont: XRD, MEB, AFM, EDX et photo-courant pour des applications photovoltaïques.

III.8. Conclusion

Après avoir les propriétés et les domaines d'application des couches minces d'oxyde de cuivre, on conclure que ces couches sont très importants dans la conversion photovoltaïque, en raison de leurs hauts coefficients absorbants et leurs gaps adéquats pour l'absorption de la lumière visibles, non toxique, bon marché et de bonne acceptabilité environnementale.

Une analyse bibliographique a été faite sur l'électrodéposition de couches Cu₂O ce qui nous a permis d'optimiser les paramètres expérimentales de dépôts, afin d'obtenir des meilleures propriétés répondants aux critères photovoltaïques.

Références bibliographiques

- [1] : 2013 *Semicond. Sci. Technol.* 28 115005
- [2]: A. Bejaoui, Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II): Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz, Thèse de doctorat, Université Aix Marseille et de l'Université de Carthage, 2013.
- [3]: T. Jiang, T. Xie, W. Yang, L. Chen, H. Fan, D. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 4619-4624.
- [4]: P.A.P. Janantha, L.N.L. Perera, K.M.D.C. Jayathilaka, J.K.D.S. Jayanetti, D.P. Dissanayaka, W.P. Siripala, *Proc. Tech. Session*, 25 (2009) 70-76.
- [6]: J. Dong, H. Xu, F.J. Zhang, Ch. Chen, L. Liu, G.T. Wu, *Appl Catal A: Gen*, 470 (2014) 294-302.
- [7]: R.P. Wijesundera, L.K.A.D.D.S. Gunawardhana, W. Siripala, *Sol. Energ. Mat. Sol*, 157 (2016) 881-886.
- [8] : Q. Ma, J.P. Hofmann, A. Litke, E.J.M. Hensen, *Sol. Energ. Mat. Sol*, 141 (2015) 178-186.
- [9]: Zh. Zhang, P. Wang, *J. Mater. Chem*, 22 (2012) 2456-2464.
- [10]: D.S.C. Halin, I.A. Talib, A.R. Daud, M.A.A. Hamid, *Int. J. Photoenergy*, 2014 (2014) 1-6.
- [11] : as Processing Center, Qatar University, PO Box 2713, Doha, Qatar
- [12] : AIP Conference Proceedings 2056, 020006 (2018); <https://doi.org/10.1063/1.5084979>
- [13]: 2013 *Semicond. Sci. Technol.* 28 115005
(<http://iopscience.iop.org/0268-1242/28/11/115005>)
- [14] : *Department of Physics, Loyola College of Arts and Science, oilpatti, Mettala, Namakkal 636202, India*
- [15]: www.elsevier.com/locate/chnjc
- [16]: N. Soundaram, R. Chandramohan, S. Valanarasu, R. Thomas, A. Kathalingam, *J. Mater. Sci: Mater Electron*, 26 (7) (2015) 5030-5036.

Conclusion générale

La solution des problèmes énergétiques constitue un des enjeux technologiques majeurs du XXI^{ème} siècle, ce problème ne peut être résolu sauf en la maîtrise des énergies renouvelables, surtout l'énergie solaire photovoltaïque, l'exploitation de cette énergie est assurée fondamentalement par des cellules solaires qui sont de plus en plus synthétisées en utilisant de nouveaux matériaux en couches minces qui peuvent augmenter les performances des dispositifs photovoltaïques.

Donc, notre présente étude s'est articulée autour de cette problématique afin de tenter les dépôts des semi-conducteurs en couches minces d'oxyde de cuivre Cu_2O , ce matériau est considéré comme le matériau semi-conducteur le plus prometteur pour les applications photovoltaïques car il présente des propriétés fondamentales très intéressantes.

La technique d'électrodéposition est l'une des méthodes chimiques les plus utilisées dans l'élaboration des semi-conducteurs en couches minces en générale et la couche d'oxyde de cuivre en particulier.

Après avoir optimisé les paramètres de dépôts de couches Cu_2O par électrodéposition. Nous avons choisi d'élaborer ces couches sur des substrats en verre de dioxyde d'étain dopé Fluor (FTO) et en cuivre, dans un électrolyte contenant comme précurseur: le sulfate de cuivre (CuSO_4) de concentration 0.4 M, qui peut fournir l'oxygène et le cuivre, le citrate de sodium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$) aussi de concentration 0.3 M comme additif. Nous avons fixé aussi le pH et la température de notre bain électrolytique à $\text{pH}=10$ et 60°C . En plus, le potentiel et le temps de dépôts déterminés sont égaux à -0.6 V et 30 min, respectivement. Après l'élaboration, les couches minces obtenues seront traitées thermiquement à 100°C sous air pendant une 1H et puis caractérisées par: DRX, MEB, AFM, EDX et photo-courant pour atteindre les propriétés souhaitables.

