

ÉLABORATION DES COUCHES MINCES SEMI-CONDUCTRICES DE CuInSe_2 PAR ÉLECTRODÉPOSITION EN MILIEU CITRATE

E. SELMANE BEL HADJ HMIDA, M. DACHRAOUI.

*Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté des Sciences de Tunis
Département de Chimie - Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie*

(Soumis en avril 1998, accepté en octobre 1998)

RÉSUMÉ : La préparation des couches minces semi-conductrices de CuInSe_2 (CIS) a été réalisée par électrodéposition à différents potentiels imposés : -1,1V/ESM, -1,2 V/ESM, -1,3 V/ESM sur des substrats SnO_2 / Verre. Nous avons étudié l'effet des recuits à l'air et sélénisant sur les propriétés structurales et optiques de ces couches. La diffraction des rayons X a montré une meilleure cristallinité après traitement thermique. D'après l'analyse chimique des précurseurs métalliques In et Cu présents en phase solide après synthèse, il ressort un excès de Cuivre à -1,1 V/ESM et un excès d'Indium à -1,3 V/ESM. Ce n'est qu'à ce dernier potentiel que les couches acquièrent une proportion convenable de sélénium. L'étude des propriétés optiques de ce matériau nous a permis d'évaluer son E_g qui est de l'ordre de 0,95 eV.

Mots clés : Couches minces semi-conductrices ; Electrodeposition ; CuInSe_2 (CIS) ; Largeur de bande interdite E_g ; Milieu Citrate.

ABSTRACT : The preparation of semiconducting thin layers of CuInSe_2 , have been realized at different potentials : -1,1V/ESM, -1,2 V/ESM, -1,3 V/ESM, on SnO_2 / glass substrate covered with conductive and transparent tin oxide. We have investigated the annealing treatment effect at air and selenium atmospheres on the structural and optical proprieties of these layers. X-Ray diffraction has shown a better cristallinity after annealing. The chemical analysies of metallic precursors In and Cu, present in solid phase after synthesis, has shown an excess of Copper at -1,1 V/ESM and an excess of Indium at -1,3 V/ESM. It is only at the last potentiel that the layers acquire a convenient proportion of Selenium. The study of the optical properties of this material allowed us to determine its E_g which reaches 0,95 eV.

Key-words : Thin solid films ; Electrodeposition ; CuInSe_2 (CIS) ; Gap E_g ; Citrate solution.

INTRODUCTION

L'attention considérable qu'a connu l'utilisation des ternaires I-III-VI₂ de type chalcopyrite et des alliages, dérivés de ces ternaires, en tant que semi-conducteurs actifs dans le domaine de la conversion photovoltaïque s'est accrue récemment depuis les travaux de Schewchun et col [1] qui ont montré les possibilités d'application de ces matériaux dans ce domaine. Parmi ces ternaires, le composé CuInSe_2 présente un intérêt particulier du fait que sa largeur de bande interdite E_g , de l'ordre de 1 eV, est proche de l'optimum théorique pour la conversion de l'énergie solaire (1,5 eV) [2,3].

Dans ce travail, nous présentons les résultats relatifs aux procédés d'élaboration du CuInSe_2 (CIS) par électrodéposition à potentiel imposé, sur SnO_2 /Verre en milieu citrate. Cette méthode de fabrication est adoptée pour sa simplicité et son faible coût.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

1- Electrolytes et électrodes utilisées:

1-1 Conditions de synthèse :

- * Electrolyte support : acide citrique $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 1,8).
- * Electrode auxiliaire : Platine à grande surface.
- * Electrode de travail : SnO_2 préparé par spray /Verre.
- * Electrode de référence à sulfate mercureux (ESM) : $\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}$, K_2SO_4 (saturé).

La solution électrolytique utilisée contient [4]:

[Cu (II)] = $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (réactif de départ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

[In (III)] = $12 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (réactif de départ $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$)

[Se (IV)] = $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (réactif de départ SeO_2)

1-2- Choix du milieu

Le choix du réactif complexant de l'ion Cu^{2+} , qui est l'ion citrate doit répondre à plusieurs critères à savoir [4, 5]:

- * Le milieu doit être acide, milieu pour lequel la précipitation d'hydroxyde d'Indium n'a pas lieu.
- * Il doit avoir une action sélective, c'est à dire complexer le Cu (II) sans toutefois complexer In (III).
- * La taille de l'anion doit être suffisamment importante pour empêcher les problèmes d'incorporation partielle du complexant dans les dépôts.

La complexation du cuivre (II) demeure intéressante puisqu'en étant le plus noble des deux métaux, il doit participer aux premières étapes de formation du ternaire CIS; en plus la vitesse de diffusion d'un ion complexé de la solution vers l'électrode est plus faible, avec une réaction de dissociation chimique en surface ralentissant le processus global.

L'agent complexant jouerait le rôle de réservoir d'ions cuivriques, propice à une bonne cristallisation du matériau.

Les conditions choisies, à savoir pH de la solution de 1,8 ; permet de complexer le cuivre (II) et d'avoir l'Indium (III) entièrement soluble sous forme ionique, ce dernier n'est complexé que pour un pH > 2.

2- Procédures de synthèse et de caractérisations des couches.

L'électrodéposition est précédée d'un dégazage d'une heure à l'azote U . Le potentiel imposé lors de l'électrodéposition de nos couches est dans la gamme : -1,3 V/ESM à -1,1 V/ESM.

Les substrats utilisés comme électrodes indicatrices sont des couches minces de SnO₂:F (SnO₂ dopé au Fluor) vu qu'elles présentent une très bonne conduction électrique tout en étant la plus transparente possible dans le spectre visible, avec une résistance carré de l'ordre de 10 Ω. Ces couches sont préparées par la technique de pulvérisation réactive chimique, qui consiste à pulvériser tous les précurseurs susceptibles de réagir sur un substrat chaud pour donner le composé désiré.

La plaque chauffante est un bloc de fonte grise de dimensions 10 mm * 120 mm * 20 mm, l'intérieur du bloc chauffant est constitué de 5 résistances cylindriques blindés (marque Vulcanic) La régulation thermique est assurée par un régulateur (type Prolabo).

La réalisation des dépôts à différents potentiels imposés est faite à l'aide d'un potentiostat EGG Instruments (model 362) et d'un intégrateur (type IG5 N). La lecture de l'intensité de courant permet d'obtenir le nombre de coulombs fixé pour obtenir une épaisseur de l'ordre de 2 μm.

Les échantillons ont subi soit un traitement thermique à l'air pendant 1 heure (température du substrat : Ts = 350 °C), soit une sélénisation sous vide (à différentes températures du substrat et du Sélénium) dans un four à deux températures utilisant une pompe à vide (pompe Edwards PR 10 S) qui permet d'obtenir préalablement un vide de l'ordre de 10⁻⁴ torr. Les thermocouples sont reliés à une table traçante pour donner aussi bien les températures de l'échantillon que celle du Sélénium au cours du temps.

Le Cuivre et l'Indium dans les couches obtenues sont analysées à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique Perkin Elmer (model 3100) liés à un micro-ordinateur IBM PS 2/30. Le Sélénium a été analysé en présence d'iodure de potassium par potentiométrie à courant imposé et faible avec deux électrodes identiques de platine. Ce dosage du Se est réalisé à l'aide d'un potentiographe Metrohm (model E 536) et d'un dosimat automatique Metrohm (E 535) lié à un pHmètre-Ionomètre Taccussel (model ISIS 20 000).

La détermination de la cristallinité des dépôts a été faite par diffraction des rayons X, en utilisant un diffractomètre à source de cuivre dont la raie Kα a une longueur d'onde λ égale à 1,5418 Å. La tension accélératrice est de 40 KV et le courant est de 20 mA.

Des observations de surface ont été réalisées en utilisant un microscope optique (type : Olympus BH2 - UMA).

D'autre part nous avons effectué des mesures de réflexion et de transmission optiques en utilisant un spectrophotomètre équipé d'une sphère intégratrice. ces mesures ont été effectuées en incidence normale, à température ambiante dans la gamme du visible et du proche infrarouge (0,4 μm à 1,5 μm). Dans le cas de la transmission, la référence est le substrat SnO₂/Verre; et en ce qui concerne la réflexion nous avons pris plutôt le sulfate de baryum BaSO₄ qui réfléchit la lumière à 100%. Les mesures d'épaisseurs des couches électrodéposées ont été faites à l'aide d'un Talystep (Taylor. Hobson).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

1-Courbes intensité - potentiel

En milieu citrate les courbes $i = f(E)$ sont tracées par voltamétrie cyclique tel que le rapport $[Se(IV)] / [Cu(II)] = 1,66$.

Cu(II) en solution

Nous observons lors du balayage aller, la réduction du cuivre (II) avec un potentiel de pic situé vers $-0,65$ et $-0,7$ V/ESM (Figure 1a). Au balayage retour, le cuivre déposé sur l'électrode est réoxydé.

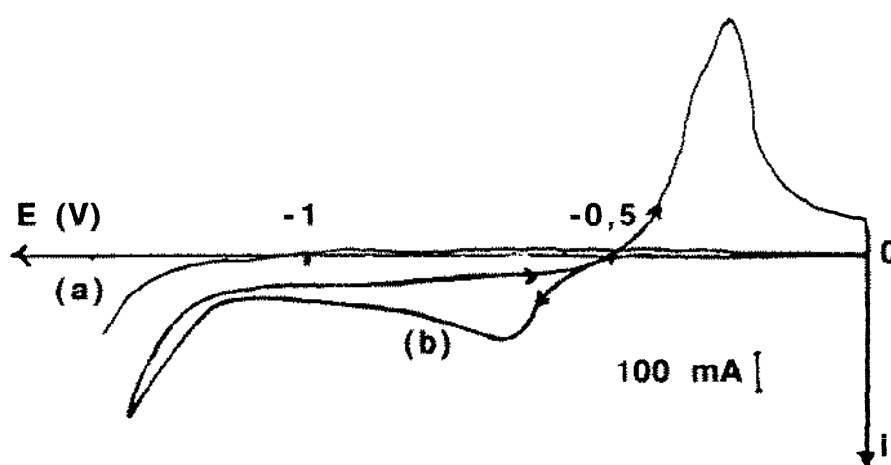


Figure 1a : Voltamétrie cyclique de l'électrolyte support (a) ; du cuivre (II) $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (b) sur électrode de SnO_2 / Verre, vitesse de balayage = 20 mV/s .

Sélénium (IV) en solution

La courbe intensité-potentiel présente, lors du balayage aller, une vague de réduction à un potentiel négatif voisin de $-0,9$ V/ESM (Figure 1b). On remarque au balayage retour une vague qui peut être dû à l'adsorption de sélénium sur SnO_2 selon la réaction :



Indium (III) en solution

Pour l'indium (III) et lors du balayage aller, on remarque une seule vague de réduction avec un potentiel de pic situé vers $-1,2$ V / ESM près du potentiel de réduction du solvant (Figure 1c).

Réduction du système complet: (Cu(II), In(III) et Se(IV) en solution)

Le voltamogramme montre l'existence de trois pics de réduction correspondant respectivement dans ce cas à $-1,2$ V/ESM, $-0,75$ V/ESM et $-0,4$ V/ESM (Figure 1d). On assiste alors à un décalage de

ces deux derniers potentiels vers des valeurs plus positives par rapport aux potentiels de réduction du Cu (II) ou du Se (IV) seuls en solution. On peut penser à un codépôt d'In en présence de Cu et de Se qui semble être dû à la formation de composés définis tels que les binaires In - Se et Cu - Se ou le ternaire Cu - In - Se [5].

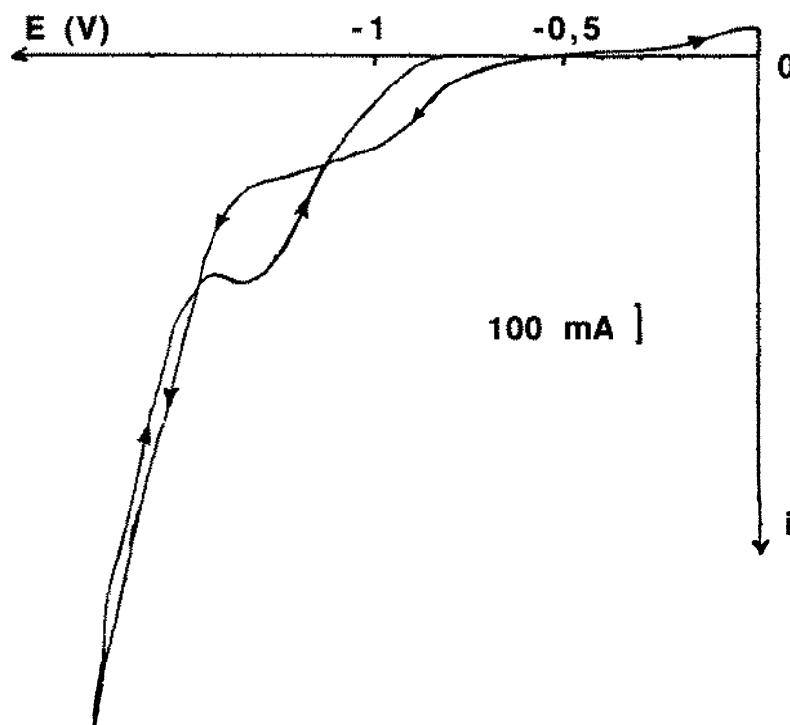


Figure 1b : Voltamétrie cyclique du Sélénium (IV) $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ sur électrode de $\text{SnO}_2/\text{Verre}$, vitesse de balayage = 20 mV/s.

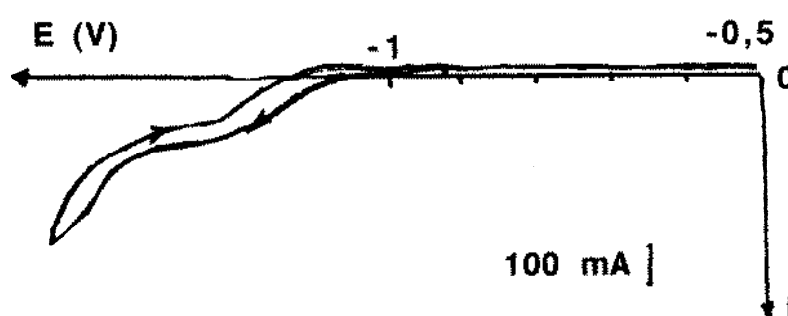


Figure 1c : Voltamétrie cyclique de l'Indium (III) $12 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, sur électrode de $\text{SnO}_2/\text{Verre}$, vitesse de balayage = 20 mV/s.

Après ces résultats et pour avoir le ternaire CIS, il fallait pour ce milieu imposer un potentiel de dépôt compris entre - 1,1 et - 1,3 V / ESM . Cet intervalle de potentiels est faible par rapport à celui proposé par Thouin [5] qui se situe entre - 0,5 et - 1,0 V/ESM.

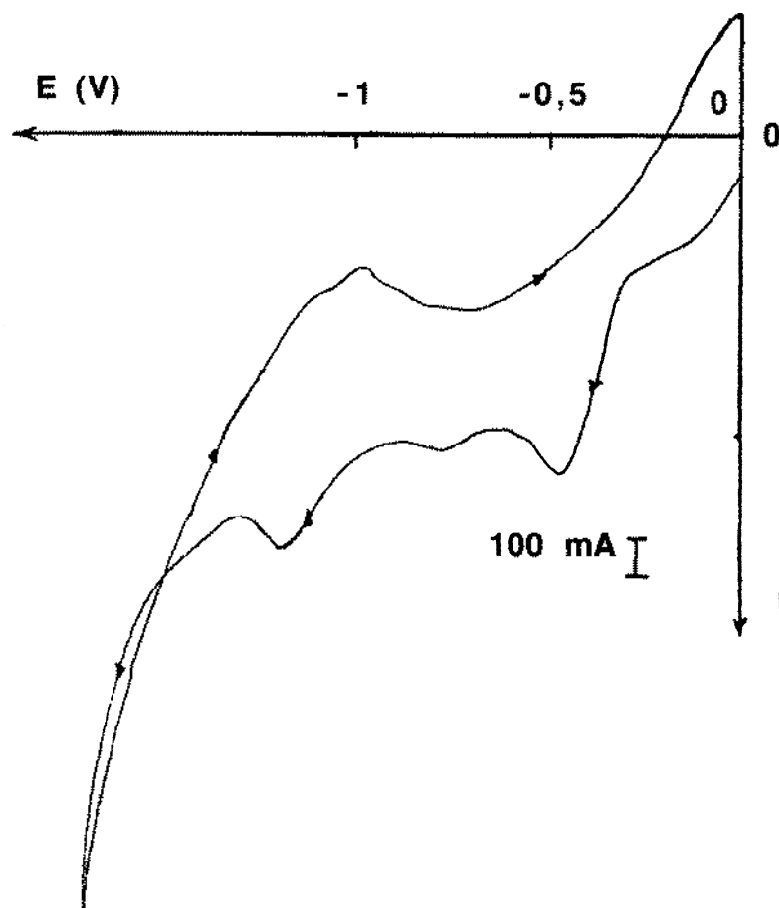


Figure 1d : Voltamétrie cyclique du système Cu - In - Se sur électrode de SnO_2 ; $[\text{Cu(II)}] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{In(III)}] = 12 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Se(IV)}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

2 -Composition des couches obtenues

Les résultats des analyses, par absorption atomique, de quelques couches électrodéposées à différents potentiels nous ont permis de déterminer les rapports (In)/(Cu) ainsi que les pourcentages de Cu, In et Se en phase solide (Tableau 1).

$E_{\text{imp/ESM}}$	$e(\mu\text{m})$	(In)/(Cu)	% Cu	% In	% Se	Se/(Cu+In)
-1,1	1,8	0,73	33,0	24,0	42,0	0,73
-1,2	2,0	1,06	25,4	26,9	47,6	0,91
-1,3	2,0	1,19	22,3	26,8	50,9	1,03

Tableau 1 : Composition des couches préparées à différents potentiels imposés en milieu citrate (pH = 1,8). Quantité d'électricité $Q = 10$ coulombs ; $r = [\text{Se(IV)}]/[\text{Cu(II)}] = 1,66$.

Nous remarquons d'après le tableau 1 que les couches préparées à -1,1 V/ESM (avant recuit à l'air) sont riches en Cuivre et pauvres en Sélénium. Ce n'est qu'à partir de -1,2 V/ESM que les couches deviennent riches en Indium et à -1,3V/ESM, acquièrent les proportions convenables

en Sélénium 50,9%. Ainsi, d'après les figures 2a et 2b, les rapport (In)/(Cu) et Se/(Cu+In) augmentent lorsque le potentiel imposé passe de -1,1 à -1,3 V/ESM.

Les tableaux 2 et 3 représentent la composition des couches préparées à -1,1 et -1,2 V/ESM avant et après recuit. Nous constatons que les rapports (In)/(Cu) ne semble pas être influencé par le traitement thermique à l'air à 350 °C pendant une heure, tandis que la composition en sélénium semble avoir légèrement diminuée.

	(In)/(Cu)	% Cu	% In	% Se	Se/(Cu+In)
Avant recuit	0,73	33,00	24,00	42,00	0,73
Après recuit	0,77	32,99	25,31	41,70	0,73

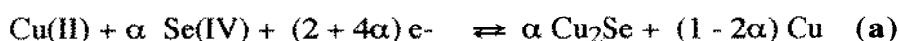
Tableau 2 : Composition des couches préparées à -1,1 V/ESM en milieu citrate (pH = 1,8) avant et après recuit à l'air à 350 °C pendant une heure. $r = [Se(IV)]/[Cu(II)] = 1,66$.

	(In)/(Cu)	% Cu	% In	% Se	Se/(Cu+In)
Avant recuit	1,06	25,40	26,90	47,60	0,91
Après recuit	1,10	25,46	28,01	46,50	0,86

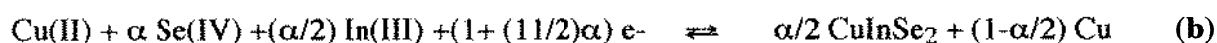
Tableau 3 : Composition des couches préparées à -1,2 V/ESM en milieu citrate (pH = 1,8) avant et après recuit à l'air pendant une heure. $r = [Se(IV)]/[Cu(II)] = 1,66$.

Vedel et col [6,7] ont pu démontrer que les réactions électrochimiques mises en jeu pour la formation du ternaire CIS, sont toutes limitées par la diffusion des espèces vers l'électrode, ce qui fait que la composition des couches obtenues dépend de deux paramètres qui sont le potentiel de dépôt et la nature de la solution électrolytique donc du flux (ϕ) des précurseurs dissous dans la solution ($\alpha = \phi_{Se}/\phi_{Cu}$; $\beta = \phi_{In}/\phi_{Cu}$). Tenant compte des mesures expérimentales; justifiées par considération de déplacement d'équilibre, ils ont pu prévoir les réactions mises en jeu quand il y a limitation ou non de l'Indium (III) [8].

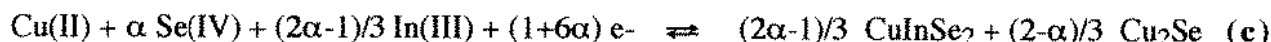
Nous pouvons dire qu'il y a eu trois étapes qui contribuent à la formation du ternaire $CuInSe_2$ (Figure 1d), la première correspond à la réduction du Cuivre(II), la deuxième à un codépôt de Cu_2Se et de Cu selon :



La troisième étape est attribuée à un codépôt d'Indium en présence de Cuivre et de Sélénium , ce qui donne pour les couches préparées à -1,1 V/ESM, un excès de cuivre sous forme de Cu ou de Cu_2Se selon la réaction :



ou



Pour les couches préparées à -1,2 et -1,3 V/ESM on a plutôt un excès d'Indium sous forme de In_2Se_3 selon la réaction :

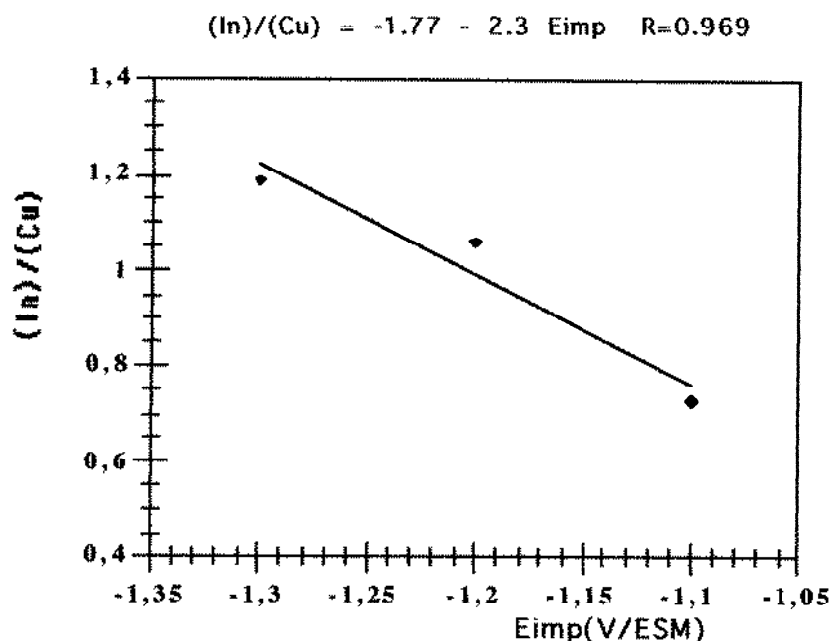
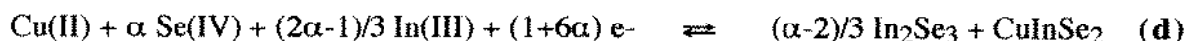


Figure 2a: Variation de $(\text{In})/(\text{Cu})$ en fonction de $E_{\text{imp}}/\text{V/ESM}$ avant recuit à l'air à 350 °C pendant une heure.

3- Caractérisation structurale des couches électrodéposées en milieu citrate:

La figure 3a représente un diagramme de rayons X des couches CIS préparées à -1,3 V/ESM juste après synthèse (avant recuit). Nous remarquons que la couche est mal cristallisée avec une apparition de phases secondaires (In_2Se_3) dues à la présence d'un excès d'Indium.

Sur les figures 3b et 3c sont représentées les diagrammes de diffraction de rayons X après recuit à l'air des couches minces du CuInSe_2 électrodéposées à -1,1 V/ESM et -1,3 V/ESM, ayant une épaisseur chacune de l'ordre de 2 μm .

Ces diagrammes montrent que ces couches cristallisent suivant la structure chalcopyrite caractérisée par les trois orientations principales (204), (112) et (116). Par ailleurs nous remarquons la présence d'autres phases secondaires telles que le Cu_2Se , In_2Se_3 , Le recuit à l'air à 350 °C pendant 1 heure, des couches obtenues aux potentiels imposés -1,3 V/ESM, et -1,1 V/ESM montre une amélioration de la cristallinité (la largeur des pics est réduite).

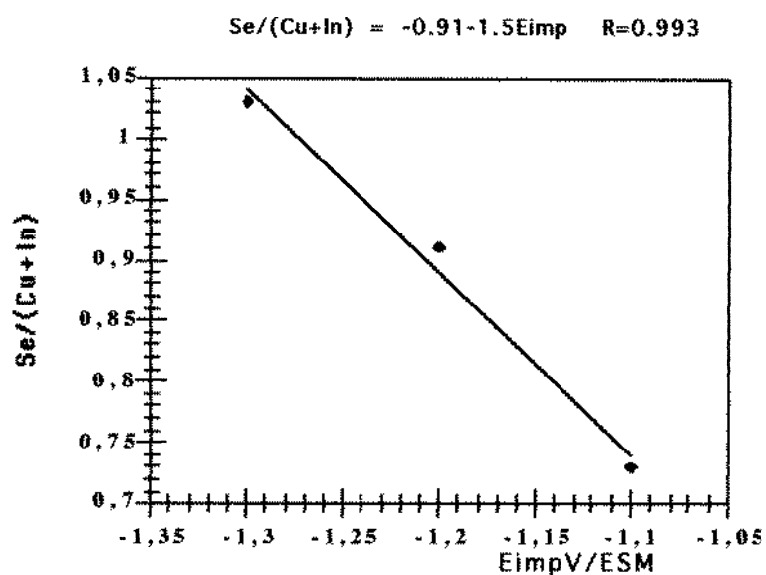


Figure 2b: Variation de $Se/(Cu+In)$ en fonction de E_{imp} avant recuit à l'air à 350 °C pendant une heure.

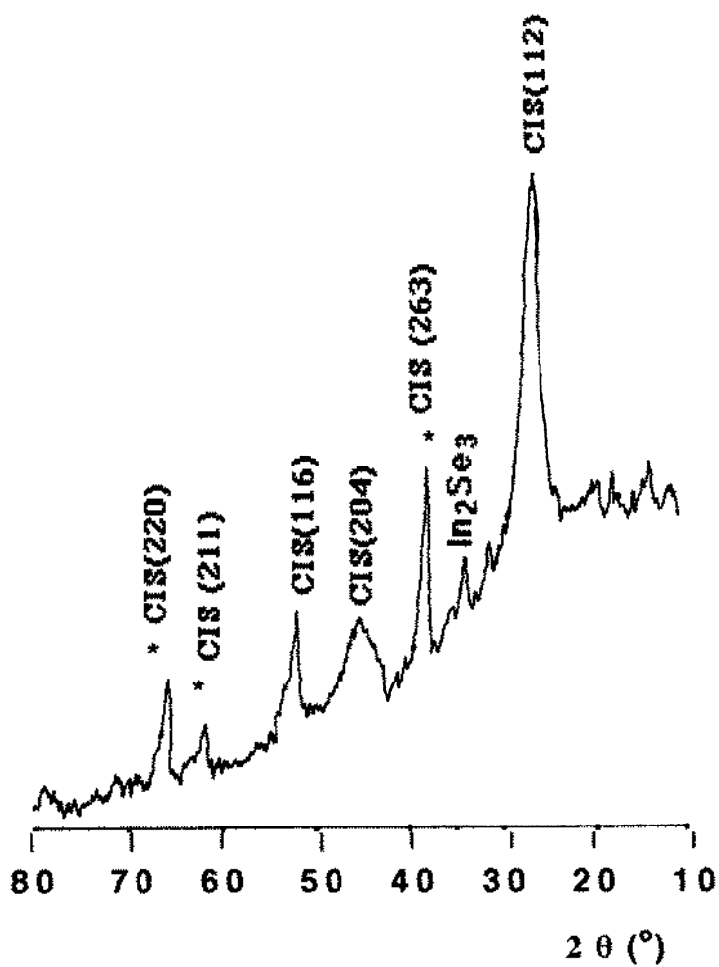


Figure 3a : Diagramme de diffraction de rayons X d'une couche de $CuInSe_2$ électrodéposée sur SnO_2 /Verre à -1,3 V/ESM avant recuit. . * pics relatifs à SnO_2

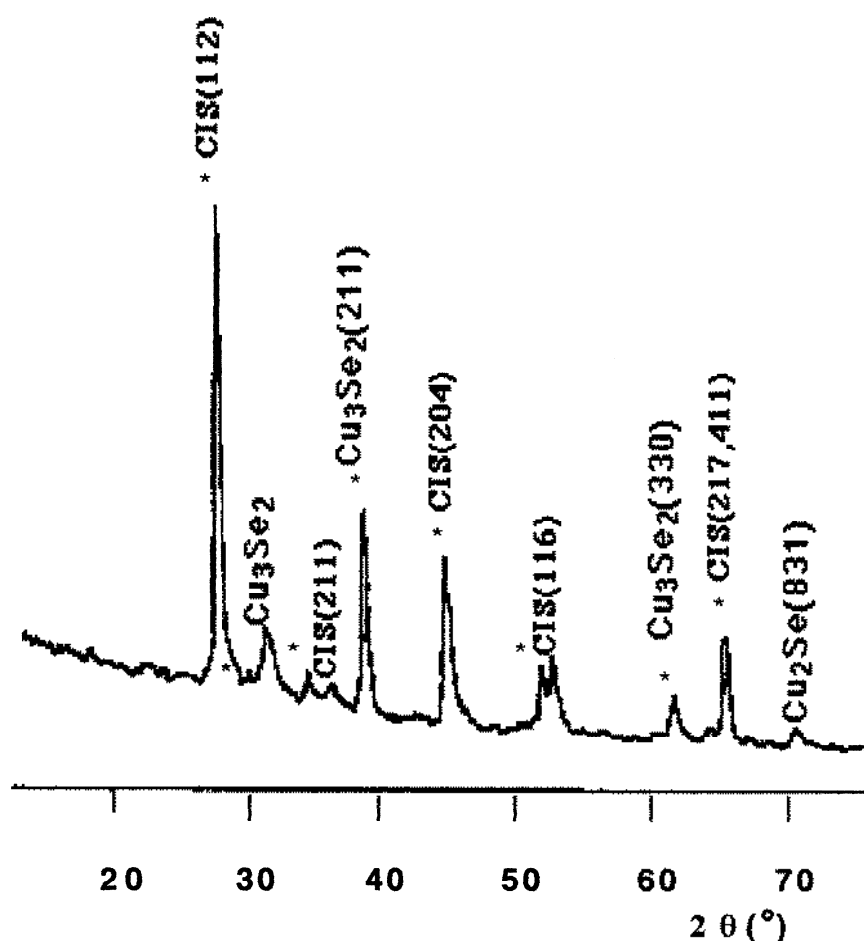


Figure 3b: Diagramme de diffraction de rayons X d'une couche de CuInSe_2 électrodéposée sur $\text{SnO}_2/\text{Verre}$ après recuit à l'air à 350°C pendant une heure ($E_{\text{imp}} = -1,1 \text{ V/ESM}$). * pics relatifs à SnO_2 .

Nous avons calculé le degré d'orientation des différentes raies (hkl) en comparant leur intensité à celle de la raie (204), qui présente une probabilité maximale d'apparition à l'état désordonné (diagramme de poudre : fiche ASTM). Quel que soit le potentiel imposé, l'orientation (112) des cristallites, correspondante au plan parallèle au substrat, est préférentielle (Tableau 3). Son degré d'orientation est meilleur pour $E_{\text{imp}} = -1,3 \text{ V/ESM}$. A ce potentiel, les degrés d'orientation (112) et du pic (116) par rapport à la raie 204 sont d'autant moins important et passent après recuit respectivement de 4,22 à 1,62 et de 1,28 à 0,55 (Tableau 3 et 4).

$E_{\text{imp}} \text{ (V)}$	- 1,3	- 1,2	- 1,1	Résultat ASTM
Degrès d'orientation				
I_{112} / I_{204}	1,62	2,54	2,83	0,70
I_{116} / I_{204}	0,55	0,54	0,48	0,85

Tableau 3: Degrés d'orientation (112) et (116) du CuInSe_2 électrodéposé après recuit à l'air à 350°C pendant une heure en fonction de E_{imp} .

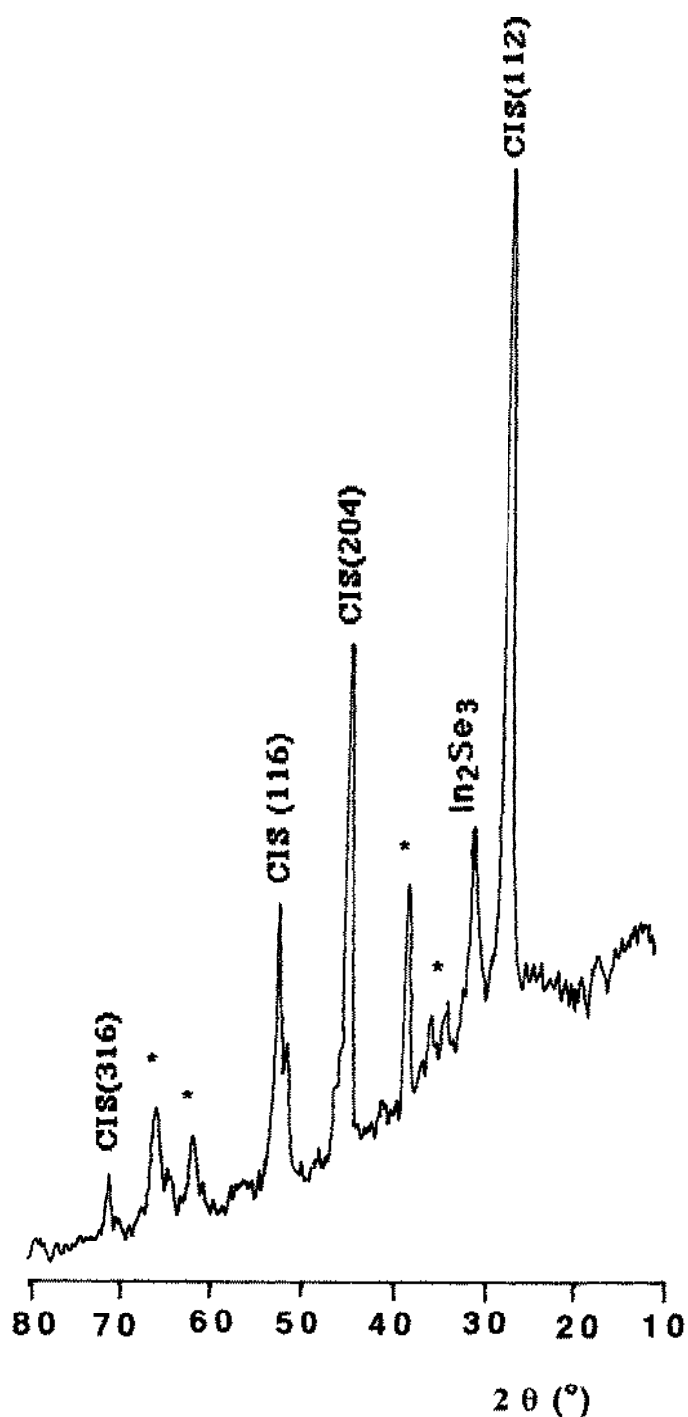


Figure 3c: Diagramme de diffraction de rayons X d'une couche de CuInSe_2 électrodéposée sur $\text{SnO}_2/\text{Verre}$ après recuit à l'air à 350°C pendant une heure ($E_{\text{imp}} = -1,3 \text{ V/ESM}$) . * pics relatifs à SnO_2 .

Notons que lorsque le recuit est sélénisant à 400°C , les phases de CIS sont mieux définies et les phases secondaires disparaissent (figures 3d).

Il faut noter aussi que le degré d'orientation de la raie (112) par rapport à la raie (204) augmente lorsque la température du Sélénium augmente (Tableau 5). Le sélénium peut être mieux engagé dans le site chalcopyrite, il aurait fallu élever encore la température de recuit de l'échantillon pour favoriser la formation de la seule phase CuInSe_2 pour obtenir les mêmes résultats que ceux obtenus

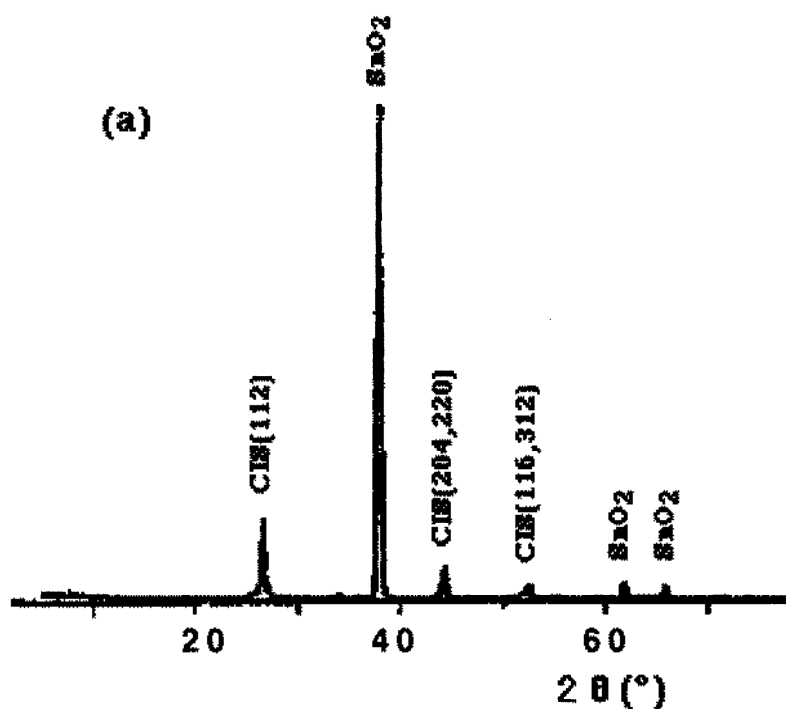
par Hill et col [9], qui ont préparé le CIS par la technique SEL (Stacked Elemental Layer) et qui ont montré que pour des températures comprises entre 250 et 400°C les phases Cu_2Se et In_2Se_3 sont présentes et qu'au delà de 400°C ces phases forment le CuInSe_2 seul (figure 3d).

Degrès d'orientation		I_{112} / I_{204}	I_{116} / I_{204}
Résultat ASTM		0,70	0,85
Expérience	Avant recuit	4,22	1,28
	Après recuit	1,62	0,55

Tableau 4 : Degrès d'orientation (112) et (116) avant et après recuit à 350 °C à l'air pendant une heure d'une couche de CuInSe_2 électrodéposée sur SnO_2 : F / Verre (Eimp = - 1,3 V/ESM).

Degré d'orientation (112) et (116)	Echantillon (a)	Echantillon (b)
I_{112} / I_{204}	2,4	3,25
I_{116} / I_{204}	0,56	0,53

Tableau 5: Degré d'orientation de (112) et (116) pour une couche de CuInSe_2 électrodéposée sur SnO_2 /Verre à -1.3 V/ESM après recuit sélénisant (a) Recuit à 400 °C (Se à 300 °C); (b) Recuit à 400 °C (Se à 340 °C).



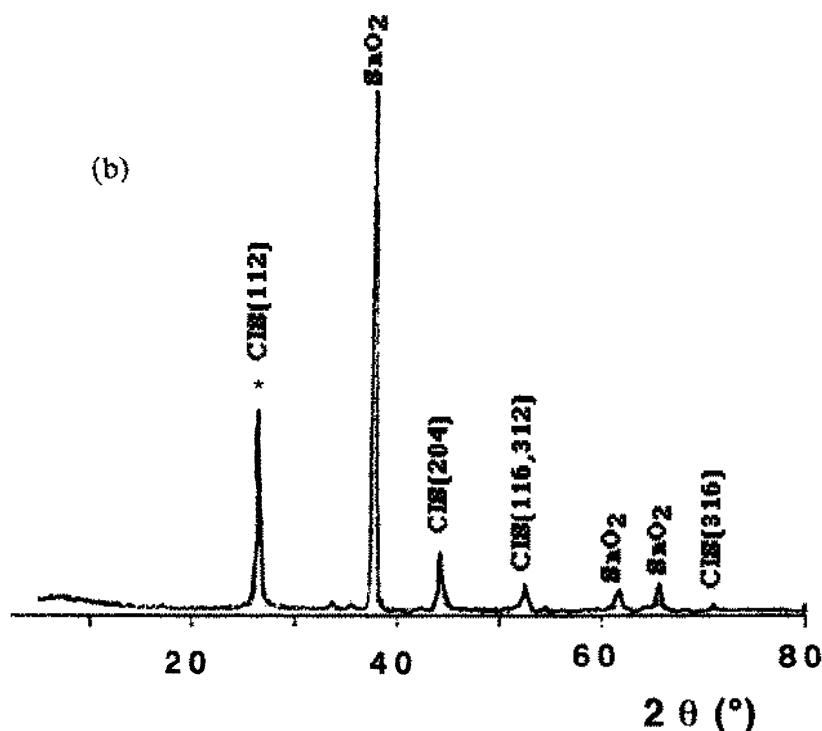


Fig.3d : Diagramme de diffraction de rayons X du CIS électrodéposé à - 1,3 V / ESM. sur SnO₂ / Verre après recuit à 400 °C: (a) T°Se = 300°C; (b) T°Se = 340°C

4-*Caractérisations optiques*

a) Introduction : L'une des caractéristiques importantes des matériaux semi-conducteurs est leur coefficient d'absorption et particulièrement la variation de celui-ci avec l'énergie lumineuse. Il est clairement établi que le CuInSe₂ est un semi-conducteur à transition directe, l'absorption suit donc la relation [5,10]:

$$\alpha (hv) = A (hv - E_g)^{1/2} \quad (A = \text{constante})$$

L'intersection de la courbe $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ avec l'axe des énergies conduit à la largeur de la bande interdite E_g .

Le coefficient d'absorption du semi-conducteur est calculé à partir des mesures de transmission T et de réflexion R en employant la relation [10]:

$$e^{-\alpha t} = \frac{[((1/T)^2 (1-R)^4 + 4R^2)^{1/2} - (1/T)(1-R)^2]}{2R^2}$$

Quelle que soit la méthode de la préparation des dépôts les variations des valeurs du E_g sont importantes, elles semblent être influencées par la composition des films CIS et plus précisément par le rapport (Cu) / (In) en phase solide [11]. Dans leurs ensembles elles s'avèrent être comprises entre 0,98 et 1,04 eV [2,3] et entre 1,17 et 1,22 eV [2,12] selon le milieu et la méthode d'élaboration de ce matériau.

La valeur du gap trouvée par Thouin [5] est 1,04 eV ; tandis qu'elle est de l'ordre de 1 eV pour Massaccesi [13] pour des couches préparées en milieu sulfate et ce après un traitement thermique à des températures supérieures à 350 °C.

b) Résultats :

Parallèlement à l'étude cristallographique, nous avons étudié les propriétés optiques des couches de CuInSe_2 électrodéposées en suivant le potentiel imposé et le milieu.

Tous les échantillons, avant et après élimination de la contribution due au substrat (SnO_2 déposé sur le verre) présentent une faible transmission ne dépassant pas les 10 % dans le domaine proche infrarouge (0,9 μm - 1,6 μm).

Donc après synthèse, les mesures ne montrent aucun front d'absorption. Par ailleurs l'influence d'un recuit sélénisant se traduit par une augmentation de la transmission jusqu'à 30% avec un front d'absorption plus net (Figure 4a et 4b) résultat conforme à celui trouvé par Thouin [5] correspondant à l'étude de la variation de la transmission en fonction de $(\text{In})/(\text{Cu})$ en phase solide.

L'élévation de la température en milieu sélénisant (figures 4a et 4b), au cours du recuit n'a apparemment pas d'influence sur la transmission pour les substrats préparés en milieu citrate à -1,3V/ESM, mais en revanche donne un front d'absorption plus abrupt, ceci est probablement dû au fait qu'une élévation de la température engage le sélénium dans le site chalcopyrite. Généralement le CIS est un semi-conducteur à gap direct $E_g=1,04$ eV (pour un rapport $(\text{Cu})/(\text{In})=1$)[6].

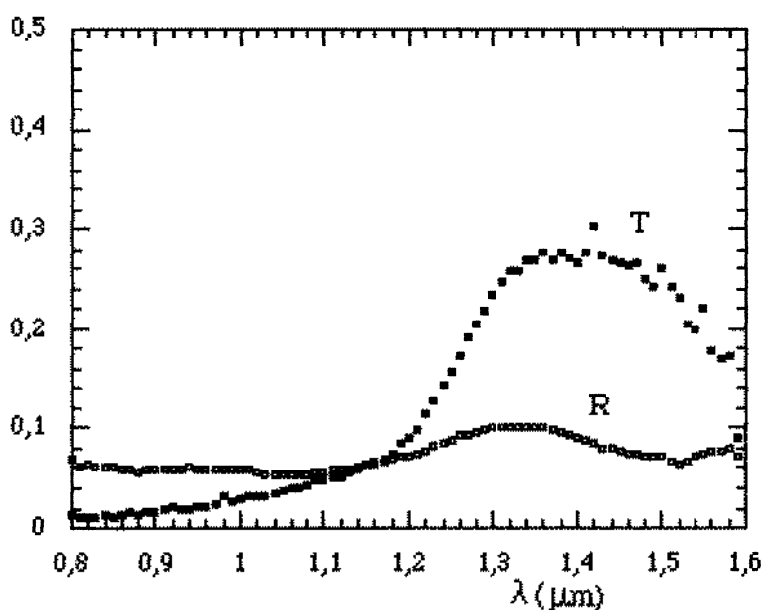


Figure 4a : Spectre de transmission (T) et de réflexion (R) optiques du CuInSe_2 électrodéposé à

$E_{\text{imp}} = -1,3\text{V/ESM}$ sur $\text{SnO}_2\text{:F/Verre}$ après recuit sélénisant ($T^{\circ}\text{Sub} = 400^{\circ}\text{C}$, $T^{\circ}\text{Se} = 300^{\circ}\text{C}$).

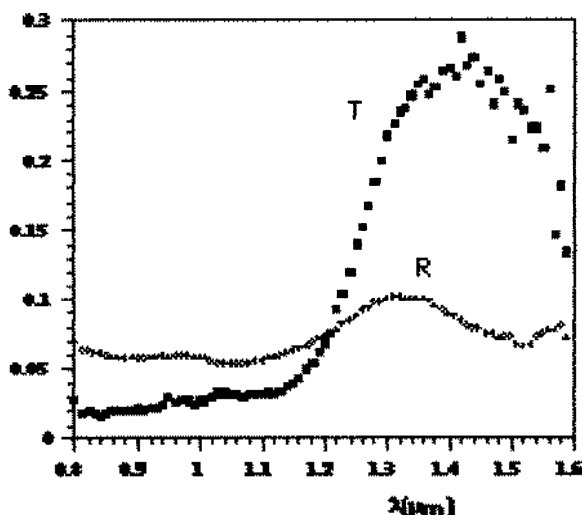


Figure 4b : Spectre de transmission et de réflexion optiques du CuInSe₂ électrodéposé à E_{imp} = -1,3 V/ESM sur SnO₂:F/Verre après recuit sélénisant (T° Sub = 400°C, T°Se = 340°C).

La représentation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du rayonnement incident $h\nu$ (Figure 4c), nous a permis de déterminer la valeur du gap du matériau étudié. Selon le traitement thermique (tableau 5), les valeurs de E_g de CuInSe₂ à -1,3 V/ESM varient entre 0,95 et 0,96 eV.

E _{imp} V/ESM	Recuit sélénisant T° substrat-T°Se	E _g (eV)
-1,3	400-300	0,95
-1,3	400-340	0,96

Tableau - 5: Energie E_g des échantillons de CIS préparés à -1,3 V/ESM.

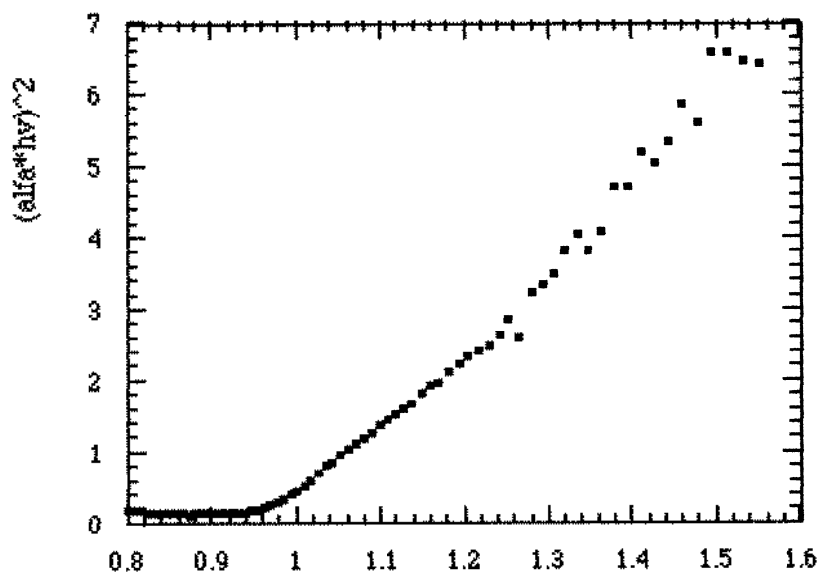


figure 4c: Détermination de l'énergie du gap du CIS électrodéposé sur SnO₂/Verre, à E_{imp}= -1,3 V/ESM.

CONCLUSION

Ce travail a démontré la possibilité offerte pour la préparation des couches minces semi-conductrices de CuInSe_2 par électrodéposition à potentiel imposé en milieu acide et complexant: le milieu citrate.

Les tracés des courbes intensité-potentiel nous ont permis de définir le cadre général des conditions de dépôt et notamment l'intervalle de potentiel qu'il faudrait appliquer à l'électrode de travail (SnO_2 : F/ verre) préparés dans notre laboratoire.

L'étude des propriétés structurales et optiques de ces couches minces semi-conductrices nous ont permis de constater que les dépôts après synthèse, quelle que soit la valeur du potentiel imposé nécessitent au préalable un recuit qui leur confère toutes les propriétés requises à un semi-conducteur.

D'après l'analyse chimique des précurseurs métalliques In et Cu présents en phase solide après synthèse, il ressort un excès de Cuivre à -1,1 V/ESM et un excès d'Indium à -1,3V/ESM; ce n'est qu'à ce potentiel que les couches acquièrent une proportion convenable de sélénium.

L'étude des propriétés optiques de ce matériau nous a permis d'évaluer son E_g qui est de l'ordre de 0,95 eV.

La réalisation de photopiles solaires à base de CdS (type n) peut donner avec l'absorbeur de lumière que nous avons préparés, le CuInSe_2 (type p), des rendements de conversion photovoltaïques encourageants.

L'état actuel de notre recherche est la réalisation de ce type de cellules solaires et surtout l'influence du milieu électrolytique régissant les conditions de l'électrodéposition sur la qualité des couches minces semi-conductrices de CuInSe_2 .

REMERCIEMENTS

Nous remercions Messieurs J. VEDEL et P. COWACHE du Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique associé au CNRS, URA 216 à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, pour l'aide qu'ils nous ont apportée dans la réalisation des caractérisations structurales et optiques relatives à ce travail.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Schewchun, J. J. Loferski, A.Wold, R. Arnott, E.A. Demeo, R. Beaulieu, C.C. WU, and H. L. Huang, II. Proc. 11th IEEE Photov. Spec. (Conf. Scottsdale, AZ), May 1975, 6-8-, 480.
- [2] J.R. Tuttle, D. Albin, R.J. Matson et R. Noufi., J. Appl. Phys., 1986, 19, 127 - 136.
- [3] D. Haneman, S.N. Sahu et R.D.L. Kristensen, Thin solid Films, 1988, 163, 167 - 174.
- [4] F. Garcia, DEA de Chimie Analytique, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 1989.
- [5] L. Thouin, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 1994.

- [6] J.Vedel, L. Thouin, and D. Lincot, *J. Electrochem.Soc*, **1996**, Vol 143,7, 2173-2180.
- [7] L.Thouin, S. Massaccesi, S. Sanchez, and J.Vedel, *Electroana.Chem*, **1994**, 81, 374 .
- [8] L. Thouin and J. Vedel., *J.Electrochem.Soc*, 9 Septembre **1995**, Vol. 142 .
- [9] F.O. Adurodija, M.J. Carter, R. Hill., Newcastle Photovoltaics Applications Centre, University of Northumbria, Newcastle upon Tyne, UK. Received 27 July **1994**.
- [10] J.I. Pankove, " Optical processus in semiconductors " Dover Publications , New-York, **1975**.
- [11] M. Varela, E. Bertram, M. Manchon, J.Esteve., *J. Phys. D : Appl. Phys* , **1989**, 66 , 4408.
- [12] H.S. Soliman , M.M El Nahas, O. Jamjoum and K.A. Mady, *J. of Materials Science*,**1988**, 23 , 4071-4075.
- [13] S. Massaccesi , Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI , **1994**.