

Titre: Élaboration et caractérisation de couches minces de CuInS₂
Title: déposées par la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique à base de transducteur

Auteur: Eric Nguwuo Petuenju
Author:

Date: 2015

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Nguwuo Petuenju, E. (2015). Élaboration et caractérisation de couches minces de CuInS₂ déposées par la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique à base de transducteur [Ph.D. thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/1782/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/1782/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Oumarou Savadogo
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE COUCHES MINCES DE CuInS_2
DÉPOSÉES PAR LA PYROLYSE PAR PULVÉRISATION ULTRASONIQUE À
BASE DE TRANSDUCTEUR

ERIC NGUWUO PETUENJU

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

AVRIL 2015

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE COUCHES MINCES DE CuInS_2 DÉPOSÉES
PAR LA PYROLYSE PAR PULVÉRISATION ULTRASONIQUE À BASE DE
TRANSDUCTEUR

présentée par : NGUWUO PETUENJU Eric

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. BOUKHILI Rachid, Doctorat, président

M. SAVADOGO Oumarou, D. d'état, membre et directeur de recherche

M. MASUT Remo A., Ph. D., membre

M. GUAY Daniel, Ph. D., membre

DÉDICACE

À mon épouse Laurentine, mes enfants Laurick, Erlau et Eryne, mon frère Sylvain, ma sœur Corinne, feu ma mère Louise, mon père Daniel et tous les membres de ma famille, chrétienne et au sens africain du terme.

REMERCIEMENTS

Je rends grâce à la Sainte Trinité. Je la loue de tout mon être.

L'expression de ma gratitude va à l'endroit du Haut-Commissariat du Cameroun au Canada et des membres du jury pour leur présence, le temps et l'attention accordés à ma thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de recherche, le professeur Oumarou Savadogo, pour son support moral, technique et financier, pour le professionnalisme dont il a fait preuve dans sa direction ainsi que pour la confiance qu'il a bien voulu me témoigner en m'acceptant comme étudiant en doctorat et en m'accordant une attention particulière et une partie importante de son temps.

Ma gratitude s'exprime à l'endroit des membres de la section matériaux (Elise Campeau, Eric Duchesne, Carole Massicotte, Jean-Philippe Masse, Philippe Plamondon, Robert Delisle et Stéphane Levesque), ainsi qu'aux amis et collègues (Ali Seifi, Majid Talebi, Kentaro Oishi, Bintou Ouedraogo, Maryam Haddad, Lina Kafrouni, Isabelle Fotsing et Sandra Dorea), membres du laboratoire LaNoMat, pour leur soutien technique et moral, leur aide académique et leur sollicitude à mon égard.

J'ai une pensée spéciale pour feu Mr Stéphane Barral, et sa famille, pour leur amitié, leur compréhension, leur confiance, leur patience et leur support tant moral que financier.

L'expression de ma reconnaissance et de mon amour vont à l'endroit des membres de ma famille et de ma belle-famille tant pour leur soutien moral que pour leurs encouragements et plus particulièrement à mon père Mr Daniel Potouonjou Taponzie et à mon épouse Laurentine Mefire Mouchingam pour leur soutien indéfectible.

Je remercie mes enfants Laurick, Erlau et Eryne qui me procurent joie et bonheur chaque jour.

Je remercie mes amis Christian Sielinou et Valéry Njipnang pour le fait qu'ils cheminent continuellement avec moi.

Je remercie les autorités administratives de l'Université de Douala et de la Faculté de Génie Industriel, au Cameroun, de m'avoir autorisé à poursuivre mes études doctorales.

J'aimerais préciser que c'est grâce aux concours de toutes ces personnes que j'ai pu mener à terme mes études en Génie Métallurgique pour obtenir le grade de Ph.D.

RÉSUMÉ

L'étude présentée dans cette thèse fait partie des travaux du Laboratoire de nouveaux matériaux pour l'énergie et l'électrochimie (**LaNoMat**) dans la recherche de nouvelles techniques d'élaboration de nouveaux matériaux pour application solaire photovoltaïque. Ceci a pour objectif de contribuer au développement de l'exploitation de l'énergie solaire en énergie électrique par le maximum de la population à travers le monde.

Ce travail porte sur la détermination des paramètres de dépôt de couches minces de CuInS_2 par la méthode de pyrolyse par pulvérisation ultrasonique pour des applications en technologie des cellules solaires photovoltaïques 3D. La structure de la bande interdite du CuInS_2 , matériau semi-conducteur à gap direct de valeur égale à 1.55 eV, en fait un excellent candidat dans le rôle d'absorbeur dans la technologie des couches minces pour applications solaires photovoltaïques.

La technologie solaire photovoltaïque 3D nécessite la réalisation de jonction p-n de semi-conducteurs de type n et p dont les réseaux s'interpénètrent lors de la réalisation de cette jonction pn. L'élaboration de ce type de réseaux implique la croissance de couches minces qui possèdent les caractéristiques d'un absorbeur nanocomposite ultramince ou extrêmement mince (typiquement de quelques dizaines de nanomètres) ou d'une boîte quantique absorbeur.

Pour permettre l'émergence de la technologie photovoltaïque 3D, il est important de développer des méthodes permettant la croissance de couches minces de matériaux comme CuInS_2 qui sont potentiellement intéressantes à cette fin.

Mais le développement des méthodes de dépôts de couches minces, pour des raisons de compétitivité et d'accessibilité, doit aussi s'inscrire dans le contexte de l'élaboration de cellules solaires photovoltaïques tridimensionnelles à faible coût (0.5 à 0.3 \$US/Watt-crête) (Beard, Luther, & Nozik, 2014). Pour ce faire il faut utiliser des technologies de fabrication des matériaux facilement accessibles et peu onéreuses et permettant d'avoir des matériaux sur de grandes surface, comme la pyrolyse qui permet de baisser les coûts d'un facteur de 100 par rapport à la cristallogenèse. La pyrolyse se définit comme un procédé de décomposition d'un ou plusieurs composés par la chaleur pour aboutir à la formation d'un composé nouveau.

L'objectif de cette thèse porte sur l'utilisation de la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique pour faire croître des couches minces de CuInS_2 et les caractériser par différentes techniques.

Ce choix est lié au fait que le CuInS_2 est un matériau semi-conducteur à gap direct, qui peut jouer le rôle d'absorbeur dans la technologie solaire photovoltaïque. Seulement, la croissance de couches minces de ce matériau est sujette à une problématique de réalisation de réseaux interpénétrants de semi-conducteurs de types différents, ce qui implique un choix approprié de la technique de dépôt. On constate que l'intérêt pour les méthodes existantes, l'ALCVD (Atomic Layer Vapor Deposition) et ILGAR (Ion Layer Gas Reaction) développées aux paragraphes 2.4.1 et 2.4.2, est confronté aux limites temporelles de ces méthodes. En effet ces deux méthodes, ayant un principe de réalisation séquentielle, se déroulent très lentement, et nous avons montré que l'épaisseur des couches minces obtenues est proportionnelle à la durée du dépôt.

La pyrolyse par pulvérisation a été réalisée selon deux méthodes différentes de pulvérisation, à savoir ultrasonique et pneumatique.

De ces deux méthodes, nous avons montré que la **pyrolyse par pulvérisation ultrasonique à base de transducteur est celle qui peut permettre de croître** des couches minces de CuInS_2 présentant une bonne homogénéité de la taille des cristallites (de l'ordre de 110 Å) **et de la morphologie des couches.**

Cette méthode de pulvérisation ultrasonique s'est faite à l'aide d'un système piézo-électrique utilisant un transducteur. Ce système consiste en un contenant cylindrique en téflon de 5 cm de diamètre et de 15 cm de long dans lequel est introduite la solution contenant les précurseurs. Ce contenant est monté sur un transducteur ultrasonique, composante du système piézoélectrique TDK nebulizer unit NB-80E-01, qui transforme la solution en aérosol. Cette aérosol est transporté à travers un tube de téflon à l'aide d'un gaz, l'azote, en un mouvement flottant jusqu'au substrat. Le substrat repose sur une plaque chauffante dont la température est contrôlée par un moniteur de contrôle. L'alimentation du contenant se fait à l'aide d'une pompe électrique. La nature des échantillons obtenus dépend de l'électrolyte de support pour les éléments précurseurs du dépôt. Nous avons montré que l'utilisation d'une solution aqueuse de précurseurs mène à l'obtention de couches minces d'agrégats de sulfure d'indium In_2S_3 tandis que l'utilisation d'une solution alcoolique de précurseurs mène à l'obtention de couches minces de CuInS_2 . Le rapport des précurseurs permettant un dépôt de CuInS_2 est $\text{Cu}:\text{In}:\text{S} = 1:1:4$. L'épaisseur des couches minces d' In_2S_3 est de l'ordre de 812 nm. Ces couches sont composées de micro-agrégats dont la taille varie

de 3 à 20 μm pour une taille de cristallites de l'ordre de 220 Å. L'épaisseur des couches minces de CuInS_2 est de l'ordre de 600 nm.

La spectrophotométrie a permis de déterminer que les couches minces de CuInS_2 obtenues présentent toutes une valeur moyenne de bande interdite égale à 1.40 eV. Les spectres d'absorption ont aussi permis de distinguer des pics que l'on peut attribuer à la contribution des sous-bandes correspondant à la liaison indium-soufre et à la bande 3s du soufre.

Les échantillons ont été caractérisés par la diffraction des rayons X pour identifier leur structure cristalline tandis que leur morphologie de surface ainsi que leur composition chimique semi quantitative ont été déterminées à l'aide de l'analyse dispersive en énergie. Les résultats qui en découlent montrent que les couches minces obtenues présentent une surface homogène. Elles sont transparentes et polycristallines avec une taille de cristallites de l'ordre de 110 Å. La croissance des couches minces est tributaire de la durée d'humidification du substrat. Pour un temps d'humidification de l'ordre de 3 minutes on obtient des couches minces avec une stœchiométrie de $\text{Cu:In:S} = 1:1.81:3.18$. Ces couches sont identifiées CIS1. Pour un temps d'humidification de l'ordre de 7 minutes, on obtient des couches minces avec une stœchiométrie de $\text{Cu:In:S} = 1:1.23:2.07$. Ces dernières sont identifiées CIS2. Contrairement aux couches CIS1, les couches CIS2 contiennent également du chlore.

Les couches minces obtenues sont de type p et sous illumination de l'ordre de 100 mW/cm^2 par une lampe de xénon, on obtient une augmentation de la densité des porteurs de charge de l'ordre de 62%. Mais cette valeur ne tient pas compte des phénomènes de recombinaison.

Dans le cas de la méthode de pulvérisation pneumatique, le principe de pulvérisation ici se base sur l'application de l'effet Venturi qui permet de pulvériser la solution de précurseurs en utilisant un gaz porteur. Cette méthode se nomme pyrolyse par pulvérisation à gaz pulsé. Le gaz utilisé ici est l'azote. Le pulvérisateur est un aérographe – Iwata hp-éclipse bcs – qui aspire la solution à travers un tube, relié au flacon contenant la solution précurseur, et la pulvérise à travers une buse où est fixé un ajutage selon le principe de l'effet Venturi. Le rapport de précurseurs est $\text{Cu:In:S} = 1:1:4$. Les couches minces obtenues du CuInS_2 . Ces couches sont hétérogènes, denses, opaques, polycristallines avec une taille des cristallites de l'ordre de 550 Å. La stœchiométrie des couches obtenues est en moyenne égale à $1:1.45:2.28$. Les couches minces obtenues par cette méthode nécessitent un recuit (chauffage des échantillons dans un four pendant une heure sous une

température de 300 °C) afin d'améliorer leur cristallinité. L'épaisseur des couches minces de CuInS_2 est de l'ordre de 1190 nm.

L'analyse comparative des échantillons obtenus par les deux types de pyrolyse par pulvérisation est ensuite réalisée. Il en ressort que la pulvérisation aérosol ultrasonique permettrait d'obtenir des couches minces de CuInS_2 pour applications solaires autant dans les rôles de nanocomposite absorbeur ultra mince et d'absorbeur extrêmement mince que dans celui de boîte quantique absorbeur.

En **conclusion**, la **pyrolyse par pulvérisation ultrasonique à base de transducteur** est une méthode qui permettrait de déposer du CuInS_2 sur TiO_2 et contribuerait à résoudre une limitation importante en technologie des cellules solaires photovoltaïques tridimensionnelles, à savoir la réalisation de réseaux interpénétrants de semi-conducteurs de type n et p, à grande échelle et sans contrainte temporelle.

ABSTRACT

The present thesis study is part of the work of The Laboratory of New Materials for Energy and Electrochemistry systems (LaNoMat) that search new techniques to elaborate new materials for photovoltaic solar applications. This aims contribute to the development of the exploitation of solar energy into electrical energy by the maximum of the population throughout the world.

This work deals with the determination of CuInS_2 thin film deposition parameters by ultrasonic spray pyrolysis method for applications in the technology of three dimensional (3D) solar cells. The structure of the band gap of CuInS_2 (a semiconductor material with a direct bandgap of 1.55 eV) makes it an excellent candidate for the role of the absorber in thin film technology for solar photovoltaic applications.

3D solar photovoltaic technology requires the production of a p-n junction with n and p-type semiconductors to make networks. The production and growth of such networks depends on the creation of thin films which have the characteristics of an ultrathin nanocomposite or extremely thin absorber (typically a few tens of nanometers) or which act as a quantum dot.

To allow the emergence of 3D photovoltaic technology, it is important to develop methods for the growth of thin layers of materials such as CuInS_2 , which are potentially interesting for this purpose.

But the development of methods for thin film deposition, for the reasons of competition and accessibility, must be considered as an important factor in the context of the development of three-dimensional photovoltaic solar cells at low cost (production costs: of the order of 0,5 à 0,3\$US/Watt-peak) (Beard et al., 2014). To do this it is necessary to use materials manufacturing technology readily available and inexpensive, and allowing to have materials on large surface, such as pyrolysis which allows to reduce costs by a factor of 100 compared to the crystallogensis. Pyrolysis is defined as a process for decomposing one or more compounds by heat to obtain the formation of a new compound. The main objective of this thesis focuses on the use of ultrasonic spray pyrolysis technique to grow CuInS_2 thin films and characterize them by different techniques.

This choice is linked to the fact that the CuInS_2 is a direct gap semiconductor material, which can act as absorber in solar photovoltaic technology. However, the growth of thin films of this material is subject to a problem of creation of interpenetrating networks of different types of semiconductors (n and p-type), which implies a suitable choice of deposition technique. It should be noted that the

interest in existing methods, the ALCVD (Atomic Layer Vapor Deposition) and ILGAR (Ion Layer Gas Reaction) developed in paragraphs 2.4.1 and 2.4.2, is confronted with time limits of these methods. Indeed these two methods, owing to the principle of sequential production process, take place very slowly; and we showed that the thickness of the obtained thin film is proportional to the deposition time.

In this work, spray pyrolysis is carried out in two different ways, namely ultrasonic and pneumatic spraying.

Of these two methods, we showed that the **transducer based ultrasonic spray pyrolysis is the method** that can be used to grow thin films of CuInS_2 a good homogeneity of the crystallites size (of the order of 110 Å) and the morphology of the layers.

Ultrasonic spraying was done with a piezoelectric system using a transducer. This system consists of a cylindrical container made of Teflon 5 cm diameter and 15 cm long in which is introduced the solution containing the precursor. The container is mounted on an ultrasonic transducer, component of the piezoelectric system TDK nebulizer unit NB-80E-01, which transforms the solution in aerosol. The aerosol is transported through a teflon tube by a carrier gas, the nitrogen, into a floating motion to the substrate. The substrate is placed on a heating plate whose temperature is controlled by a control monitor. The supply in solution of the container is done with the aid of an electric pump. The nature of the samples obtained is dependent of the supporting electrolyte for the deposition of the precursors. We showed that the use of precursors in an aqueous solution leads to the production of thin layers of indium sulfide In_2S_3 clusters while the use of the precursors in alcoholic solution leads to the production of thin layers of CuInS_2 . The precursors ratio for deposition of CuInS_2 is Cu: In: S = 1: 1: 4. The thickness of thin films of In_2S_3 is of the order of 812 nm. These layers are composed of microaggregates with size ranging from 3 to 20 microns. The particle size in the thin films of In_2S_3 is of about 220 Å. The thickness of the thin film of CuInS_2 is of the order of 600 nm.

Spectrophotometry has identified that all obtained CuInS_2 thin films have an average band gap value of 1.40 eV. This indicates the presence of intermediate states, such as copper vacancies in the material band gap. The absorption spectra also allowed us to distinguish peaks that can be attributed to the contribution of sub-bands corresponding to the indium-sulfur bond and the sulfur 3s-band.

The samples were characterized by X-ray Diffraction to identify crystalline structure while their surface morphology as well as their semi-quantitative chemical composition were determined using the energy-dispersive x-ray spectroscopy. The ensuing results show that the thin films obtained are homogeneous, transparent and polycrystalline with the crystallites size of the order of 110 Å. The thin films obtained by this method do not require annealing to improve their crystallinity. The growth of thin films depends on the substrate humidification period. For a wetting time of about 3 minutes, thin layers are obtained with stoichiometry of Cu: In: S = 1: 1.81: 3.18. The obtained samples are indexed as CIS1. For a wetting time of about 7 minutes, thin layers are obtained with stoichiometry of Cu: In: S = 1: 1.23: 2.07. The obtained samples are indexed as CIS2. Contrary to layers CIS1, the layers CIS2 also contain chlorine. The obtained thin films are p-type and, under illumination of 100 mW/cm² by a xenon lamp, an increase of the density of charge carriers of about 62% is obtained, but this value does not account the recombination phenomena.

In the case of the pneumatic spraying method, the spraying principle is based on the application of Venturi effect, which allows to spray the solution of precursors using a carrier gas. This method is called gas blasting spray pyrolysis. The gas used here is nitrogen. The sprayer is an airbrush - Iwata hp-eclipse bcs - which aspires the solution through a tube connected to the bottle containing the precursor solution, and sprays it through a nozzle according to the principle of the Venturi effect. The precursors ratio is Cu:In:S=1:1:4. The obtained thin films are CuInS₂. They are heterogeneous, dense, opaque, and polycrystalline with a crystallites size of the order of 550 Å. The stoichiometry of the obtained layers is of order of 1:1.45:2.28. The thin films obtained by this method require annealing (heating of the samples in an oven for one hour at a temperature of 300 ° C) to improve their crystallinity. The thickness of the obtained thin film of CuInS₂ is of the order of 1190 nm.

The comparative analysis of the samples obtained by the two types of spray pyrolysis is then performed. It shows that ultrasonic aerosol spray would provide CuInS₂ thin films for solar applications both in the roles of nanocomposite ultra-thin absorber and extremely thin absorber as in that of quantum dot absorber.

In conclusion, transducer based ultrasonic spray pyrolysis is therefore a method that would allow the deposition of CuInS₂ on TiO₂ and contribute to resolve a major limitation in three-dimensional photovoltaic solar cells technology, namely the realization of interpenetrating networks of n-type and p-type semiconductors, on a large scale and without time constraint.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	IX
TABLE DES MATIÈRES	XII
LISTE DES TABLEAUX.....	XV
LISTE DES FIGURES.....	XVII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XXV
LISTE DES ANNEXES.....	XXVIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	6
2.1 Présentation du CuInS ₂	11
2.2 CuInS ₂ et l'optoélectronique	14
2.3 Notion d'Absorbeur extrêmement mince (AEM)	16
2.4 Techniques d'élaboration des couches minces de CuInS ₂	21
2.4.1 La technique ALCVD	22
2.4.2 La technique ILGAR.....	28
2.4.3 La technique de pyrolyse par pulvérisation (SP)	32
2.4.4 ALCVD, ILGAR et SP dans le dépôt du CuInS ₂ comme AEM	36
2.5 Conclusion, objectifs et méthodologie	44
CHAPITRE 3 METHODES EXPÉRIMENTALES.....	46
3.1 Procédure expérimentale pour le choix du solvant	46
3.2 Procédure expérimentale pour la pulvérisation ultrasonique	47

3.2.1	Montage expérimental.....	47
3.2.2	Substrat.....	48
3.2.3	Précurseurs	48
3.2.4	Paramètres de dépôt	49
3.3	Procédure expérimentale pour la pulvérisation à gaz pulsé	49
3.3.1	Montage expérimental.....	49
3.3.2	Précurseurs	51
3.3.3	Paramètres de dépôt	51
3.4	Techniques de caractérisation	52
3.4.1	Diffraction de rayons X :.....	52
3.4.2	Analyse dispersive en énergie	54
3.4.3	Spectrophotométrie ultraviolet – visible	57
3.4.4	Analyse thermique.....	62
3.4.5	Adhérence.....	65
3.4.6	Potentiométrie	65
3.4.7	Mesure de l'épaisseur.....	68
CHAPITRE 4	SYNTHÈSE DE L'ENSEMBLE DU TRAVAIL.....	72
4.1	Etude du comportement des précurseurs en fonction du solvant.....	73
4.1.1	Caractérisation des échantillons solides obtenus par la méthode de dépôt sol-gel	73
4.1.2	Analyse thermique (TGA et DSC) des échantillons poudreux obtenus par la méthode de dépôt sol-gel	83
4.1.3	Conclusion.....	95
4.2	Analyse des échantillons obtenus avec le système de pulvérisation ultrasonique avec solution aqueuse (PPUT).....	98
4.2.1	Premières observations.....	98

4.2.2	Caractérisation et interprétation	98
4.2.3	Conclusion.....	102
4.3	Analyse des échantillons obtenus avec le système de pulvérisation à gaz pulsé avec solution aqueuse (PPGP).....	103
4.3.1	Premières observations.....	103
4.3.2	Caractérisation et interprétation	104
4.3.3	Conclusion.....	111
4.4	Changement de solvant pour la pulvérisation ultrasonique: utilisation du méthanol ..	112
4.4.1	Premières observations.....	112
4.4.2	Caractérisation et interprétation	112
4.4.3	Conclusion.....	122
CHAPITRE 5	DISCUSSION GÉNÉRALE	124
CHAPITRE 6	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	130
6.1	Conclusion.....	130
6.2	Recommandations	133
BIBLIOGRAPHIE		135
ANNEXES		144
ARTICLE 1:	ELABORATION AND CHARACTERIZATION OF CuInS_2 THIN FILMS GROWN BY TRANSDUCER-BASED ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS FOR PV SOLAR CELLS APPLICATIONS	144

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1. Résultats EDX sur différents sites de la Coupe transversale de l'échantillon ^a (Nanu, M. et al., 2005a).	43
Tableau 4-1. Caractérisation semi-quantitative (ratio d'intensité I%) des différents éléments qui composent les échantillons avant recuit selon le type de solvant, échantillons obtenus par la méthode sol-gel.	82
Tableau 4-2. Caractérisation semi-quantitative (ratio d'intensité I%) des différents éléments qui composent les échantillons après recuit selon le type de solvant, échantillons obtenus par la méthode sol-gel.	82
Tableau 4-3. Étapes de décomposition des échantillons, leurs pertes de masse et températures des pics DSC, enregistrées en utilisant le taux de chauffage de 10 °/ min dans atmosphère d'air. Cas des précurseurs contenus dans les poudres obtenues par la méthode de dépôt sol-gel avec de l'eau comme solvant.	87
Tableau 4-4. Étapes de décomposition des échantillons, leurs pertes de masse et températures des pics DSC, enregistrées en utilisant le taux de chauffage de 10 °/ min dans atmosphère d'air. Cas des précurseurs contenus dans les poudres obtenues par la méthode de dépôt sol-gel avec pour solvant l'éthanol.....	90
Tableau 4-5. Étapes de décomposition des échantillons, leurs pertes de masse et températures des pics DSC, enregistrées en utilisant le taux de chauffage de 10 °/ min dans atmosphère d'air. Cas des précurseurs contenus dans les poudres obtenues par la méthode de dépôt sol-gel avec pour solvant le méthanol	94
Tableau 4-6. Comparaison des caractéristiques des solvants choisis pour la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique à base de transducteur.....	97
Tableau 4-7. Comparaison semi-quantitative (ratio d'intensité) des éléments Cu, In et S présents dans les échantillons obtenus avec le système de pulvérisation à gaz pulsé avec solution aqueuse (PPGP).....	107

Tableau 4-8. Comparaison semi-quantitative (ratio d'intensité I%) des éléments cuivre, indium et soufre présents dans les couches minces obtenues par la pulvérisation ultrasonique en utilisant du méthanol comme solvant.	116
--	-----

LISTE DES FIGURES

Figure 2-1. Schéma d'une cellule solaire à pigment photosensible à électrolyte liquide (Grätzel & Durrant, 2008).	6
Figure 2-2. Esquisse d'une section transversale d'une cellule solaire à absorbeur extrêmement mince (Kaiser et al., 2001).	8
Figure 2-3. Schéma de bande d'une cellule contenant TiO_2 et CuSCN comme semi-conducteurs de type n et p, respectivement, encadrant un absorbeur idéal (CuInS_2). Cette approche est basée sur le modèle d'Anderson (Kaiser et al., 2001).	8
Figure 2-4 Représentation schématique de la structure cellule solaire inorganique 3D dans laquelle le TiO_2 et CuInS_2 sont mélangés à l'échelle du nanomètre pour former une hétérojonction tridimensionnelle (nc- TiO_2 – TiO_2 anatase nanostructuré) (Delft; Nanu, M., Schoonman, et al., 2004).	11
Figure 2-5. Cellule de CuInS_2 (Roncallo, 2009).	12
Figure 2-6. a) Structure de bande électronique de CuInS_2 obtenue en utilisant la corrélation de Ceperley (Ceperley, D., 1978; Ceperley, D. M. & Alder, 1980; Perdew & Zunger, 1981) et les paramètres de la structure cristalline. Le principe «largeur de bande» est désigné par les zones ombragées. b) une structure de bande générique (Jaffe & Zunger, 1983).	13
Figure 2-7 Spectre de l'efficacité solaire de différents absorbeurs. Sachant qu'un corps qui peut absorber une radiation peut l'émettre par le mécanisme inverse (Robitaille, 2009), l'efficacité solaire d'un absorbeur est donc le rapport de son rayonnement (densité de puissance) sur celui du soleil à une longueur d'onde donnée. (http://www.swissolarcharger.com).	15
Figure 2-8. Coupes schématiques de cellules solaires inorganiques nanostructurées à l'état solide avec absorbeur nanocomposite ultra-mince (a), absorbeur extrêmement mince (b) et point quantique absorbeur (c) (Dittrich et al., 2011).	17
Figure 2-9. Règles du design pour obtenir l'augmentation de la longueur de diffusion, par l'introduction d'une morphologie nanocomposite (Dittrich et al., 2011), d'un absorbeur préparé chimiquement par voie humide (Herzog et al., 2009).	18
Figure 2-10. Représentation schématique des différentes étapes de l'ALCVD (Barron, 2011).	23

Figure 2-11. Représentation schématique du processus de formation de la couche désirée (Institute of Applied Synthetic Chemistry).....	24
Figure 2-12. Représentation schématique du montage expérimental nécessaire à la réalisation de l'ALCVD (Dow Corning Corporation).....	25
Figure 2-13. Couverture de la marche et taux de dépôt vs technique de dépôt (Technology Backgrounder, 2006; Thein, 2006).	26
Figure 2-14. Représentation schématique des différentes étapes de l'ILGAR (Möller, J. et al., 2000).....	29
Figure 2-15. Schéma de montage expérimental pour le dépôt de chalcogénure métallique par pulvérisation-ILGAR: (à gauche) avec nébuliseur de gaz sous pression; (à droite) avec nébuliseur ultrasonique (Fischer et al., 2003).	30
Figure 2-16. Représentation schématique de la configuration de l'équipement de pulvérisation-ILGAR mis en place par l'équipe du Pr Fischer (Allsop et al., 2006).....	31
Figure 2-17. Représentation schématique du procédé de pyrolyse aérosol (Perednis & Gauckler, 2005).....	32
Figure 2-18. Représentation schématique du principe de pyrolyse par pulvérisation (Okuyama, 2002).....	33
Figure 2-19. Représentation schématique d'un système technique de pulvérisation pyrolyse en continue pour dépôt à grande échelle (Lin, 2014; Morosanu, 1990).	34
Figure 2-20. Imageries MEB (A) et TEM (B) d'une cellule nanocomposite TiO ₂ /CuInS ₂ . Le remplissage du TiO ₂ nanostructuré avec du CuInS ₂ est presque complet. Aucun vide observé (Nanu, M., Schoonman, et al., 2004; Nanu, M., Schoonman, & Goossens, 2005b).....	38
Figure 2-21. Micrographies MEB du TiO ₂ sérigraphié avec (b) et sans (a) CIS (Möller, J. et al., 2000).....	39
Figure 2-22. Micrographies MEB des couches de CuInS ₂ déposés par pulvérisation-ILGAR à une température du substrat égale à (a) 95 °C et (b) 65 °C (Fischer et al., 2003).	41
Figure 2-23. Imagerie TEM de la section transversale d'un nanocomposite TiO ₂ /CuInS ₂ . L'agrandissement montre un contact étroit entre les réseaux cristallins à l'échelle atomique. a-	

e sont l'endroit où les analyses d'éléments EDX ont été effectuées (Nanu, M. et al., 2005a).	43
Figure 3-1. Pyrolyse par pulvérisation ultrasonique: montage expérimental.	48
Figure 3-2. Pyrolyse par pulvérisation à gaz pulsé: montage expérimental.	50
Figure 3-3. Aérographe (Guanajuato).	50
Figure 3-4. Ajustage (Hobbies, 2014).	51
Figure 3-5. Représentation schématique du principe de la diffraction par rayons X (Institut_NEEL, 2012).	52
Figure 3-6. Schéma de la corrélation entre la XRD et l'indexation des plans (Institut_NEEL, 2012)	53
Figure 3-7. Représentation schématique du principe de l'EDAX (Auclair).	56
Figure 3-8. Représentation schématique du principe de la spectrophotométrie (Bourton, 2003).	58
Figure 3-9. Illustration simplifiée du parcours de la lumière à travers un échantillon de CuInS ₂ élaboré dans le cadre de notre thèse.	58
Figure 3-10. Spectre d'absorption uv-visible d'un échantillon CuInS ₂ élaboré dans le cadre de notre thèse.	59
Figure 3-11. Détermination de la largeur de la bande interdite d'un échantillon de CuInS ₂ , élaboré dans le cadre de notre thèse, à partir du tracé de Tauc.	61
Figure 3-12. Schéma de principe de mesure TGA (ITC, 2010).	63
Figure 3-13. Schéma de principe de la mesure DSC (ITC, 2010).	64
Figure 3-14. Schéma simplifié d'une cellule électrochimique. WE indique l'électrode de travail, RE – l'électrode de référence et CE – la contre électrode (Tiginyanu, Langa, Foell, & Ursachi, 2009).	66
Figure 3-15. Illustration schématique de la détermination de l'épaisseur des couches minces des échantillons A, B et D. A – échantillons obtenus par la méthode sol-gel, B – échantillons obtenus par la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique en utilisant l'eau comme solvant, D –	

<i>échantillons obtenus par la pyrolyse par pulvérisation à gaz pulsé en utilisant l'eau comme solvant.</i>	<i>69</i>
Figure 3-16. Illustration schématique de la détermination de l'épaisseur des couches minces des échantillons C . <i>C – échantillons obtenus par la pulvérisation ultrasonique en utilisant du méthanol comme solvant.</i>	<i>71</i>
Figure 4-1. Comparaison des diffractogrammes des différents échantillons obtenus par la méthode de dépôt sol-gel	74
Figure 4-2. Imagerie MEB des échantillons qui ont été préparés à partir de l'eau comme solvant par la méthode sol-gel.	75
Figure 4-3. Imagerie MEB des échantillons qui ont été préparés à partir de l'éthanol comme solvant par la méthode sol-gel.	75
Figure 4-4. Imagerie MEB des échantillons qui ont été préparés à partir du méthanol comme solvant par la méthode sol-gel.	76
Figure 4-5. Imagerie MEB des échantillons recuits qui ont été préparés à partir de l'eau comme solvant par la méthode sol-gel.....	77
Figure 4-6. Imagerie MEB des échantillons recuits qui ont été préparés à partir de l'éthanol comme solvant par la méthode sol-gel.....	78
Figure 4-7. Imagerie MEB des échantillons recuits qui ont été préparés à partir du méthanol comme solvant par la méthode sol-gel.....	78
Figure 4-8. Spectres EDS des échantillons qui ont été préparés à partir d'une solution aqueuse sans alcool comme solvant par la méthode sol-gel: a) non recuits, b) recuits. (La tension d'accélération $E_0 = 15$ keV, les énergies critiques d'ionisation E_c sont les suivantes: $E_c(\text{Cu}) = 8.979$ keV, $E_c(\text{In}) = 4.237$ keV, $E_c(\text{S}) = 2.472$ keV, $E_c(\text{Cl}) = 2.822$ keV)	79
Figure 4-9. Spectres EDS des échantillons qui ont été préparés à partir de l'éthanol comme solvant par la méthode sol-gel : a) non recuits, b) recuits. (La tension d'accélération $E_0 = 15$ keV, les énergies critiques d'ionisation E_c sont les suivantes: $E_c(\text{Cu}) = 8.979$ keV, $E_c(\text{In}) = 4.237$ keV, $E_c(\text{S}) = 2.472$ keV, $E_c(\text{Cl}) = 2.822$ keV)	80

- Figure 4-10. Spectres EDS des échantillons qui ont été préparés à partir du méthanol comme solvant par la méthode sol-gel : a) non recuits, b) recuits. (La tension d'accélération $E_0 = 15$ keV, les énergies critiques d'ionisation E_c sont les suivantes: $E_c(\text{Cu}) = 8.979$ keV, $E_c(\text{In}) = 4.237$ keV, $E_c(\text{S}) = 2.472$ keV, $E_c(\text{Cl}) = 2.822$ keV)81
- Figure 4-11. Analyse thermogravimétrique des précurseurs contenus dans les poudres obtenues par la méthode de dépôt sol-gel avec de l'eau comme solvant: a) Courbe thermogravimétrique, b) Courbe DSC (calorimétrie différentielle à balayage).84
- Figure 4-12. Analyse thermogravimétrique des précurseurs contenus dans les poudres obtenues par la méthode de dépôt sol-gel avec pour solvant l'éthanol : a) Courbe thermogravimétrique, b) Courbe DSC (calorimétrie différentielle à balayage).88
- Figure 4-13. Analyse thermogravimétrique des précurseurs contenus dans les poudres obtenues par la méthode de dépôt sol-gel avec pour solvant le méthanol : a) Courbe thermogravimétrique, b) Courbe DSC (calorimétrie différentielle à balayage).91
- Figure 4-14. Photographie de l'aérosol (venant de la gauche de chaque image et visible par la lumière blanche diffusée) s'écoulant sur un substrat chauffé. L'aérosol s'écoule sur une plaque chauffée et maintenue perpendiculaire à l'écoulement (Gledhill, S. E., 2002). Le débit volumique dans les deux images est identique mais en image (a.) l'aérosol sort d'une buse plus étroite que dans l'image (b), et ainsi les gouttelettes ont une vitesse plus élevée. La couche limite ou «zone de diffusion», où l'aérosol s'évapore rapidement juste au-dessus du substrat chauffé, est indiqué par une flèche blanche dans les deux photographies. (Gledhill, S. et al., 2011).96
- Figure 4-15. Diffractogrammes ($\lambda(\text{Cu}) = 1.54056\text{\AA}$) du substrat (ITO) et des couches minces obtenues avec différents ratios des éléments précurseurs (Cu, In, S).99
- Figure 4-16. Comparaison du diffractogramme ($\lambda(\text{Cu}) = 1.54056\text{\AA}$) des échantillons élaborés à partir d'un ratio de précurseurs $\text{Cu}:\text{In}:\text{S} = 1:4:1:3.9$ avec ceux standards du In_2S_3 et du CuInS_2100
- Figure 4-17. Spectre EDS des échantillons obtenus (la tension d'accélération $E_0 = 15$ keV, Les énergies critiques d'ionisation E_c sont les suivantes: $E_c(\text{Cu}) = 8.979$ keV, $E_c(\text{In}) = 4.237$ keV, $E_c(\text{S}) = 2.472$ keV, $E_c(\text{Cl}) = 2.822$ keV).100

Figure 4-18. Images MEB des échantillons de In_2S_3 : a) grossissement 100, b) grossissement 1000.	101
Figure 4-19. Schéma du processus de croissance d'une couche mince observé lors de l'expérience de pyrolyse par pulvérisation à gaz pulsé.....	103
Figure 4-20. Comparaison des diffractogrammes des différents types d'échantillons obtenus avec le système de pulvérisation à gaz pulsé avec solution aqueuse (PPGP): AGD – « annealed gelatinous deposit », AGA - « as grown the annealed », AG - « As grown », ITO – « Indium Tin Oxide » (substrat).	105
Figure 4-21. Comparaison des diffractogrammes des échantillons obtenus avec le système de pulvérisation à gaz pulsé avec solution aqueuse (PPGP) selon la durée de dépôt. Ratio atomique des précurseurs $\text{Cu}:\text{In}:\text{S} = 1:1:4$	106
Figure 4-22. Spectre EDS des échantillons obtenus avec le système de pulvérisation à gaz pulsé avec solution aqueuse (PPGP) pour un ratio de précurseurs $\text{Cu}:\text{In}:\text{S} = 1:1:4$. (La tension d'accélération $E_0 = 15 \text{ keV}$, les énergies critiques d'ionisation E_c sont les suivantes: $E_c(\text{Cu}) =$ 8.979 keV , $E_c(\text{In}) = 4.237 \text{ keV}$, $E_c(\text{S}) = 2.472 \text{ keV}$).....	106
Figure 4-23. Images MEB des échantillons de CuInS_2 obtenus avec le système de pulvérisation à gaz pulsé avec solution aqueuse (PPGP) avec une température de chauffage du substrat égale à 340°C . a) grossissement 600, b) grossissement 1000. Les spots 1 et 2 indiquent les sites de caractérisations EDS.	108
Figure 4-24. Imagerie MEB de différents échantillons obtenus avec le système de pulvérisation à gaz pulsé avec solution aqueuse (PPGP) avec une température de chauffage du substrat égale à 450°C . a) craquelures et porosité visibles, b) piqûres présentes, c) piqûres et secondes phases visibles, d) secondes phases et croissance en cristaux visibles. Les différences d'aspects des surfaces des différents échantillons semblent indiquer qu'il existe une distribution aléatoire du gradient de température.	111
Figure 4-25. Imagerie MEB des échantillons obtenus par la pulvérisation ultrasonique en utilisant du méthanol comme solvant : cas des échantillons CIS1 (grossissement 4000).	113
Figure 4-26. Imagerie MEB des échantillons obtenus par la pulvérisation ultrasonique en utilisant du méthanol comme solvant : cas des échantillons CIS2 (grossissement 4000).	113

- Figure 4-27. Diffractogrammes XRD ($\lambda(\text{Cu}) = 1.54056\text{\AA}$) des échantillons obtenus par la pulvérisation ultrasonique en utilisant du méthanol comme solvant : cas des échantillons CIS1 et CIS2 obtenus avec un ratio de précurseurs Cu:In:S=1:1:4.....114
- Figure 4-28. Comparaison du diffractogramme standard du CuInS_2 avec celui du CuInS_2 fabriqué par la pulvérisation ultrasonique en utilisant du méthanol comme solvant.115
- Figure 4-29. Spectre EDS de l'échantillon obtenus par la pulvérisation ultrasonique en utilisant du méthanol comme solvant : cas des échantillons CIS1. (La tension d'accélération $E_0 = 15\text{ keV}$, Les énergies critiques d'ionisation E_c sont les suivantes: $E_c(\text{Cu}) = 8.979\text{ keV}$, $E_c(\text{In}) = 4.237\text{ keV}$, $E_c(\text{S}) = 2.472\text{ keV}$)115
- Figure 4-30. Spectre EDS de l'échantillon obtenus par la pulvérisation ultrasonique en utilisant du méthanol comme solvant : cas des échantillons CIS2. (La tension d'accélération $E_0 = 15\text{ keV}$, Les énergies critiques d'ionisation E_c sont les suivantes: $E_c(\text{Cu}) = 8.979\text{ keV}$, $E_c(\text{In}) = 4.237\text{ keV}$, $E_c(\text{S}) = 2.472\text{ keV}$, $E_c(\text{Cl}) = 2.822\text{ keV}$)116
- Figure 4-31. Réponse électrique des échantillons de CuInS_2 obtenus par la pulvérisation ultrasonique en utilisant du méthanol comme solvant : cas des échantillons CIS2 sous alternance obscurité/illumination.117
- Figure 4-32. Caractérisation Courant-tension sous obscurité et illumination de la cellule photoélectrochimique (PEC) à base de CuInS_2 de type p obtenu par la pulvérisation ultrasonique en utilisant du méthanol comme solvant : cas des échantillons CIS2.118
- Figure 4-33. Spectre d'absorbance des échantillons de CuInS_2 obtenus par la pulvérisation ultrasonique en utilisant du méthanol comme solvant : a) CIS1 représente les échantillons de CuInS_2 préparés en humidifiant la surface du substrat pendant 3 minutes. b) CIS2 représente les échantillons de CuInS_2 préparés en humidifiant la surface du substrat pendant 7 minutes.119
- Figure 4-34. Tracés des courbes de T_{auc} des échantillons de CuInS_2 obtenus par la pulvérisation ultrasonique en utilisant du méthanol comme solvant: a) CIS1 représente les échantillons de CuInS_2 préparés en humidifiant la surface du substrat pendant 3 minutes. b) CIS2 représente les échantillons de CuInS_2 préparés en humidifiant la surface du substrat pendant 7 minutes.120

Figure 5-1. Transport de l'aérosol (Perednis & Gauckler, 2005).....	125
Figure 5-2. Représentation schématique d'un point quantique à base de $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$	129
Figure 5-3. Structures « Core-shell ». (a) la couche d'enveloppe est formée avant le dépôt de la couche mince ce qui crée une barrière énergétique, (b) la couche d'enveloppe est revêtue après le dépôt de de la couche mince (Chen, Hu, Tang, & Tian, 2011; Zhang & Cao, 2011).	129

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

3D	Tridimensionnelle
ABSP	Air Blasting Spray Pyrolysis
AEM	Absorbeur extrêmement mince
AG	As Grown
AGA	As Grown then Annealed
AGD	Annealed Gelatinous deposit
ALCVD	Dépôt chimique de couche atomique en phase vapeur
ALD	Atomic Layer Deposition
AUSP	Actuator Ultrasonic Spray Pyrolysis
CE	Counter Electrode
CIS	Cuivre-Indium-Soufre
CQD-SC	Colloidal Quantum Dot Solar Cells
CVD	Chemical Vapor Deposition
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DSSC	Dye-sensitized solar cell
EAG	Evans Analytic Group
EBIC	Electron-Beam-Induced Current
EDAX	Dispersive X-ray Analysis
EDX	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy
EDS	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy
EFASP	Electric Field Assisted Spray Pyrolysis
ETA	Extremely Thin Absorber

EtOH	Ethanol
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
FWHM	Full Width at Half Maximum
GCM	Groupe des Couches Minces
GDMS	Glow Discharge Mass Spectrometry
ICDD	International Centre for Diffraction Data
IGA	Instrumental Gas Analysis
ICP-OES/MS	Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry/Mass Spectroscopy
ILGAR	Ion Layer Gas Reaction
INUSP	Impact Nozzle Ultrasonic Spray Pyrolysis
I-PVD	Ionized Physical Vapor Deposition
ITO	Indium Tin Oxide
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LaNoMat	Laboratoire de nouveaux matériaux pour l'énergie et l'électrochimie
MEB	Microscope électronique à balayage
MeOH	Methanol
PDL	Pulsed Layer Deposition
PPGP	Pyrolyse par pulvérisation à gaz pulsé
PPUT	Pyrolyse par pulvérisation ultrasonique à base de transducteur
PV	Photovoltaïque
PVD	Physical Vapor Deposition
QD	Quantum Dot
RE	Reference Electrode

TBUSB	Transducer Based Ultrasonic Spray Pyrolysis
TCO	Transparent Conducting Oxide
TEM	Transmission Electron Microscopy
TGA	Thermogravimetric Analysis
SP	Spray Pyrolysis
USP	Ultrasonic Spray pyrolysis
WE	Working Electrode
XRD	X-ray Diffraction

LISTE DES ANNEXES

Article 1: Elaboration and Characterization of CuInS ₂ thin films grown by transducer-based ultrasonic spray pyrolysis for pv solar cells applications.....	144
--	-----

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

L'évolution et le développement de l'humanité entraîne une consommation d'énergie de plus en plus forte pendant que les ressources énergétiques usuelles diminuent et que la pollution augmente. Cet état de fait a entraîné un regain d'intérêt pour l'exploitation des sources d'énergie propre et renouvelable. Parmi les différentes ressources disponibles, le soleil devient de plus en plus attrayant vu l'évolution que connaît la technologie d'exploitation de l'énergie solaire tant au niveau thermique que photovoltaïque. En effet, la technologie solaire photovoltaïque a connu un virage avec la diminution des coûts de production tout en améliorant son efficacité grâce au développement des cellules solaires tridimensionnelles. Les couts de production du photovoltaïque approche le 1\$US/Watt-crête. Bien que cela entraîne un coût moyen pour le consommateur de l'ordre de 0,10 \$US/kWh, ce qui est comparable au coût moyen de l'électricité du réseau aux États-Unis, pour l'adoption généralisée de l'énergie solaire, les coûts de l'énergie photovoltaïque de nouvelle génération devraient probablement être réduits à la moitié ou au tiers du coût moyen de l'électricité de réseau (soit de 0,05 à 0,03 \$US/kWh) (Beard et al., 2014). Pour ce faire, une solution serait de diminuer les prix de production des modules photovoltaïques. Le prix du module (PM) est égal au rapport entre le coût par unité de surface du module (CUS) au produit à la fois du rendement de conversion de puissance (RCP) et de l'irradiance solaire moyenne (ISM) à midi sans nuages (qui est de 1000 W.m⁻²) (Beard et al., 2014):

$$PM = \frac{CUS}{RCP \times ISM}$$

Le RCP étant déterminé par la fraction de l'irradiance solaire totale qu'une cellule solaire convertit en électricité, l'utilisation des nanostructures permettrait de réduire le PM et par là les coûts de production. En effet, La réflectivité de la surface avant dans une cellule solaire entraîne des pertes. Les surfaces nanostructurées peuvent réduire les pertes par réflexion lorsque la taille des nanostructures est plus petite que la longueur d'onde de la lumière incidente. De plus la quantité de matériau nécessaire pour l'absorption du flux solaire peut être diminuée a) en utilisant des composants nanostructurés actifs, ce qui élimine la nécessité de texturer et/ou déposer des revêtements antireflets coûteux (Oh, Yuan, & Branz, 2012) ou b) en concevant des nanostructures à motifs pour capturer encore plus de lumière par l'intermédiaire du piégeage de la lumière (Garnett & Yang, 2010; Kelzenberg et al., 2010).

En plus dans les cellules solaires traditionnelles à couches minces, le rendement des cellules est faible par rapport à celui des cellules à base de mono ou poly cristaux de silicium à cause d'une qualité limitée des matériaux fabriqués. Dans les cellules à couches minces, les électrons et les trous photo-générés se recombinent très facilement et contribuent peu à la puissance électrique de la cellule. Dans les cellules solaires 3D qui sont des hétérojonctions à échelle nanométrique, chaque porteur de charge photo-généré aura moins de distance à parcourir, donc aura moins de chance de se recombiner. Ceci permet à ces porteurs de plus contribuer à la puissance électrique de la cellule. En plus l'absorption de la lumière ne se fait pas sur un seul matériau mais sur deux ou plus de matériaux en même temps.

Ces nanostructures peuvent aussi être représentées comme des gratte-ciels à l'échelle nanométrique (multitude de nanotubes déposés en parallèle sur un substrat constituant ainsi une grille de «tours») ou une agglomération de nanosphères entassées les unes sur les autres. Cette dernière structure est élaborée à base d'un matériau semi-conducteur nanoporeux, de conductivité de type n généralement, dont les pores sont remplies par un matériau semi-conducteur de type p. L'hétérojonction, ainsi créée, a une forme sphérique qui permet l'absorption de la lumière quel que soit l'angle d'incidence. On parle d'**absorption tridimensionnelle**.

L'absorption tridimensionnelle implique la nécessité de **réaliser des réseaux interpénétrants de semi-conducteurs de types n et p à une échelle nanométrique**, un véritable défi (Reijnen, Feddes, Vredenberg, Schoonman, & Goossens, 2004). Le terme «réseau interpénétrant» est l'appellation donnée à la structure que présente un nanocomposite composé des particules d'oxyde conductrices d'électrons (semi-conducteur de type n), de taille nanométrique et sphériques remplies d'un conducteur de trous solide et transparent (semi-conducteur de type p) (O'Regan & Lenzmann, 2004). Pour ce faire, il faudrait déposer un matériau de type p à l'intérieur d'une matrice poreuse de type n. Cela a été réalisé grâce à la technique de dépôt chimique de couche atomique en phase vapeur (ALCVD) (Nanu, M., Schoonman, & Goossens, 2004). Ainsi ils ont déposé du CuInS_2 par ALCVD sur du TiO_2 préalablement déposé sur du substrat de verre SnO_2 , dopé au fluor, en utilisant deux techniques, à savoir la pyrolyse par pulvérisation et celle du coulage en bande ou traitement par raclage. Le principe de l'ALCVD consiste à déposer séquentiellement des précurseurs sous forme gazeuses sur un substrat préalablement chauffé à des températures pouvant varier entre 100 et 500°C et un vide inférieur à 10 mbar. L'élément de chaque précurseur est ainsi chimisorbé de manière saturée sur le substrat avant que l'élément du deuxième précurseur vienne

se déposer sur le second afin de réagir avec le premier pour composer le matériau désiré. La pyrolyse aérosol (« spray pyrolysis » en anglais) consiste en la pulvérisation à la surface d'un substrat d'une solution de précurseurs à des températures pouvant aller jusqu'à 500°C. Il s'ensuit une décomposition de ces précurseurs par la chaleur pour aboutir à la formation d'un composé nouveau. On parle de pyrolyse. Belaidi et al. (Belaidi et al., 2003) y sont aussi parvenus en utilisant la technique d'électrodéposition pour déposer du CdTe sur du TiO₂ microporeux préparé par pyrolyse par pulvérisation. Kaiser et al, quant à eux, l'ont réalisée en associant les techniques de sérigraphie et pyrolyse aérosol, pour le dépôt de TiO₂ poreux, à celle de « Ion Layer Gas Reaction » (ILGAR) pour le dépôt du CuInS₂ comme absorbeur extrêmement mince (AEM) et enfin un semiconducteur de type p, à savoir le CuSCN, a été déposé par la méthode d'électrodéposition (Kaiser et al., 2001). Le principe de la pyrolyse ILGAR consiste à utiliser la pyrolyse aérosol conventionnelle pour déposer la couche ionique à partir d'une solution du métal contenue dans une cellule au-dessus d'une source ultrasonique qui va générer un mélange de fines gouttelettes au-dessus de l'électrolyte et qui vont se déposer sur le substrat à une température qui peut aller jusqu'à 450°C. L'AEM est une couche semi-conductrice, de type p, qui est incorporée dans une structure poreuse et transparente, afin d'augmenter la longueur effective du trajet de la lumière dans le matériau absorbant, ceci pour atteindre simultanément une forte absorption (Kaiser et al., 2001).

La croissance d'une couche mince pour jouer le rôle d'AEM n'est pas aisée. Les techniques de dépôt les plus couramment utilisées, comme l'évaporation thermique, la pulvérisation pyrolyse ou la pulvérisation réactive, sont identifiées comme des techniques ligne de visée (« Line-of-sight » en anglais) et ne conviennent donc pas pour le dépôt à l'intérieur des pores (Reijnen et al., 2004). Les méthodes telles l'ALCVD, l'ILGAR et SILAR (« Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction » (Nicolau, Dupuy, & Brunel, 1990)) permettent de réussir à déposer à l'intérieur des pores mais le processus est fastidieux car elles sont des méthodes séquentielles. De plus SILAR (par la formation d'amas de cations), tout comme le dépôt chimique et le dépôt chimique en phase vapeur, présente le risque de colmatage des pores, ce qui limite l'infiltration et conduit à la formation de vides (Reijnen et al., 2004). Le principe de la méthode SILAR consiste en des cycles d'immersion successive du substrat dans des cations et des anions disposés séparément.

La vulgarisation de l'utilisation des cellules solaires nécessite une production à coûts réduits (en dessous de 1 \$/Watt-crête) (Dittrich, Belaidi, & Ennaoui, 2011; Savadogo, O, 1998; Savadogo, Oumarou, 2010). Pour ce faire, il serait plus économique de baisser la quantité de matériau utilisé

et/ou d'utiliser le moins de méthodes de dépôt possibles. L'utilisation des nanostructures permet de diminuer la quantité de matériau. Le choix d'une méthode peu coûteuse pour le dépôt de ces couches nanostructurées serait un plus dans ce processus de diminution des coûts d'élaboration. Dans la technologie de cellules solaires photovoltaïques tridimensionnelles, le matériau le plus utilisé pour l'élaboration de la matrice nanoporeuse de type n est le TiO_2 , meilleur candidat au rôle de conducteur d'électrons au vu des nombreux avantages qu'il présente (matériau peu coûteux, largement disponible, non-toxique et biocompatible) (Fujishima & Honda, 1972). Cependant jusqu'à présent, la réalisation de cellules solaires à base de TiO_2 se fait généralement par l'association de plusieurs techniques de dépôt, à savoir la pyrolyse par pulvérisation pour le dépôt du TiO_2 et d'autres techniques (telles que l'ALCVD, ILGAR, etc.) pour le dépôt de la couche absorbante et de la couche semi-conductrice de type p. Comme la pyrolyse par pulvérisation (ou pyrolyse aérosol) est beaucoup moins onéreuse (100 fois au moins) que ces techniques de l'ALCVD, ILGAR, etc. et qu'elle est déjà utilisée pour déposer du TiO_2 , il serait intéressant de l'utiliser aussi pour le dépôt de la couche absorbante et de la couche semi-conductrice de type p comme CuInS_2 . Un candidat prometteur au rôle d'absorbeur de lumière visible et de conducteur de trous se trouve être le CuInS_2 . Outre les nombreux avantages qu'il présente (GAP direct ≈ 1.5 eV, haut coefficient d'absorption : $\alpha = 5 \times 10^2 - 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, non toxique), son association au TiO_2 pour la réalisation de cellules solaires photovoltaïques donnent de bons résultats (Goossens & Hofhuis, 2008). Les cellules à base de $\text{TiO}_2 - \text{CuInS}_2$ ont atteint un rendement de surface active de l'ordre de 12.5% (Klaer et al., 1998).

Le dépôt du CuInS_2 à l'intérieur des nanopores de TiO_2 pour l'élaboration de réseaux interpénétrants a été réalisé par l'ALCVD (Nanu, M., Reijnen, Meester, Schoonman, & Goossens, 2004; Nanu, M., Schoonman, et al., 2004) et l'ILGAR (Kaiser et al., 2001). Les conditions expérimentales de la méthode ILGAR semblent être plus avantageuses que celles de la méthode à ALCVD car ILGAR peut se faire avec des substrats chauffés à 450 °C sans être sous vide (Allsop et al., 2006) alors que ALCVD nécessite un vide inférieur à 1 mbar à des températures comprises entre 100 et 500 °C en général (Roozeboom, 2000). De plus, si on annule le gaz réactif (gaz de chalcogénure d'hydrogène), alors cette méthode s'assimile à la pyrolyse aérosol.

La pyrolyse aérosol fait partie des méthodes de dépôt de couches minces à faible coût. Elle permet la croissance de grandes surfaces de couches minces uniformes (Marsillac, Zouaghi, Bernède, Ben Nasrallah, & Belgacem, 2003; Shirakata, Kannaka, Hasegawa, Kariya, & Isomura, 1999). Il en

existe deux principaux types : air pulsé et ultrasonique et une troisième dont le principe se résume à assister les deux premiers avec l'application d'un champ électrique (Perednis & Gauckler, 2005).

Dans le cas de la pyrolyse par pulvérisation à air pulsé (Hussain, Podder, & Saha, 2013; Ikeda et al., 2013), la pulvérisation est réalisée à l'aide d'un aérographe qui aspire la solution à travers un tube et la pulvérise à travers une buse où est fixé un ajutage selon le principe de l'effet Venturi. La pyrolyse par pulvérisation à air pulsé, tout comme la pyrolyse aérosol ultrasonique avec pour nébuliseur une buse d'impact (Kaiser et al., 2001), sont déjà utilisées pour le dépôt de couches minces de CuInS_2 . Ces deux méthodes produisent des gouttelettes de solution de précurseurs dont la taille varie de 10 à 1000 μm (Hussain et al., 2013) et les propulsent en un jet puissant vers la surface du substrat. Cela aboutit à un effet souvent contraire à celui préconisé pour la pyrolyse par pulvérisation, à savoir que les gouttelettes frappent la surface du substrat et s'étalent (Perednis & Gauckler, 2005). Il est possible d'obtenir cet effet avec la pyrolyse aérosol à ultrasons à base de transducteur (nébuliseur utilisant un système piézoélectrique pour transformer la solution en brume) en raison de l'aspect "flottant" du jet pulvérisé. La taille des gouttelettes ainsi produites varie de 1 à 10 μm .

La croissance de couches minces de CuInS_2 par la méthode de pyrolyse par pulvérisation ultrasonique à base de transducteur a, pour la première fois à notre connaissance, été réalisée par nos soins (article en voie de soumission) dans le laboratoire de nouveaux matériaux pour l'énergie et l'électrochimie (LANOMAT).

Notre travail porte donc sur le développement de cette technique pour le dépôt de couches minces de CuInS_2 , la caractérisation des couches obtenues et la définition des paramètres optimaux de dépôt. Il vise aussi à démontrer que c'est une technique très appropriée pour l'élaboration de ce que l'on appelle « absorbeur extrêmement mince » et subséquent pour la réalisation des réseaux interpénétrants de semi-conducteurs de types n et p à une échelle nanométrique, et par là l'élaboration des cellules solaires tridimensionnelles.

Le présent travail vise donc à démontrer que la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique à base de transducteur serait une méthode appropriée pour la fabrication à faible coût de cellules solaires 3D. Les différents paramètres expérimentaux qui permettent d'identifier et d'optimiser les conditions expérimentales de dépôts de CuInS_2 sont étudiées.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Comme le dit Emmanuelle Deleporte « le développement des énergies renouvelables, et particulièrement du photovoltaïque, implique toute une palette de solutions complémentaires » (Romney, 2015). L'une de ces solutions est l'élaboration de méthodes peu chères pour la production de matériaux semi-conducteurs pouvant entrer dans la fabrication de cellules solaires. Les travaux sur les méthodes d'élaboration de cellules solaires conjugués aux travaux de recherche de nouveaux matériaux pour application solaire ont abouti à une nouvelle génération de cellules solaires appelées les cellules solaires 3D. Ces cellules ont pour origine les résultats des travaux de Grätzel qui ont abouti à l'élaboration de la cellule Grätzel (O'Regan & Grätzel, 1991) qui est une cellule photoélectrochimique à pigment photosensible (DSSC – « Dye-Sensitized Solar Cells » en anglais) telle qu'illustrée à la figure 2-1.

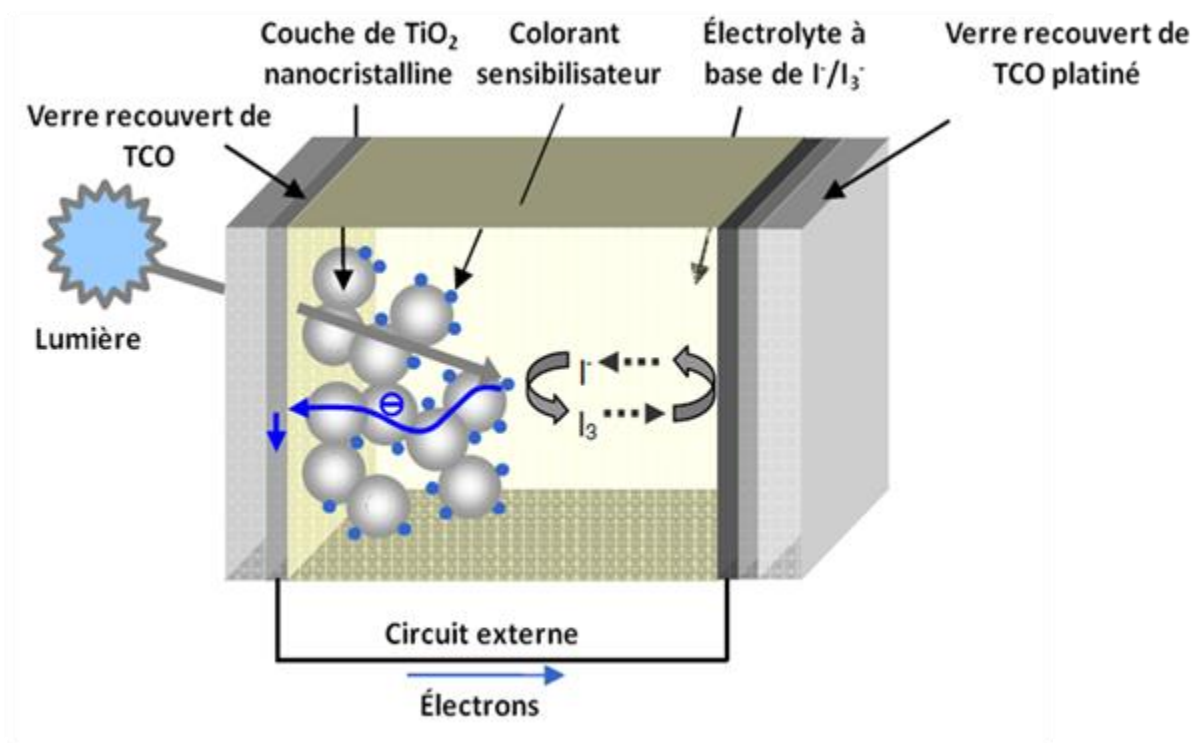


Figure 2-1. Schéma d'une cellule solaire à pigment photosensible à électrolyte liquide (Grätzel & Durrant, 2008).

La photoexcitation du pigment sensibilisateur (complexe-Ruthénium – « Ru-complex » en anglais) est suivie par l'injection d'électrons dans la bande de conduction de l'oxyde mésoporeux semi-conducteur (TiO_2 sur la figure 2-1) et le transport électronique à travers la couche mince d'oxyde métallique vers l'électrode de travail composé de verre oxyde conducteur transparent ou verre TCO (TCO – « Transparent conductive oxide » en anglais). La molécule du pigment est régénérée par le système redox, qui est lui-même régénéré à la contreélectrode platinisée par les électrons ayant traversé le circuit externe (Grätzel & Durrant, 2008).

Les travaux de Grätzel (Graetzel, 2001; O'Regan & Grätzel, 1991) ainsi que ceux de Heeger sur les hétérojonctions solides (Sariciftci, Smilowitz, Heeger, & Wudl, 1992; Yu, Gao, Hummelen, Wudl, & Heeger, 1995) ont démontré que les matériaux nanostructurés et nanocomposites peuvent être utilisés pour fabriquer des cellules solaires (Goossens & Hofhuis, 2008). Il ressort de ces travaux que la surface photoactive est réduite ce qui cause une absorption de la lumière dans une très proche proximité de l'interface active, à l'endroit où a lieu la séparation des paires électron-trou générées par l'absorption de la lumière incidente). Ensuite les porteurs de charge sont collectés par le TiO_2 (e^-) et l'électrolyte redox (h^+) dans le cas de la cellule Grätzel et par le C_{60} (e^-) et un polymère (h^+) pour le cas des hétérojonctions solides. Cependant, la précarité de la durée de vie de ces cellules et le coût élevé (30% du prix de panneau solaire (Dross et al., 2006)) de leur encapsulation (*pour préserver les matériaux qui composent les cellules des influences du milieu où elles sont utilisées et ainsi augmenter leur durée de vie*) a causé la recherche de cellules à base de nanocomposites solides afin de diminuer les coûts de production. Pour ce faire, des conducteurs inorganiques transparents de trous tels le CuI (Tennakone, Kumara, Kumarasinghe, Wijayantha, & Sirimanne, 1995) ou le CuSCN (O'Regan & Schwartz, 1997) ont été utilisés pour remplacer l'électrolyte redox liquide. Tout en utilisant le même design que celui initié par O'Regan, les chercheurs du *Hahn-Meitner-Institut à Berlin* (Ernst & et al., 2003; Kaiser et al., 2001; Rost, Sieber, Siebentritt, Lux-Steiner, & Koenekamp, 1999) ont introduit le concept de «absorbteur extrêmement mince» remplaçant tous les composants non solides d'une cellule DSSC par des composés inorganiques stables, tels les semi-conducteurs absorbant la lumière visible (CdTe , ZnTe , CuInS_2) pour remplacer le pigment photosensible tel qu'illustré aux figures 2-2 et 2-3.

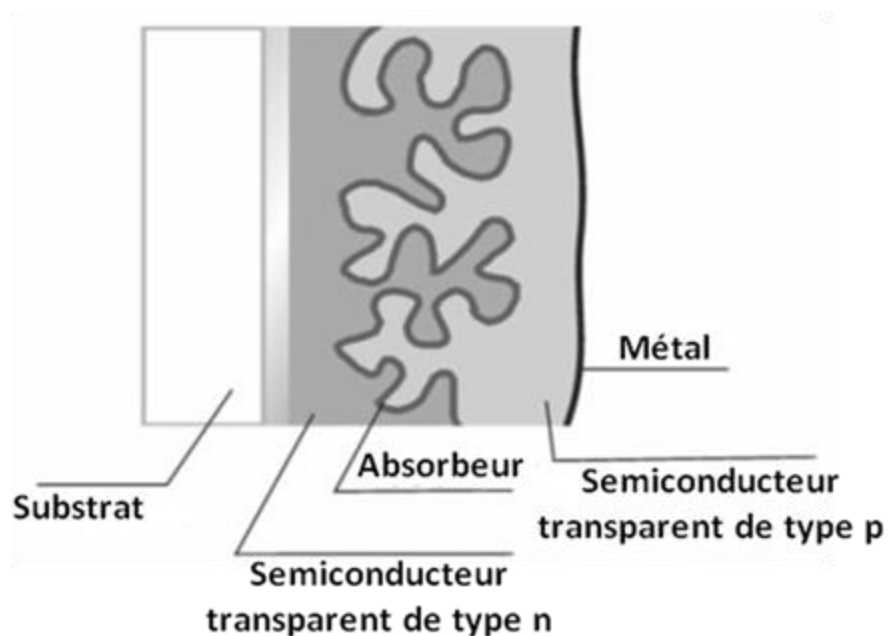


Figure 2-2. Esquisse d'une section transversale d'une cellule solaire à absorbeur extrêmement mince (Kaiser et al., 2001).

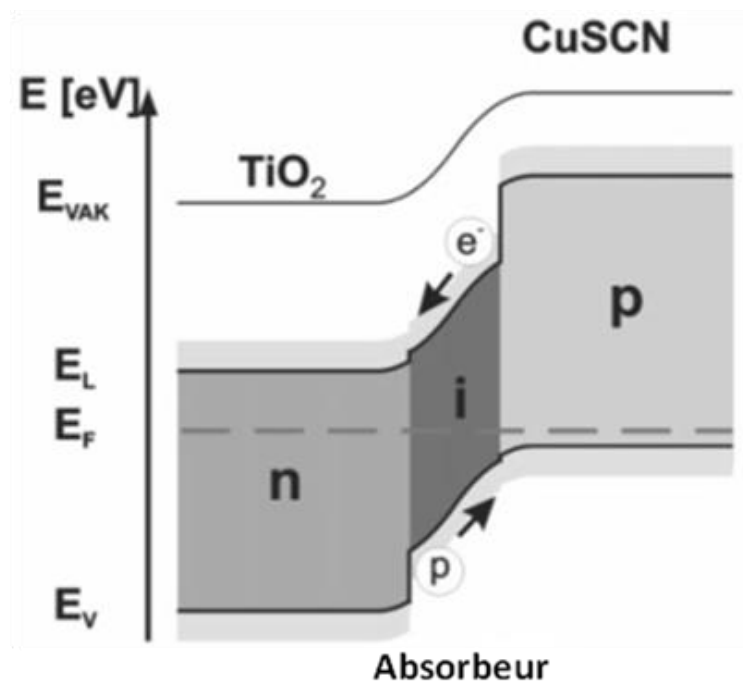


Figure 2-3. Schéma de bande d'une cellule contenant TiO_2 et $CuSCN$ comme semi-conducteurs de type n et p, respectivement, encadrant un absorbeur idéal ($CuInS_2$). Cette approche est basée sur le modèle d'Anderson (Kaiser et al., 2001).

On obtient ainsi une structure similaire au concept p-i-n où une couche mince (10 – 20 nm) absorbante, ici le CuInS_2 , est sandwichée, entre une couche conductrice d'électrons (TiO_2) et une couche conductrice de trous (CuSCN). La valeur de la bande interdite du CuInS_2 (1.5eV), inférieure à celle du TiO_2 (3.2 eV) et du CuSCN (3.6 eV) entraîne l'existence de barrières énergétiques qui empêchent les électrons et les trous de rebrousser chemin. Par exemple, une fois que les électrons provenant du CuInS_2 se trouvent dans le TiO_2 , leur flux de retour est inhibé. L'épaisseur de la couche d'absorption locale (d_{local}) doit être inférieure à la longueur de diffusion (L_{diff}) des porteurs de charge photo-générés pour minimiser les pertes de recombinaison dans l'absorbeur de la cellule solaire (Dittrich et al., 2011). Cependant, habituellement seulement une petite fraction de la lumière du soleil peut être absorbée à des valeurs d_{local} très faibles puisque la longueur d'absorption optique (α^{-1}) peut être beaucoup plus grande que d_{local} à une longueur d'onde donnée (λ). En conséquence, l'épaisseur de la couche absorbante doit être augmentée à une épaisseur de couche d'absorption effective (d_{eff}) en pliant la surface sur laquelle la couche d'absorption est déposée. Lorsque cette couche d'absorption est sandwichée et pliée (enveloppée) dans une matrice transparente, on parle d'**absorbeur extrêmement mince** (figure 2-2). Si elle n'est pas enveloppée, c'est-à-dire que son épaisseur permet que le matériau qui la recouvre ne soit pas plié aussi, on parle d'**absorbeur nanocomposite ultra mince**.

La conjugaison de tous ces concepts – pigment photosensible, hétérojonction solide et absorbeur nanocomposite ultra mince – a abouti à ce que l'on nomme cellules solaires 3D (figure 2-4). Dans ce genre de cellule, l'absorption de la lumière visible ainsi que le transport des trous a lieu dans un unique matériau qui se trouve à l'intérieur des pores, d'un conducteur d'électrons nanoporeux à large bandgap, remplies par un semi-conducteur de type p. L'hétérojonction ainsi créée permet l'absorption de la lumière quel que soit l'angle d'incidence, de réflexion et de réfraction, ce qui augmente la portion de lumière absorbée et subséquemment devrait permettre d'obtenir de hauts rendements de conversion. On parle alors d'**absorption tridimensionnelle**. Le meilleur candidat au rôle de conducteur d'électrons, depuis les travaux de Fujishima and Honda (1972) sur la photooxydation de l'eau, s'est avéré être le TiO_2 . Ce choix est justifié par les nombreux avantages qu'il présente pour la photochimie sensibilisée et la chimie photoélectronique: matériau peu coûteux, largement disponible, non-toxique et biocompatible et il est autant utilisé dans les produits de soins médicaux que pour les applications industrielles telles que la pigmentation de peinture. Quant au rôle d'absorbeur de lumière visible et de conducteur de trous, le choix se porte sur le

CuInS₂, dont les propriétés électrique et optique (GAP direct ≈ 1.5 eV, haut coefficient d'absorption), la non toxicité de ses constituants, en font un candidat prometteur pour les applications photovoltaïques (Kijatkina, Krunk, Mere, Mahrov, & Dloczik, 2003; Marsillac et al., 2003). Les cellules à base de TiO₂ – CuInS₂ (fig. 2-4) ont atteint un rendement de surface active de l'ordre de 12.5% (conversion de la lumière en électricité versus surface active) (Klaer et al., 1998). Dans cette optique, le développement de cellules solaires dites de type 3D, en l'occurrence celle à base de CIS (Cuivre-Indium-Soufre) présente un intérêt certain. Cependant, l'amélioration du rendement des cellules photoélectriques à bases de TiO₂ – CuInS₂ est confrontée au challenge qu'est la réalisation **des réseaux interpénétrants de semi-conducteurs de types n et p à une échelle de nanométrie** (Reijnen et al., 2004). Ce challenge a été relevé principalement par deux méthodes qui sont le dépôt chimique en phase vapeur par couches atomiques («Atomic Layer Chemical Vapor Deposition » - ALCVD) et la technique ILGAR («Ion Layer Gas Reaction») développées aux paragraphes 2.4.1 et 2.4.2 respectivement. Mais elles sont des techniques séquentielles ce qui résulte en la croissance de couches minces de faibles épaisseurs, de l'ordre de quelques angströms (ALCVD) à quelques nanomètres (ILGAR), pendant un temps considéré comme long (vitesse de dépôt = 100 à 300 nm/h) (Leskelä & Ritala, 2003). Elles sont donc des techniques consommatrices de temps, ce qui a un impact sur les coûts de production ce qui les rend inadéquates pour le dépôt de couches minces plus épaisses (quelques centaines de nanomètres au micromètre), couches présentant un intérêt certain dans le photovoltaïque notamment pour des applications comme couche absorbante. Il serait donc intéressant de développer une méthode alternative qui permettrait de faire croître des couches de plus grandes épaisseurs, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres au micromètre, en consommant moins de temps. La pyrolyse par pulvérisation ultrasonique, développée dans notre travail, se veut être cette alternative.

Nous présentons dans les paragraphes subséquents les aspects : Caractéristiques de CuInS₂, ses applications en optoélectronique, la notion d'absorbeur extrêmement mince (AEM), **les techniques d'élaboration des couches minces de CuInS₂ et une conclusion.**

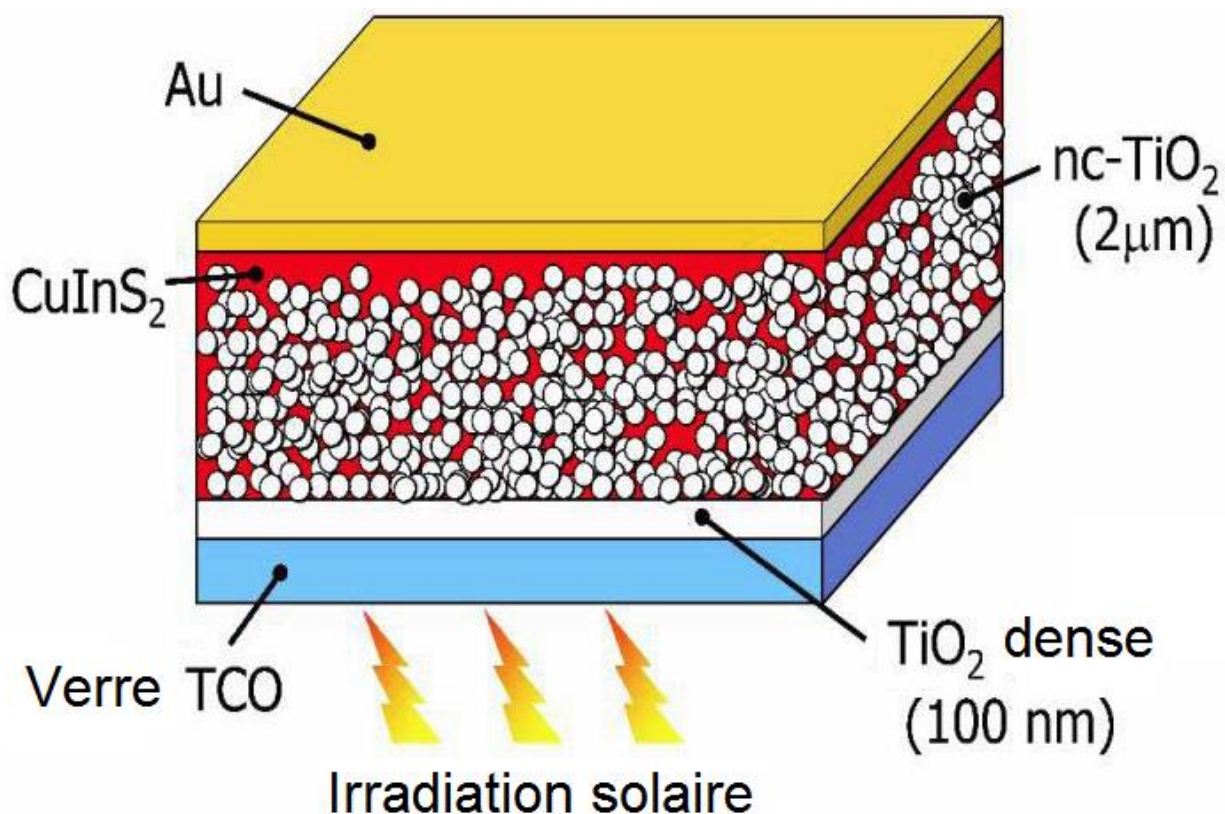


Figure 2-4 Représentation schématique de la structure cellule solaire inorganique 3D dans laquelle le TiO₂ et CuInS₂ sont mélangés à l'échelle du nanomètre pour former une hétérojonction tridimensionnelle (nc-TiO₂ – TiO₂ anatase nanostructuré) (Delft; Nanu, M., Schoonman, et al., 2004).

2.1 Présentation du CuInS₂

Le CIS est un semi-conducteur composé ternaire I-III-VI₂ ayant la structure chalcopyrite de paramètre de maille $a = 5.523 \text{ \AA}$ (Jaffe & Zunger, 1983; Wei, Zhang, & Zunger, 1999), tel que présenté à la figure 2-5, lorsqu'il se trouve en équilibre thermique jusqu'à 980°C. Au-delà de cette température, le CIS présente une transition en phase solide correspondant à une transformation ordre-désordre de la structure chalcopyrite vers la structure sphalérite, de type blende.

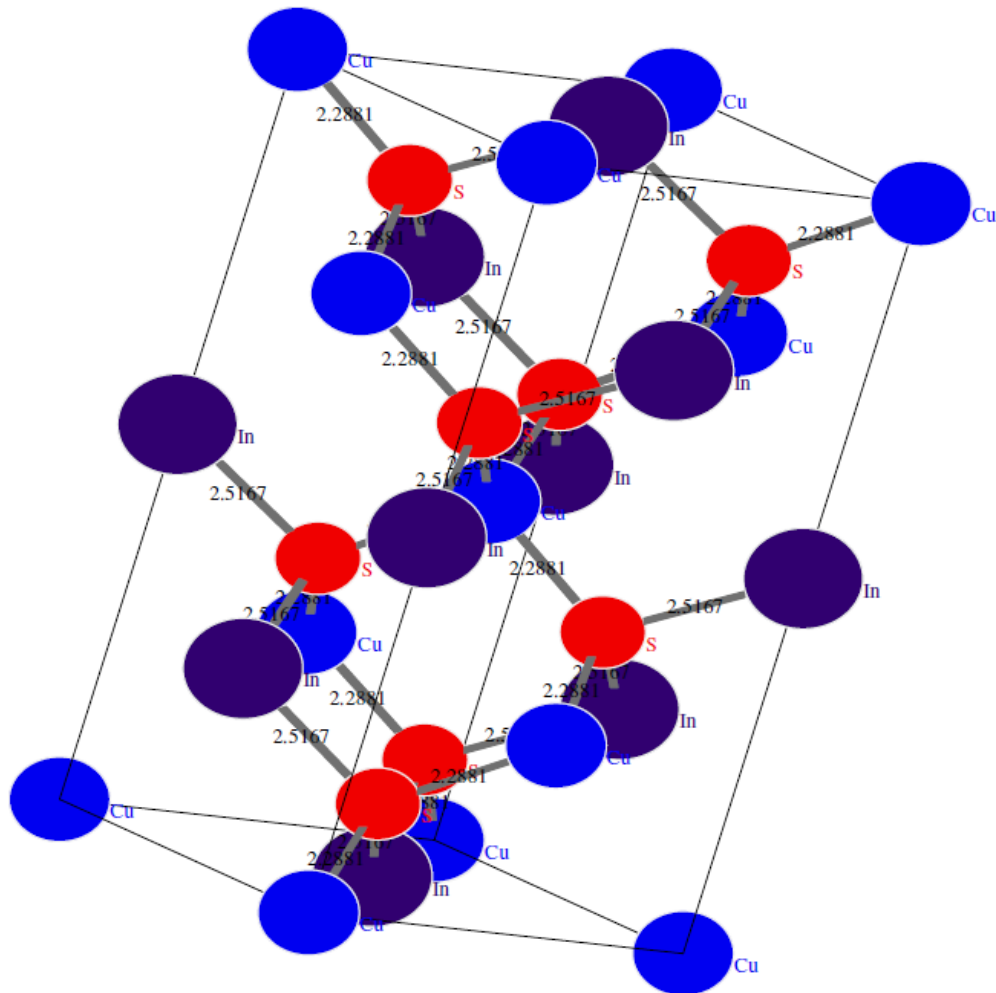


Figure 2-5. Cellule de CuInS₂ (Roncallo, 2009).

La structure de bande du CIS indique que c'est un semi-conducteur à gap direct comme représenté schématiquement sur la figure 2-6.

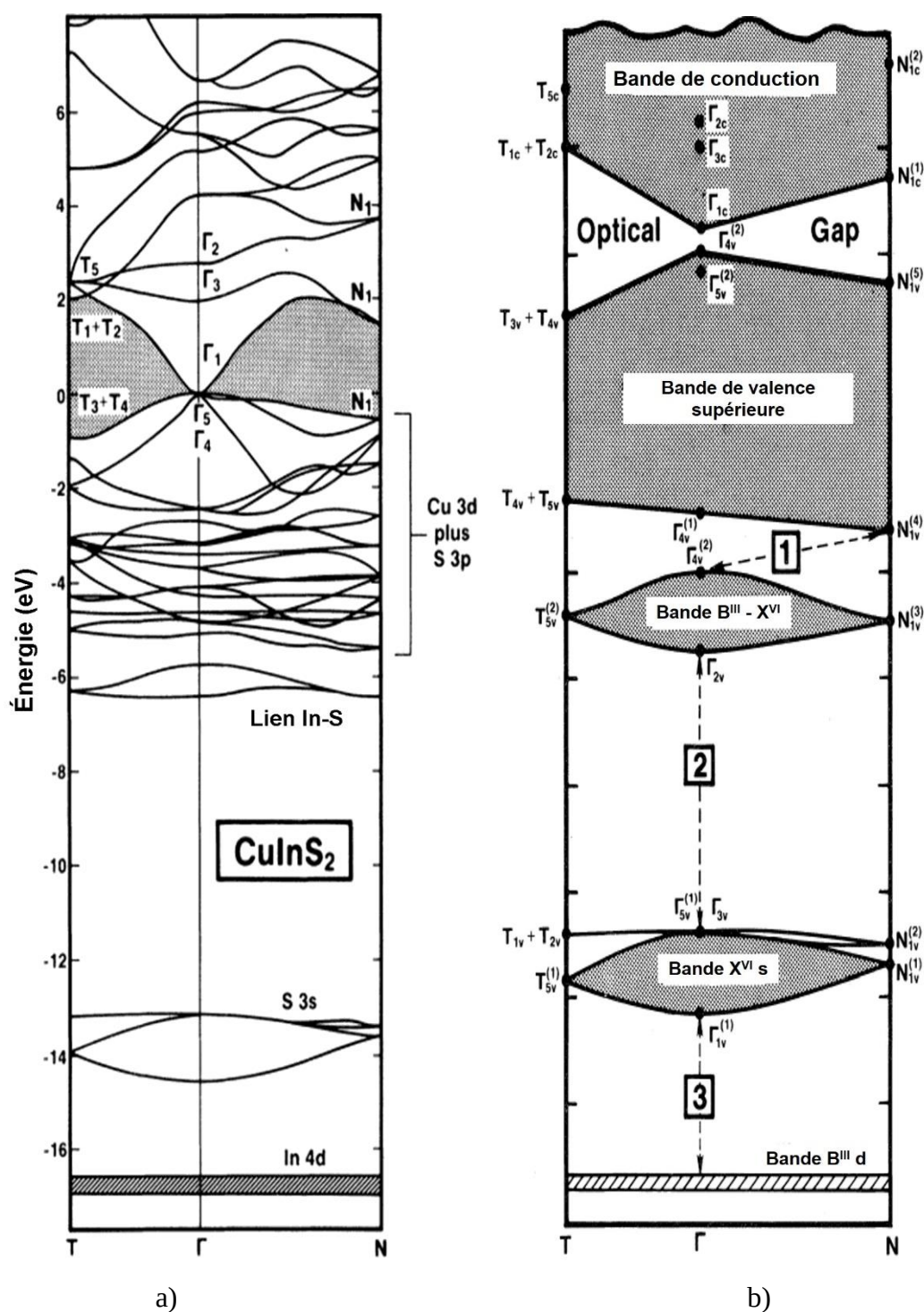


Figure 2-6. a) Structure de bande électronique de CuInS_2 obtenue en utilisant la corrélation de Ceperley (Ceperley, D., 1978; Ceperley, D. M. & Alder, 1980; Perdew & Zunger, 1981) et les paramètres de la structure cristalline. Le principe «largeur de bande» est désigné par les zones ombragées. b) une structure de bande générique (Jaffe & Zunger, 1983).

2.2 CuInS₂ et l'optoélectronique

Depuis les travaux de Loferski (Loferski, 1956) sur la détermination de la valeur optimum de la bande interdite (E_G) pour le choix de matériaux à utiliser comme convertisseurs d'énergie solaire, il est connu que la valeur optimum de la bande interdite se trouve dans la gamme $1.1 \text{ eV} < E_G < 2.0 \text{ eV}$. En fait si le choix est basé sur la volonté d'avoir un matériau dont le rendement de conversion théorique est supérieur à celui du silicium, alors on ne doit pas considérer les matériaux dont $E_G > 2.2 \text{ eV}$. En considérant une largeur de bande interdite maximale $E_{G\text{max}} = 2.2 \text{ eV}$, il a constaté que, lorsque l'absorption par l'atmosphère (gaz atmosphériques, humidité, poussière atmosphérique) de la radiation solaire augmente, $E_{G\text{max}}$ décroît jusqu'à la valeur minimale de 1.5 eV , qu'elle ne traverse jamais même lorsque les conditions d'absorption sont extrêmes. C'est la raison pour laquelle on tend à penser que la valeur optimum de la bande interdite doit être égale à 1.5 eV . Subséquemment, étant donné que le CuInS₂ a une bande interdite de 1.5 eV , on est en droit de penser que c'est le matériau idéal pour la fonction d'absorbeur dans la technologie des cellules solaires photovoltaïques.

Ainsi, la valeur de la largeur de bande interdite du CuInS₂, bien assortie au spectre solaire (figure 2-7), en ferait donc le candidat idéal pour jouer le rôle de couche mince absorbante dans la technologie des cellules solaires (<http://www.swissolarcharger.com>; Kodigala, 2010).

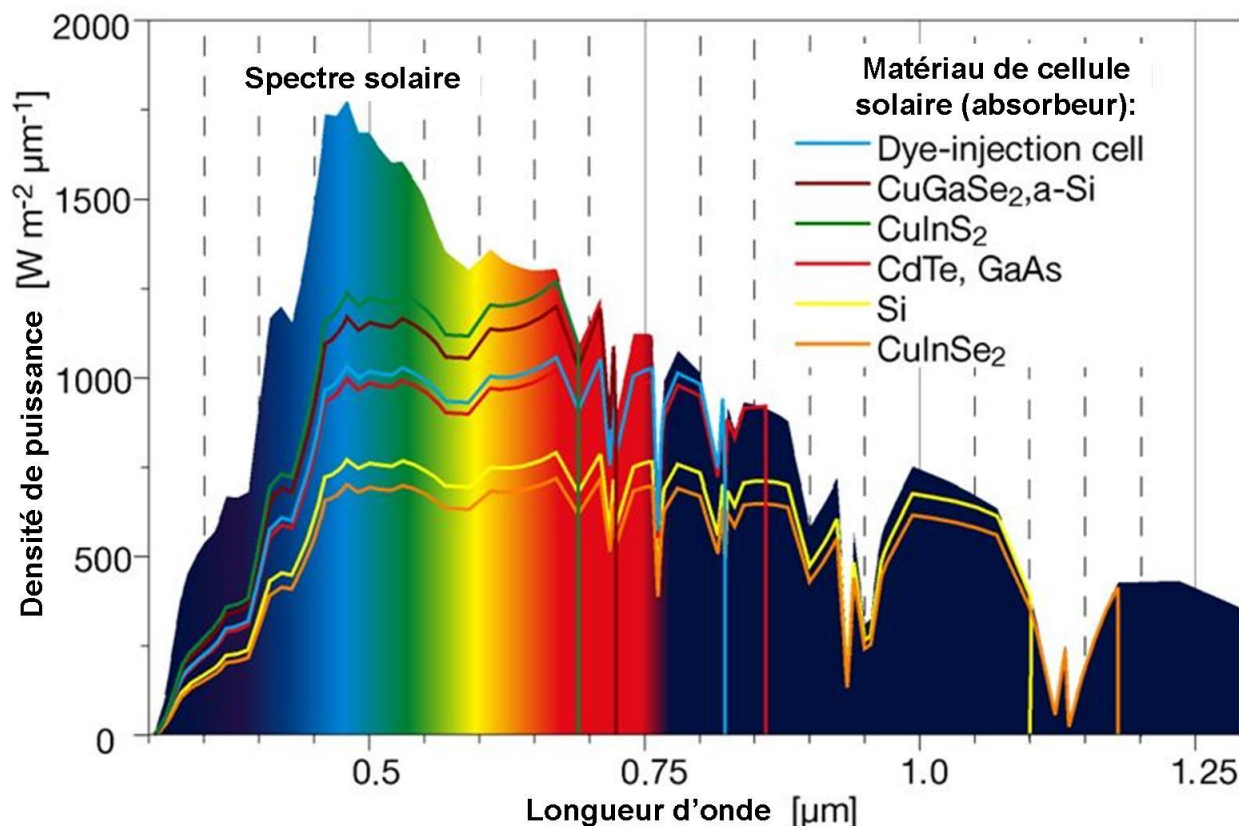


Figure 2-7 Spectre de l'efficacité solaire de différents absorbeurs. Sachant qu'un corps qui peut absorber une radiation peut l'émettre par le mécanisme inverse (Robitaille, 2009), l'efficacité solaire d'un absorbeur est donc le rapport de son rayonnement (densité de puissance) sur celui du soleil à une longueur d'onde donnée. (<http://www.swissolarcharger.com>)

Cependant la valeur de la bande interdite est fluctuante selon les conditions d'élaboration qui peuvent causer la formation d'état intermédiaires (lacunes, atomes interstitiels). En faisant varier sa composition intrinsèque elle peut prendre une valeur située dans l'intervalle de 1.3 à 1.5 eV (Bouzouita, Bouguila, & Dhouib, 1999; Kodigala, 2010). Cela est généralement le cas pour les couches minces obtenues par pulvérisation à cause de la formation des densités d'état de queue ou états électroniques intermédiaires situés en dessous du seuil de la bande de conduction ou au-dessus de sommet de la bande de valence.

Si les recherches sur le CuInS_2 comme matériau pour applications photovoltaïques ont débuté au début des années 1970 avec l'élaboration d'une cellule photoélectrochimique ayant un rendement de conversion de la lumière absorbée en électricité de l'ordre de 3% (Jager-Waldau, 2011;

Kazmerski & Sanborn, 1977; Robbins et al., 1978), la première preuve de son aptitude à être un bon matériau absorbeur dans la technologie des cellules solaires a été apportée par l'Institut Hahn-Meitner, en 1986, par la réalisation d'une cellule solaire électrochimique à base de CuInS_2 de type n et ayant un rendement de l'ordre de 9.7% utilisant l'électrolyte redox I^-/I_3^- -HCl (Jager-Waldau, 2011; Lewerenz, Goslowsky, Husemann, & Fiechter, 1986). Depuis, on a pu obtenir des rendements de l'ordre de 11.4% (Braunger, Hariskos, Walter, & Schock, 1996), de 12.5% pour la zone active avec du CuInS_2 de type n et de 11.1% pour la superficie totale (Klaer et al., 1998; Klenk, R et al., 2000; Siemer et al., 2001). Tout récemment, en incorporant du gallium, on a pu atteindre un rendement de l'ordre de 12.6 (Merdes et al., 2011) à 12.8% (Klenk, R. et al., 2011).

Une voie prometteuse faisant l'objet de recherches accentuées est l'utilisation du CIS comme matériau dans l'application des nanostructures et nanoparticules inorganiques dans le photovoltaïque. Parmi les cellules solaires, élaborées à partir de différents matériaux testés comme absorbeur sur du TiO_2 nanostructuré, celle dont la structure comprenait le CIS a présenté le meilleur rendement de conversion, de l'ordre de 4% (Dittrich et al., 2011; Nanu, M., Schoonman, et al., 2004). Dans cette cellule, le rôle du CIS a pour dénomination **absorbeur extrêmement mince**.

2.3 Notion d'Absorbeur extrêmement mince (AEM)

En technologie photovoltaïque, un aspect contradictoire relatif à la couche absorbante d'une cellule solaire est qu'elle doit être suffisamment mince pour permettre aux charges de passer facilement des sites où l'énergie solaire est absorbée aux sites qui les transportent mais elle doit également être suffisamment épaisse pour absorber la lumière efficacement. L'amélioration d'un aspect se fait au détriment de l'autre (Chandler, 2013). L'intérêt porté à l'épaisseur de la couche absorbante aboutit au développement de trois concepts illustrés à la (figure 2-8), à savoir l'absorbeur nanocomposite ultra-mince, l'absorbeur extrêmement mince et les points quantiques absorbeurs (Dittrich et al., 2011). Cependant les concepts «absorbeur nanocomposite ultra-mince» et «absorbeur extrêmement mince» prêtent souvent à confusion. En effet, bien qu'ils semblent assez similaires, il faut pourtant distinguer le concept d'absorbeur extrêmement mince de celui d'absorbeur nanocomposite ultra-mince.

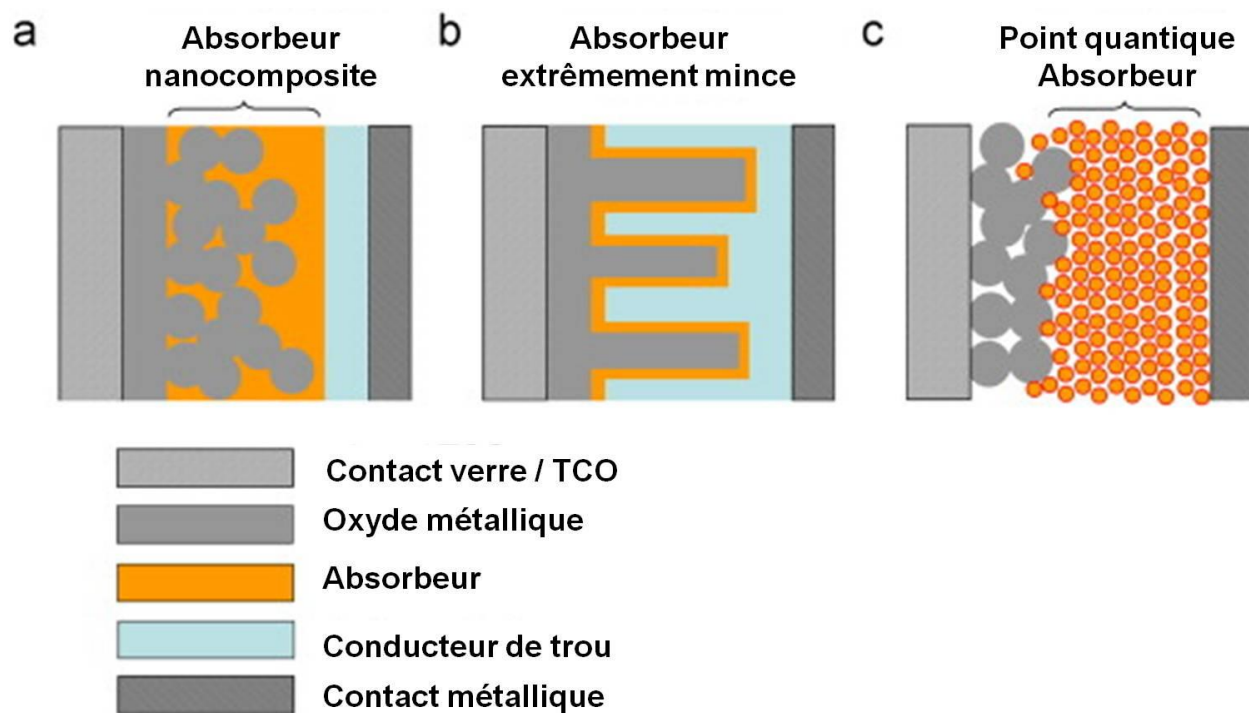


Figure 2-8. Coupes schématiques de cellules solaires inorganiques nanostructurées à l'état solide avec absorbeur nanocomposite ultra-mince (a), absorbeur extrêmement mince (b) et point quantique absorbeur (c) (Dittrich et al., 2011).

Un absorbeur nanocomposite inorganique solide peut être défini comme un milieu absorbeur effectif avec séparation de charge locale et des chemins de transport percolants séparés pour les électrons et les trous photo-générés (Herzog, Belaidi, Ogacho, & Dittrich, 2009). Deux matériaux s'interpénètrent l'un dans l'autre tandis que les dimensions locales des régions isotropes pour un matériau donné sont au moins inférieure à la moitié de la longueur de diffusion dans l'absorbeur « nu » (figure 2-9). Le concept de l'absorbeur nanocomposite ultra-mince vise à augmenter la longueur de diffusion de la matière absorbante à nue à une longueur de diffusion efficace qui est une caractéristique du nanocomposite (Dittrich et al., 2011; Herzog et al., 2009) (schématique sur la Fig. 2-8 (a)). L'idée consiste à séparer les électrons et les trous photo-générés localement à des distances plus grandes que le chevauchement de leurs fonctions d'ondes et de réduire de cette façon la probabilité de recombinaison. L'influence du contact de la charge sélective de limitation est réduite au minimum en le formant à une interface externe du nanocomposite absorbant (Dittrich et al., 2011; Herzog et al., 2009). La figure 2-9 présente les règles du design qui leur a permis de

démontrer l'augmentation de la longueur de diffusion, par l'introduction d'une morphologie nanocomposite, d'un absorbeur élaboré chimiquement par voie humide (Herzog et al., 2009).

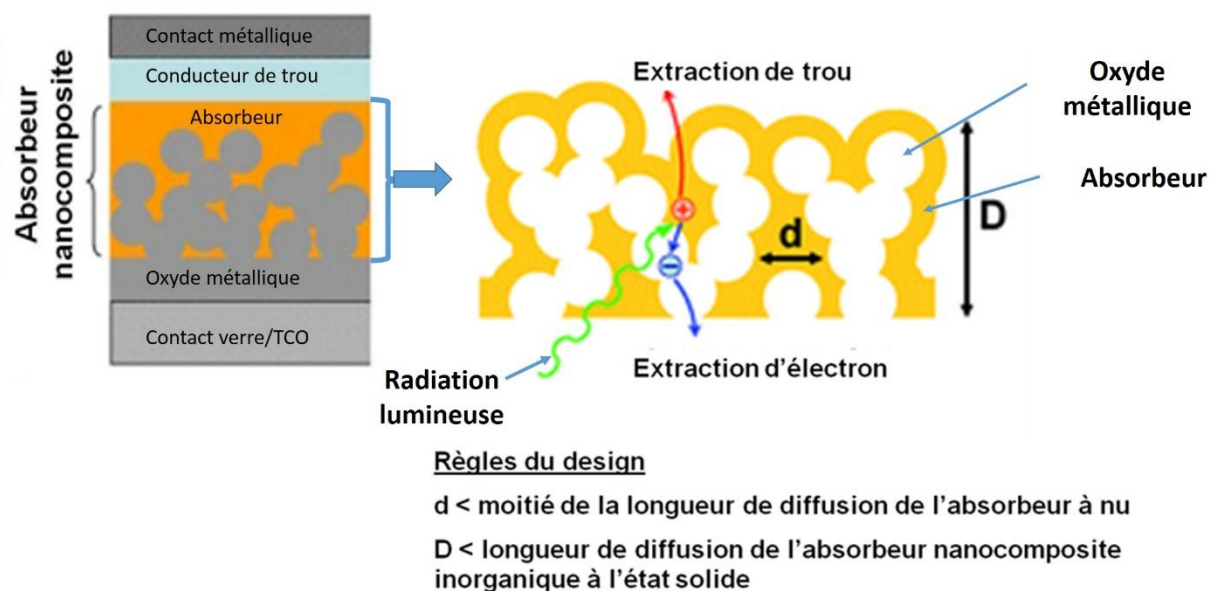


Figure 2-9. Règles du design pour obtenir l'augmentation de la longueur de diffusion, par l'introduction d'une morphologie nanocomposite (Dittrich et al., 2011), d'un absorbeur préparé chimiquement par voie humide (Herzog et al., 2009).

Le concept de l'absorbeur extrêmement mince, quant à lui, découle de la nécessité d'un absorbeur extrêmement mince d'être en contact entre un conducteur transparent d'électrons et un conducteur transparent de trous et d'être encasté dans une matrice transparente (figure. 2-8 (b)) (Dittrich et al., 2011; Möller, J, Fischer, Siebentritt, Könenkamp, & LuxSteiner, 1998). Une condition importante est la nécessité que l'épaisseur de la couche absorbeur locale soit sensiblement plus grande que la longueur de tunnellation afin d'éviter les shunts entre les conducteurs transparents d'électrons et de trous. Les cellules solaires à absorbeur extrêmement mince visent à combiner les avantages de l'utilisation de couches absorbantes très minces, produites facilement et à moindre coût, sur des substrats nanostructurés avec la stabilité des cellules solaires (à matériaux entièrement solides) utilisant des couches absorbantes inorganiques (Briscoe & Dunn, 2011). Une cellule type à absorbeur extrêmement mince comprend une couche d'absorbeur extrêmement mince à l'interface entre des semi-conducteurs nanostructurés de type n et de type p, interpénétrants. Par rapport au photovoltaïque plan, la grande surface de l'interface nanostructurée permet l'utilisation d'une

mince couche d'absorbeur sans sacrifier le volume de l'absorbeur (Majidi, 2012). Ainsi le concept de cellule à absorbeur extrêmement mince se présente comme un substrat nanostructuré revêtu d'un absorbeur inorganique très mince et complété avec un collecteur de trous à l'état solide. Ce collecteur de trous permet de réduire la probabilité de recombinaison

Un point quantique (QD) est un nanocristal composé de matériaux semi-conducteurs et suffisamment petit pour présenter des propriétés mécaniques quantiques (ses excitons sont confinés dans les trois dimensions spatiales). Les propriétés électroniques de ces matériaux sont intermédiaires entre celles des semi-conducteurs volumiques (« bulk » en anglais) et de molécules discrètes. La modification de la taille des points quantiques permet de moduler leurs bandes interdites dans un large éventail de niveaux d'énergie (Murray, Kagan, & Bawendi, 2000; Norris, 1995) ce qui conduit à une couverture plus large du spectre incident. Dans les cellules solaires à base de points quantiques, l'efficacité est limitée par la diffusion des excitons dans une couche-QD et par la séparation des excitons dans une hétérojonction entre la couche-QD et le substrat transparent (Dittrich et al., 2011).

Les concepts d'absorbeur ultra et extrêmement minces ainsi que celui de point quantique absorbeur font partie intégrante de la technologie d'élaboration des cellules solaires à base de nanostructures. Non seulement l'utilisation des nanostructures entraîne une réduction significative de la quantité de matériau utilisé et/ou des coûts finaux associés mais de plus les nanomatériaux de dimension une à trois offrent des occasions uniques pour optimiser un certain nombre de propriétés d'intérêt pour les futurs dispositifs photovoltaïques (propriétés thermique, physique, chimique, biologique, mécanique, électrique, optique) (Beard et al., 2014; Gupta, Alapatt, Podila, Singh, & Poole, 2009). Il est connu depuis longtemps que les propriétés des couches ultra-minces diffèrent de celles massives. La recherche dans le domaine de matériaux de dimension nanométrique dans la dernière décennie a établi que les propriétés du matériau dimension nanométrique diffèrent de celles des couches minces des matériaux correspondants. À l'échelle nanométrique les propriétés du matériau dépendent des confinements quantiques (Gupta et al., 2009). Le grand rapport surface-volume de nanomatériaux peut fournir divers avantages, et, en outre, des objets d'une taille de l'ordre de 1 à 20 nm peuvent également présenter des effets de quantification, qui deviennent plus prononcés avec la diminution de la taille. On obtient donc la capacité de manipuler la lumière (via

l'amélioration plasmonique, cristaux photoniques, et ainsi de suite) et de contrôler le flux d'énergie à peu près au niveau atomique (Beard et al., 2014).

Les concepts d'absorbeur ultra et extrêmement minces ainsi que celui de point quantique absorbeur découlent des objectifs que vise l'application des nanostructures et nanoparticules inorganiques dans le domaine du photovoltaïque. Ces objectifs sont les suivants :

- i. L'exploitation de semi-conducteurs à fort potentiel stratégique, qui ont de grands coefficients d'absorption ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (Solanki, 2011)), mais de très faible longueur de diffusion ($L_{\text{diff}} \ll \text{épaisseur de la couche}$ (Kirchartz, Bisquert, Mora-Sero, & Garcia-Belmonte, 2015)) des porteurs de charge photo-générés.

Les semi-conducteurs à fort potentiel stratégique sont des matériaux dont les coûts d'extraction pourraient être inférieurs à ceux du Si cristallin (0,039 ¢ / W) et dont le potentiel de production d'électricité serait égal ou supérieur à celui du silicium cristallin (~17000 TWH/an) (Wadia, Alivisatos, & Kammen, 2009).

- ii. Extension du potentiel stratégique des semi-conducteurs en mettant en œuvre des stratégies de piégeage efficace de la lumière (augmentation de la longueur de trajet optique) avec des nanostructures pour réduire la quantité de matériaux absorbants nécessaires.

La longueur du trajet optique d'un dispositif correspond à la distance qu'un photon non absorbé peut parcourir à l'intérieur de ce dispositif avant de s'en échapper. L'utilisation des nanostructures permet l'élaboration d'hétérojonctions à une échelle nanométrique. Dans les cellules solaires à base de ce type d'hétérojonctions, chaque porteur de charge photo-généré aura moins de distance à parcourir, donc aura moins de chance de se recombiner. Ceci permet à ces porteurs de contribuer plus à la puissance électrique de la cellule. En plus l'absorption de la lumière ne se fait pas sur un seul matériau mais sur deux ou plus de matériaux en même temps. Les nanostructures offrent la possibilité de contrôler et confiner la lumière dans des dimensions nanométriques. Ce contrôle amélioré de la propagation de la lumière dans les deux modes de résonance localisées et guidées permet une augmentation de l'absorption tout en réduisant l'épaisseur, c'est-à-dire la quantité de matériau utilisée. Cela entraîne subséquemment une réduction des coûts de production (Atwater & Polman, 2010; Ferry, Polman, & Atwater, 2011).

- iii. Réduction des coûts d'élaboration et de l'énergie du temps de récupération (energy pay-back time) des cellules solaires en réduisant les températures de traitement et/ou en appliquant des absorbeurs imprimables à partir de suspensions de nanoparticules absorbeur.

Les coûts actuels d'élaboration des cellules solaires avoisinent 1\$US/Watt-crête. Cela entraîne un coût moyen pour le consommateur de l'ordre de 0,10 \$US/kWh, ce qui est comparable au coût moyen de l'électricité du réseau aux États-Unis. Cependant, pour l'adoption généralisée de l'énergie solaire, les coûts de l'énergie photovoltaïque de nouvelle génération devraient probablement être réduits à la moitié ou au tiers du coût moyen de l'électricité de réseau (soit de 0,05 à 0,03 \$US/kWh) (Beard et al., 2014). L'énergie du temps de récupération détermine le temps pendant lequel un système photovoltaïque doit fonctionner pour amortir l'énergie qui a été dépensée à sa fabrication. Ce temps est de l'ordre de 4 ans pour les modules photovoltaïques de toit à base de silicium multicristallin (Efficiency, 2004).

L'un des défis à relever pour l'atteinte de ces objectifs est de trouver la technique d'élaboration appropriée des absorbeurs ayant les caractéristiques recherchées. Concernant le CIS, il en existe quelques-unes qui permettent de faire croître du CIS sur du TiO₂ nanostructuré.

2.4 Techniques d'élaboration des couches minces de CuInS₂

Il existe plusieurs méthodes pour faire croître des couches minces de CuInS₂. Les coûts de production, la facilité d'utilisation et la qualité des couches visées déterminent leur choix. Il existe différentes méthodes de préparation de cellules 3D à base de CIS telles que la co-évaporation sous vide (Jaffe & Zunger, 1983), la déposition électrochimique (Wei et al., 1999), la pyrolyse par pulvérisation (Goossens & Hofhuis, 2008; Loferski, 1956; Roncallo, 2009) etc. Dans la technologie des cellules solaires photovoltaïques tridimensionnelle, il en est trois qui sortent du lot, à savoir « **l'Atomic Layer Chemical Vapor Deposition (ALCVD)** » (Barron, 2011; Beneq, 2010; Nanu, Marian, Reijnen, Meester, Goossens, & Schoonman, 2003; Nanu, M., Reijnen, et al., 2004; Nanu, M., Schoonman, et al., 2004), « **l'Ion Layer Gas Reaction (ILGAR)** » (Kaiser et al., 2001) et la **pyrolyse par pulvérisation** (« Spray Pyrolysis (SP)»). Les deux premières permettent la

réalisation des réseaux interpénétrants de semi-conducteurs de types n et p à une échelle nanométrique en infiltrant du CuInS_2 à l'intérieur des pores de TiO_2 nanostructuré (Kaiser et al., 2001; Nanu, M., Reijnen, et al., 2004; Nanu, M., Schoonman, et al., 2004) tandis que la troisième est surtout généralement utilisée pour le dépôt de couches minces de CuInS_2 . En effet, pour des raisons économiques, la pyrolyse par pulvérisation retient l'attention car elle permet le dépôt à bas prix de grandes surfaces de couches minces ayant une bonne uniformité (Bouzouita et al., 1999; Marsillac et al., 2003). De plus cette technique permet d'avoir un certain contrôle sur la composition, cristallinité, les défauts, les propriétés optiques et la conductivité de la couche mince visée (Jaffe & Zunger, 1983).

2.4.1 La technique ALCVD

Pouvant être librement traduit en français comme étant le « dépôt chimique en phase vapeur par couches atomiques », l'ALCVD (Barron, 2011; Beneq, 2010; Dow Corning Corporation; Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie; Institute of Applied Synthetic Chemistry; Van Delft, Garcia-Alonso, & Kessels, 2012) se définit comme une technique de croissance séquentielle de couches minces permettant le dépôt contrôlé de couches minces de haute qualité tout en assurant une excellence couverture de la surface, qu'elle soit plane ou présentant des aspérités. Le principe de l'ALCVD se résume aux quatre étapes suivantes représentées à la figure 2-10:

- a) **Exposition** du substrat au premier précurseur gazeux (**Injection** d'une vapeur élémentaire ou d'un composé volatile de l'élément) et **chimisorption** d'une monocouche du réactif à la surface du substrat.
- b) **Purge** de la chambre de réaction par un gaz inerte pour éliminer l'excès du réactif se trouvant dans la phase gazeuse ainsi que les espèces physisorbées se trouvant à la surface de la monocouche formée.
- c) **Exposition** du substrat au second précurseur gazeux et **chimisorption** du second réactif à la surface de la monocouche du premier réactif. Il s'ensuit une réaction d'échange entre les deux réactifs qui conduit à la formation de la couche du matériau désiré et des produits secondaires gazeux.

- d) **Purge** de la chambre de réaction par un gaz inerte pour éliminer tous les produits secondaires gazeux.

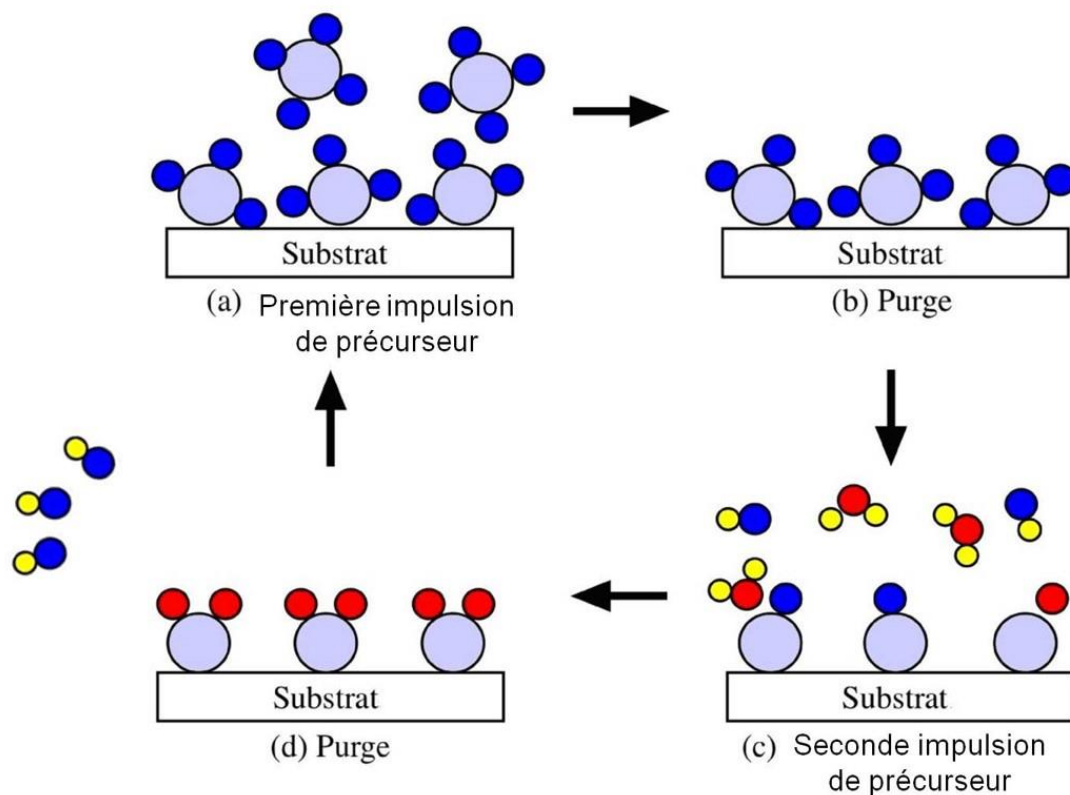


Figure 2-10. Représentation schématique des différentes étapes de l'ALCVD (Barron, 2011).

Ainsi l'ALCVD se résume au dépôt successif de deux monocouches, l'une sur l'autre, suivi d'une interaction entre elles. Cette interaction aboutit à la formation d'une monocouche du matériau désiré tel que présenté à la figure 2-11. La cinétique de réaction entre les deux couches est tributaire de la température. Un traitement thermique est donc nécessaire. Le processus est répété autant de fois que nécessaire jusqu'à obtention de l'épaisseur désirée. On parle de croissance séquentielle.

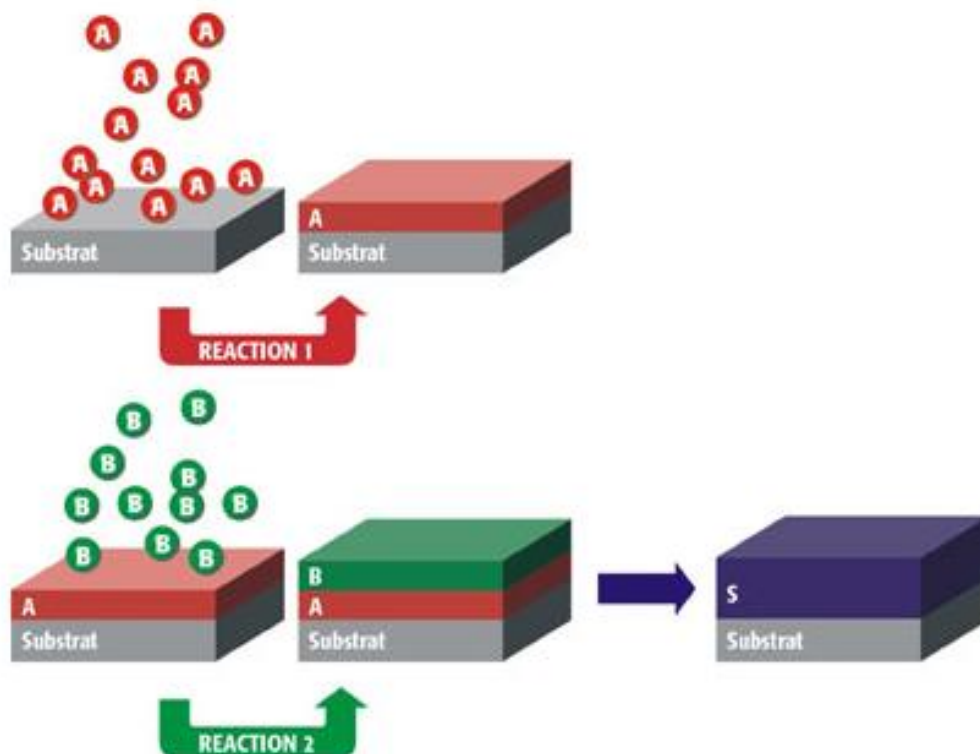


Figure 2-11. Représentation schématique du processus de formation de la couche désirée (Institute of Applied Synthetic Chemistry).

La figure 2-12 est une représentation schématique du montage expérimental nécessaire à la réalisation de l'ALCVD. On y distingue une chambre où se trouve le substrat. Cette chambre possède une entrée et une sortie. A l'entrée sont connectés trois conduits par où sont injectés de manière alternative les gaz contenant les précurseurs nécessaires à la croissance des monocouches une et deux respectivement et le gaz inerte pour la purge. A la sortie est connectée une pompe qui permet l'évacuation des sous-produits lors de la purge. Le processus peut ainsi être répété autant de fois que nécessaire. Généralement, dans la plupart des systèmes ALCVD, un gaz inerte est injecté en continu, selon une configuration ondulante, et les précurseurs sont injectés sous forme d'impulsions très courtes dans ce flux de transport. Le flux de gaz porteur transporte alors les impulsions-précurseurs comme des "vagues" successives à travers la chambre de réaction, suivie par une ligne de pompage, des systèmes de filtrage et, par la suite, une pompe à vide (Beneq, 2010).

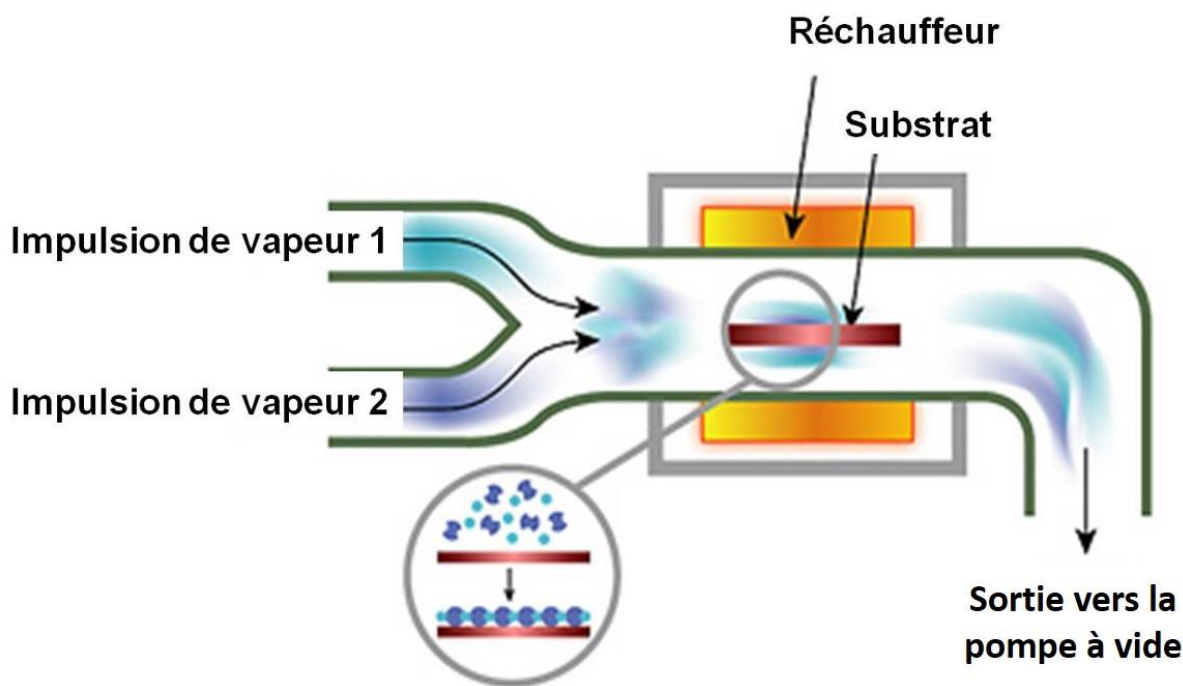


Figure 2-12. Représentation schématique du montage expérimental nécessaire à la réalisation de l'ALCVD (Dow Corning Corporation).

L'ALCVD est un processus qui se distingue du dépôt chimique en phase vapeur (CVD) conventionnel par ce fait qu'il divise la réaction chimique CVD en deux demi-réactions autolimitées ou en deux réactions de surface séparées, ce qui permet le contrôle d'une façon très précise de l'épaisseur (de l'ordre d'une seule couche atomique en raison de réactions de surface saturées) et la composition de la couche mince déposée. On obtient ainsi des couches minces uniformes, avec une surface homogène (sans piqûres ou très faible densité), cristallines, de très faibles épaisseurs (de l'ordre de l'angström ($\geq 1 \text{ \AA}$)) (Beneq, 2010; Van Delft et al., 2012)). L'épaisseur des couches obtenues est fonction du nombre de cycles et ainsi du temps de dépôt. Ainsi pour obtenir des couches plus épaisses, la durée du dépôt sera fonction de l'épaisseur visée et de la durée d'un cycle. De plus, de par le fait que le dépôt se fasse en deux réactions chimiques de surface séparées, la croissance d'une couche mince sur une surface non plane, présentant de très forts rapports d'aspect, est réalisable avec l'ALCVD, ce qui est une justification de plus de l'attrait et de l'intérêt qu'elle suscite dans le domaine de la technologie solaire tridimensionnelle, telle que l'induit la figure 2-13. Ici sont comparés l'ALCVD (ALD – Atomic Layer Deposition), la technique

d'ablation laser (PDL – Pulsed Laser Deposition), le dépôt chimique en phase vapeur (CVD – Chemical Vapor Deposition), le dépôt physique ionisée en phase vapeur (I-PVD – Ionized Physical Vapor Deposition) et le dépôt physique en phase vapeur (PVD – Physical Vapor Deposition). On y constate que l'ALCVD est la méthode qui permet une couverture optimale et complète des surfaces présentant des aspérités.

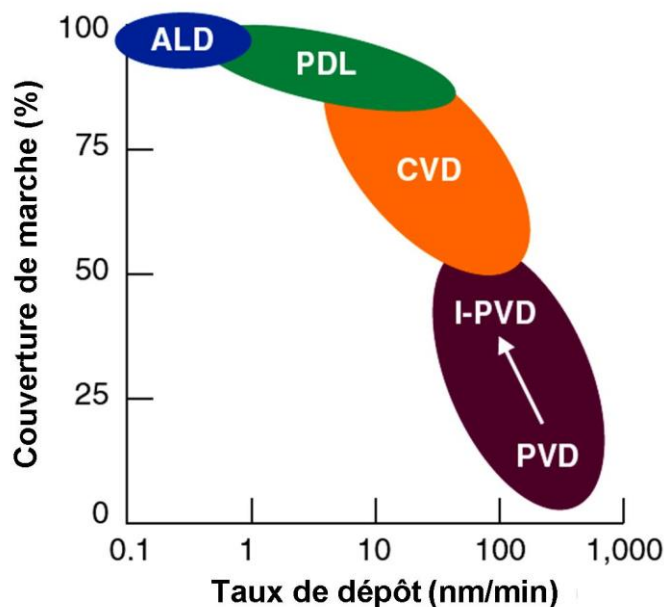


Figure 2-13. Couverture de la marche et taux de dépôt vs technique de dépôt (Technology Backgrounder, 2006; Thein, 2006).

L'ALCVD permet de déposer une vaste gamme de matériaux pour des applications diverses telle que le revêtement ou le solaire photovoltaïque.

Un autre aspect intéressant de l'ALCVD est que du fait de la croissance séquentielle des couches minces, on peut obtenir une structure multicouche en faisant varier les précurseurs de manière cyclique et ainsi obtenir des couches minces superposées de différents matériaux et/ou de différentes compositions (Barron, 2011).

L'ALCVD est fortement dépendante de la température qui est déterminée par la nature des précurseurs (risque de condensation si trop basse et d'évaporation si trop élevée). Elle est généralement comprise dans un intervalle allant de 50 à 500 °C (Barron, 2011; Beneq, 2010).

En résumé, l'ALCVD est une méthode de dépôt sous vide à basse pression ou atmosphérique qui comprend deux mécanismes fondamentaux :

- Processus de chimisorption à saturation qui confère aux couches minces une excellente adhérence.
- Procédé de réaction chimique de surface séquentielle.

Ses caractéristiques sont condensées par Beneq (Beneq, 2010) de la manière suivante :

Excellente adhérence : la chimisorption des précurseurs à la surface du substrat offre une excellente adhérence.

Saturation : les réactions autolimitantes de surface permettent un traitement automatique et éliminent le besoin d'un surdosage précis et d'une présence continue de l'opérateur.

Séquentiel : la croissance séquentielle numérique assure une excellente précision, sans la nécessité d'un feedback extensif in situ ou d'une présence de l'opérateur.

Les réactions de surface contrôlées : les réactions de surface permettent des revêtements conformes inconditionnellement, indépendamment de si le substrat est dense, poreux, tubulaire, une poudre ou autre forme complexe.

Précise et reproductible : l'épaisseur de la croissance du film pendant un cycle de ALCVD unique est un processus spécifique, mais généralement d'environ 1 Å.

Mince, dense et lisse : ALCVD permet le dépôt de couches de moins d'un nanomètre d'épaisseur. Des revêtements aussi minces que 0,8 nm sont actuellement utilisés dans certaines applications industrielles.

Haute capacité : La croissance contrôlée en surface permet de déposer de grandes quantités de couches minces ainsi que de recouvrir de grandes surfaces.

ALCVD assisté de Plasma : le revêtement d'ALCVD peut également être modifiée par l'application de plasma au cycle de dépôt, par exemple, pour permettre le revêtement avec des oxydes et des nitrures de basse température et de certains métaux.

Roll- to-roll et ALD continue : le revêtement Roll-to-Roll ouvre la porte à de nombreuses nouvelles applications ALCVD dans, par exemple, l'industrie de l'électronique flexible.

ALD sur des particules et des poudres : La combinaison de revêtement conforme avec les substrats de particules crée des occasions complètement nouvelles comme, par exemple, modifier les propriétés de diffusion de matériaux de batterie et beaucoup plus.

Cependant l'ALCVD présente aussi certains désavantages. Son désavantage majeur est son caractère séquentiel qui en fait une méthode consommatrice de temps (Leskelä & Ritala, 2003). On la caractérise donc de méthode lente (vitesse de dépôt = 100 à 300 nm/h) ce qui n'est pas pratique pour faire croître des couches d'épaisseurs micrométriques. De plus, étant une méthode

chimique, il y a toujours risque de résidus issus des précurseurs qui peuvent nuire à la pureté de la couche obtenue. Un autre inconvénient est le fait que la déposition de matériaux technologiquement important comme le silicium et le germanium nécessite des coûts considérables et n'est donc pas rentable.

2.4.2 La technique ILGAR

Développée par Möller et al (Möller, J. et al., 2000), l'ILGAR (Allsop et al., 2006; Fischer et al., 2011; Fischer et al., 2003) est une technique peu coûteuse de dépôt de couches minces de sulfure et de chalcogénure à pression atmosphérique. Tout comme l'ALCVD, l'ILGAR se définit comme une technique de croissance séquentielle de couches minces permettant le dépôt contrôlé de couches minces de haute qualité tout en assurant une excellente couverture de la surface, qu'elle soit plane, présentant des aspérités ou poreuse. Plus simplement il s'agit du dépôt cyclique d'une couche ionique contenant un sel de métal et la conversion subséquente de ce sel en sulfure ou oxyde en utilisant un gaz réactif. Le principe de l'ILGAR se résume aux trois étapes suivantes représentées à la figure 2-14:

- a) l'application d'une solution de précurseur sur un substrat par immersion ou pulvérisation,
- b) le séchage dans un courant de gaz inerte afin se débarrasser de résiduel de solvant,
- c) la sulfuration du précurseur solide par le sulfure d'hydrogène gazeux.

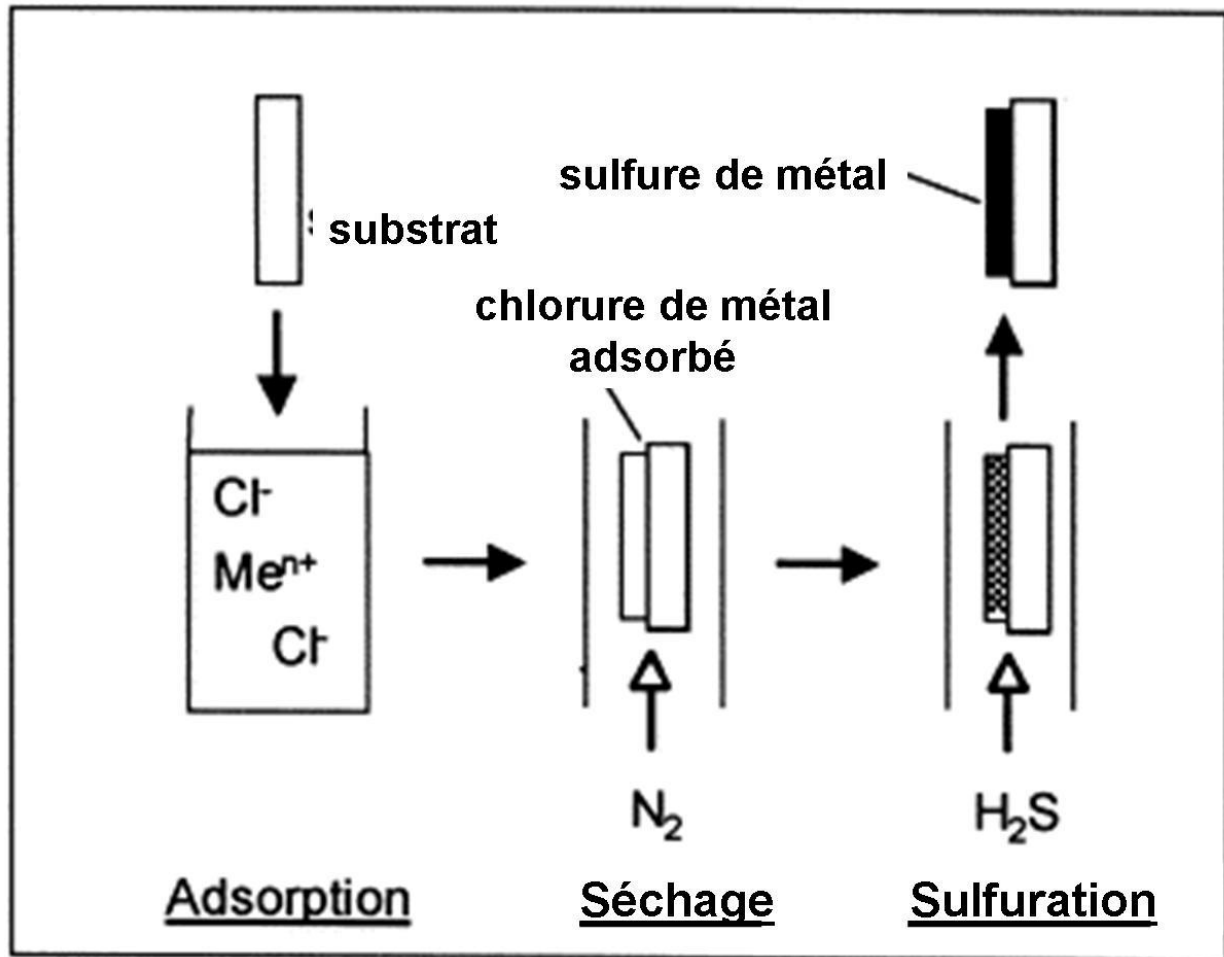


Figure 2-14. Représentation schématique des différentes étapes de l'ILGAR (Möller, J. et al., 2000).

On peut y ajouter, par analogie à l'ALCVD, une quatrième étape où l'échantillon obtenu est soumis à un flux de gaz inerte pour le débarrasser de produits résiduels. On obtient ainsi principe similaire illustrée de la façon suivante :

- immersion ou pulvérisation**
- séchage et purge**
- sulfuration**
- purge.**

Ainsi l'ILGAR se résume à un processus de croissance d'une couche mince suivie de sa sulfuration pour aboutir à l'obtention d'une couche mince du matériau désiré. Une fois que cette couche mince est réalisée, la croissance par cycle de trempage est constante et reproductible au cours du processus. Le processus est répété autant de fois que nécessaire jusqu'à obtention de l'épaisseur désirée. On parle de croissance séquentielle.

La méthode ILGAR qui utilise le dépôt de la solution précurseur par immersion porte le nom de Dip-ILGAR (Immersion-ILGAR). Celle qui utilise la pulvérisation, développée par Allsop et al (Allsop et al., 2006), porte, quant à elle, le nom de Spray-ILGAR (pulvérisation-ILGAR). Elle est représentée à la figure 2-15. La pulvérisation peut se faire soit avec un nébuliseur de gaz sous pression, soit avec un nébuliseur ultrasonique.

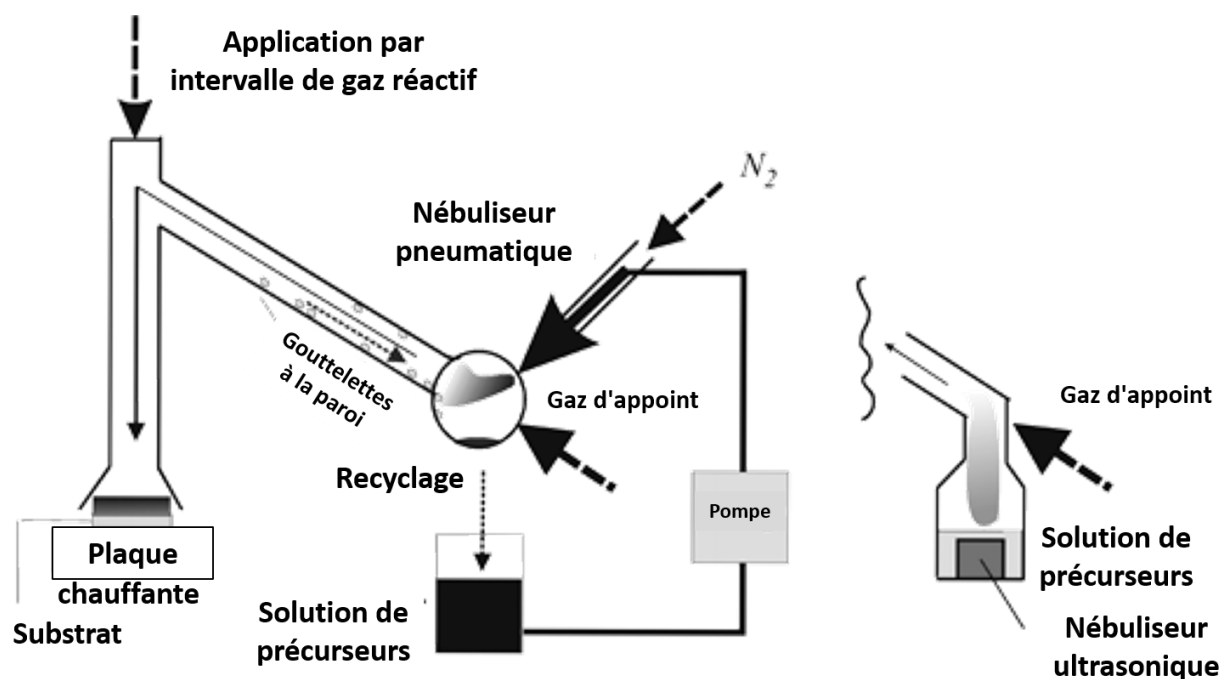


Figure 2-15. Schéma de montage expérimental pour le dépôt de chalcogénure métallique par pulvérisation-ILGAR: (à gauche) avec nébuliseur de gaz sous pression; (à droite) avec nébuliseur ultrasonique (Fischer et al., 2003).

La pulvérisation-ILGAR présente trois avantages principaux sur l'immersion-ILGAR :

- la croissance beaucoup plus rapide de la couche (taux de déposition > 1nm/cycle),
- la position du substrat horizontal et
- le remplacement d'au moins la majorité du solvant organique par de l'eau.

Les deux derniers points sont d'une importance particulière pour la production industrielle sécuritaire et peu coûteuse en ligne: le support ne doit pas être enlevée de la bande transporteuse, et l'utilisation de l'eau est moins coûteuse et plus sûre. En effet, en immersion-ILGAR, le taux de déposition par cycle est limité à environ 1 nm par la couche mince liquide adhérente et il n'est pas aisé d'intégrer l'immersion dans un processus en ligne (Fischer et al., 2011).

Cependant, en ajoutant de l'éthanol à la solution aqueuse, on améliore l'humidification du substrat (Fischer et al., 2003). On obtient aussi des couches de meilleures qualités en utilisant des solutions alcoolisées lors de pulvérisation vers des substrats plus chauds (> 200°C) (Fischer et al., 2011). De plus, la prise en compte de l'impact, que le flux gazeux a sur le taux de croissance des couches minces ainsi que sur leur qualité, a emmené le groupe du Pr Fischer a développé modifié la configuration de leur système pour aboutir à ce qu'il nomme à présent leur système standard de pulvérisation-ILGAR, tel que schématisé à la figure 2-16 (Allsop et al., 2006; Fischer et al., 2011). Ici, la solution précurseur est transformée en brume (atomisation) par un générateur ultrasonique et transporté vers le substrat par un gaz porteur (l'azote).

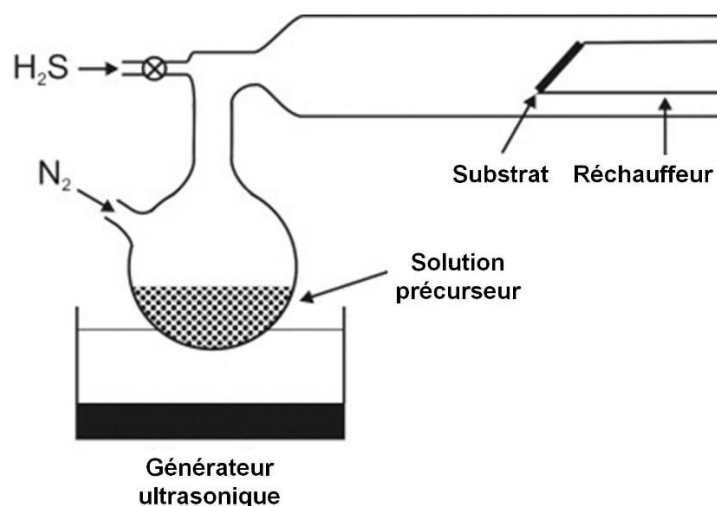


Figure 2-16. Représentation schématique de la configuration de l'équipement de pulvérisation-ILGAR mis en place par l'équipe du Pr Fischer (Allsop et al., 2006).

2.4.3 La technique de pyrolyse par pulvérisation (SP)

Dénommée en anglais « spray Pyrolysis (SP)» (Chamberlin & Skarman, 1966; Filipovic, 2012; Filipovic et al., 2013; Okuyama, 2002; Perednis & Gauckler, 2005) et pouvant être traduite en français par « pulvérisation aérosol », « pyrolyse par pulvérisation » ou « pulvérisation pyrolyse », la SP peut être présentée comme une simplification du procédé ILGAR par l'élimination de l'étape de réaction de la couche de précurseur avec un gaz réactif (sulfuration). On pourrait donc la définir, par comparaison avec l'ALCVD et l'ILGAR, comme une technique de croissance non séquentielle de couches minces de haute qualité tout en assurant une excellente couverture de la surface, qu'elle soit plane ou non.

Premièrement introduite par Chamberlin et Skarman en 1966 pour faire croître des couches minces de CdS à des fins d'application de cellules solaires (Chamberlin & Skarman, 1966), le principe de la SP consiste en la pulvérisation d'une solution de sel de métal (sel précurseur dissout dans un solvant – par exemple un mélange de solution aqueuse de chlorure de cadmium et de thiourée) sur un substrat chauffé (figure 2-17).

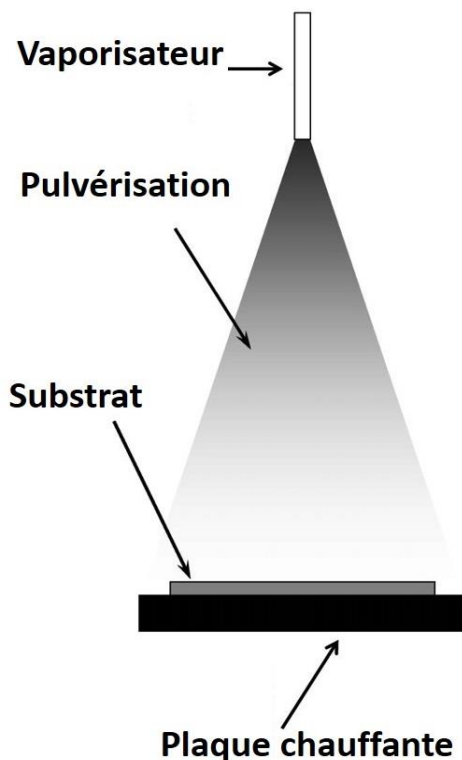


Figure 2-17. Représentation schématique du procédé de pyrolyse aérosol (Perednis & Gauckler, 2005).

Le principe de la SP, présenté à la figure 2-18, peut se résumer en les quatre étapes suivantes (Filipovic, 2012; Filipovic et al., 2013; Okuyama, 2002):

1. L'atomisation de la solution de précurseur.
2. Le transport par aérosol des gouttelettes jusqu'au substrat.
3. L'évaporation du solvant suivie de l'étalement du sel précurseur (gouttelette liquide) sur le substrat.
4. Le séchage et de la décomposition du sel précurseur pour initier la croissance du film (réaction de pyrolyse).

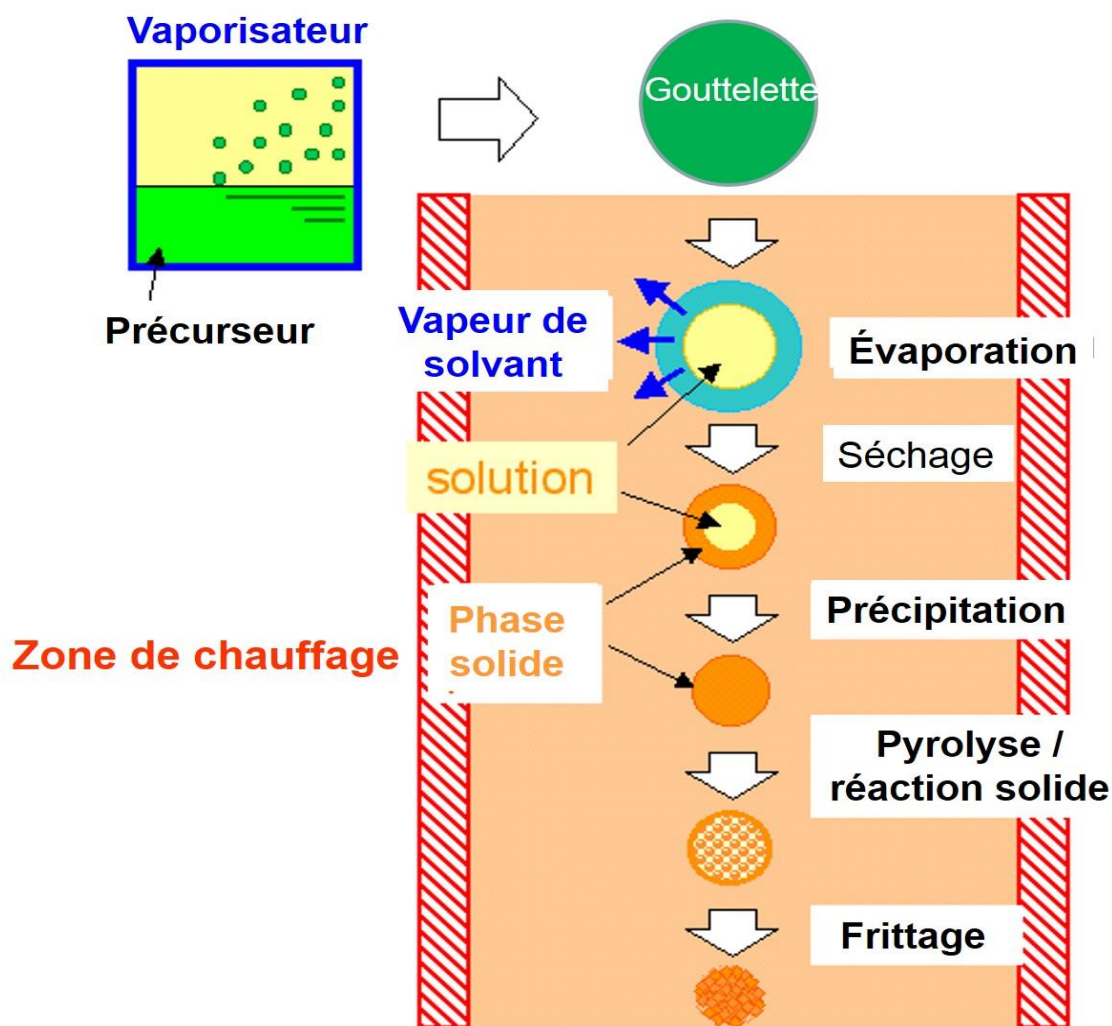


Figure 2-18. Représentation schématique du principe de pyrolyse par pulvérisation (Okuyama, 2002).

Les principaux avantages de la pyrolyse par pulvérisation sur les autres techniques similaires, résumés par Filipovic, sont (Filipovic, 2012):

- La pyrolyse par pulvérisation est rentable et peut être facilement réalisée.
- Les substrats avec des géométries complexes peuvent être revêtus.
- Les couches déposées sont relativement uniformes et de haute qualité.
- Le processus ne requiert pas de hautes températures (jusqu'à ~500 °C).
- Ce procédé est reproductible, ce qui lui donne un potentiel de production de masse (figure 2-19).

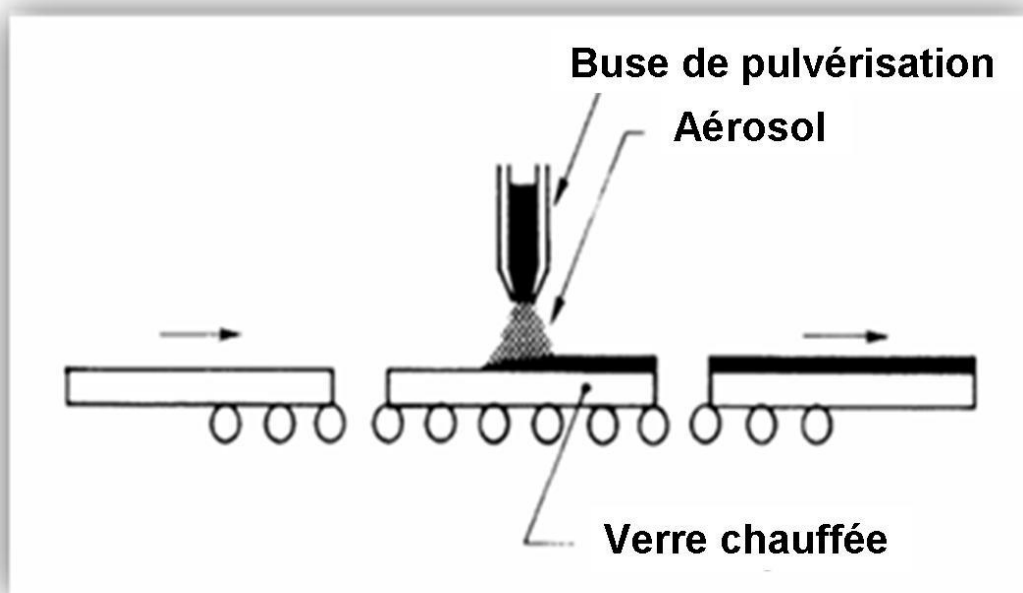


Figure 2-19. Représentation schématique d'un système technique de pulvérisation pyrolyse en continue pour dépôt à grande échelle (Lin, 2014; Morosanu, 1990).

Il existe trois types de pulvérisation pyrolyse : projection de l'air (Air Blasting Spray Pyrolysis – ABSP), à ultrasons (Ultrasonic Spray pyrolysis – USP) et SP assistée d'un champ électrique (Electric Field Assisted SP – EFASP) (Perednis & Gauckler, 2005). Ils sont basés sur l'utilisation de différents types de pneumatiques : les nébuliseurs, ultrasons et électrostatiques respectivement. Le principe de l'ABSP se base sur l'application de l'effet Venturi pour pulvériser la solution de précurseurs en utilisant un gaz porteur. La vitesse du gaz permet l'absorption de la solution de

précurseurs et sa pulvérisation sous forme de gouttelettes du fait de l'étroitesse de l'embout de l'ajutage. Le nébuliseur ultrasonique a été favorisé par son excellente efficacité énergétique dans la production d'aérosols, l'abordabilité et la faible vitesse inhérente de l'aérosol initialement formé (Bang, Didenko, Helmich, & Suslick, 2012). Ici la solution est transformée en gouttelettes à l'aide d'un système piézoélectrique dont les vibrations permettent l'atomisation de la solution. Il existe deux types de pyrolyse par pulvérisation à ultrasons : buses d'impact (Impact Nozzle Ultrasonic Spray Pyrolysis - INUSP) et d'actionneurs (Actuator Ultrasonic Spray Pyrolysis – AUSP). Dans le cas des buses d'impact, la solution est atomisée au moment de la pulvérisation lors de la rencontre du jet avec une aiguille vibrante. Concernant les actionneurs, un transducteur atomise la solution et la change en brume. Cette brume est ensuite transportée par un gaz porteur jusqu'au substrat. L'application d'un champ électrique aux précédents types de pulvérisation permet d'orienter et d'attirer toutes les gouttelettes vers le substrat. Ce mode d'opération porte le nom de pulvérisation assistée par un champ électrique.

Une autre différenciation des techniques de pulvérisation pyrolyse se situe au niveau des gouttelettes, à savoir leurs tailles, leur distribution et leur production. La taille de la gouttelette générée n'est pas liée à une propriété du fluide de la solution de précurseur et dépend uniquement du niveau de densité de la charge du fluide tel que le démontre Kelly par la relation suivante (Filipovic, 2012; Filipovic et al., 2013; Kelly, 1990):

$$r^2 = \left(\frac{-\alpha'}{\beta'} \right) \frac{3\varepsilon_0}{q\rho_e} \quad (1)$$

Où r est la taille de la gouttelette, ρ_e est le niveau de densité de la charge du fluide, ε_0 est la permittivité, q est la charge élémentaire, et α'/β' est une valeur constante égale à $\sim 1.0 \times 10^{-17}$ J.

La densité de charge du fluide s'obtient en immergeant un canon à électrons à émission de champ dans le liquide de pulvérisation (Kelly, 1990). Cela rend possible de pulvériser des liquides de faible conductivité, à des débits volumétriques élevés, en utilisant des dispositifs compacts. La charge conférée au fluide par le canon est modulable d'où la notion de niveau de densité de charge du fluide.

Cependant, dans le cas de la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique, il existe aussi une relation, établie expérimentalement par Lang (Bang et al., 2012), entre la taille moyenne des gouttelettes et la fréquence ultrasonique. Cette relation est la suivante :

$$D = 0.34 \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (2)$$

Où 0.34 est la fraction constante déterminée empiriquement, D (m) est le diamètre moyen des gouttelettes, γ (N.m⁻¹) – la tension de surface du liquide, ρ (kg.m⁻³) – la densité de la solution et f (MHz) – la fréquence ultrasonique.

Les tailles des gouttelettes, générées par la technique ABSP, sont dans la gamme de 10 à 1000 µm avec une distribution large et un taux de production élevé. Les tailles des gouttelettes, générées par la technique INUSP, sont dans la gamme de 10 à 1000 µm avec une distribution moyenne et un taux de production située dans la gamme de moyen à élevé, tandis que les tailles de celles générés par la technique de AUSP sont dans la gamme de 1 à 10 µm avec une distribution étroite et un taux de production moyen (Bang et al., 2012). Il a été démontré que la taille des gouttelettes (Saeed, 1995) ainsi que le solvant (Dudita, Isac, & Duta, 2012; Jiang et al., 2013) ont un grand impact sur la qualité (homogénéité, morphologie, uniformité, adhérence, etc) du film développé par la pulvérisation pyrolyse. La taille idéale est celle correspondant au procédé de la déposition chimique en phase vapeur c'est-à-dire celle qui permet au solvant de s'évaporer complètement juste avant d'atteindre le substrat, en laissant derrière des précipités de particules du précurseur (Saeed, 1995). La variation du pourcentage de la concentration en alcool dans la solution de précurseurs a pour conséquence la modification de la tension de surface de la solution de précurseurs, ce qui influe sur la formation des gouttelettes, le comportement de mouillage de la solution de précurseur et de ce fait sur le processus de croissance des couches minces, spécialement les propriétés de surface (rugosité). Cela a une conséquence sur la sélectivité spectrale de l'absorbeur et influence la performance photovoltaïque. Les solutions alcoolisées présentent un bon comportement de mouillage (Dudita et al., 2012; Jiang et al., 2013).

2.4.4 ALCVD, ILGAR et SP dans le dépôt du CuInS₂ comme AEM

- **ALCVD**

Le dépôt du CuInS₂ à l'intérieur des pores de TiO₂ par l'ALCVD a été réalisé en 2004 par Nanu et al (figure 2-20) (Nanu, M., Reijnen, et al., 2004; Nanu, M., Schoonman, et al., 2004). On y constate que les pores de TiO₂ ne sont pas vides, ce que Nanu et al interprètent comme indication du fait

qu'elles soient bien remplies par le CuInS_2 . Bien que le principe de l'ALCVD se résume en 4 étapes, ils ont développé un procédé dont la séquence d'une déposition se déroule en 8 (ou 2×4) étapes, à partir de la pulvérisation de précurseurs gazeux de CuCl , InCl_3 et H_2S à température variable. Le cycle de déposition est donc le suivant: $\text{CuCl/purge/H}_2\text{S/purge/InCl}_3\text{/purge/H}_2\text{S/purge}$. La température de réaction se situait entre $350\text{ }^\circ\text{C}$ et $500\text{ }^\circ\text{C}$ et la pression était variée dans la gamme de 2 à 10 mbar. L'optimisation de la qualité des couches minces était atteinte en variant la durée de chaque étape séquentielle de pulvérisation. Ensuite un recuit en atmosphère sulfureux (argon + 4% H_2S pendant $t = 1$ à 2 h à $P = 1\text{ bar}$ – pour amélioration de la cristallinité (Nanu, M., Reijnen, et al., 2004)) ou (vapeur de soufre + O_2 pour se débarrasser des défauts ioniques (Nanu, M., Schoonman, et al., 2004)). Ensuite, on se débarrasse du Cu_xS en utilisant 5% KCN, la solution standard de gravure.

Manu et al n'ont pas indiqué la nature des réactions chimiques qui ont eu lieu lors de chaque étape séquentielle du dépôt. Cependant on peut présumer que ces réactions sont les suivantes :

- Formation de la première couche : $\text{CuCl/purge/H}_2\text{S/purge}$



- Formation de la deuxième couche: $\text{InCl}_3\text{/purge/H}_2\text{S/purge}$



- Formation de la couche finale :



Cette technique leur a permis d'insérer du CIS à l'intérieur des pores de TiO_2 sans les engorger. Les pores de TiO_2 s'engorgent facilement lorsque la réaction entre les précurseurs est directe, c'est la raison pour laquelle une croissance autolimitée doit être assurée (Nanu, M., Schoonman, et al., 2004). Les couches de CIS obtenues ont une grande concentration de lacunes de soufre d'où la nécessité de recuire en atmosphère sulfuré suivi d'un recuit en atmosphère oxygéné pour réduire

la présence de ces défauts. Le résultat est un matériau de type p avec une densité effective d'accepteur de l'ordre de 10^{17} cm^{-3} .

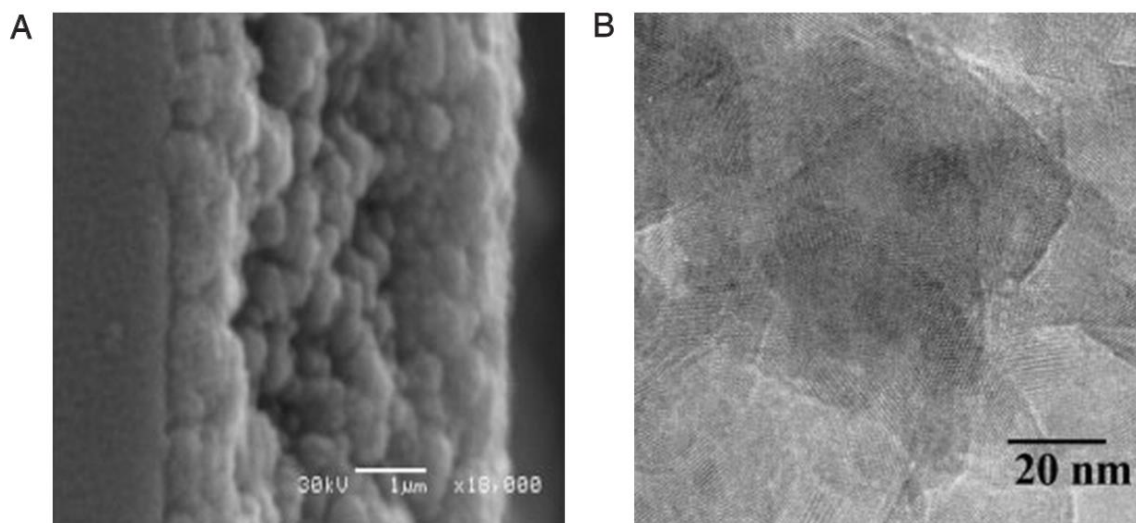


Figure 2-20. Imageries MEB (A) et TEM (B) d'une cellule nanocomposite $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$. Le remplissage du TiO_2 nanostructuré avec du CuInS_2 est presque complet. Aucun vide observé (Nanu, M., Schoonman, et al., 2004; Nanu, M., Schoonman, & Goossens, 2005b).

• ILGAR

La croissance des couches minces de CuInS_2 sur du TiO_2 poreux pour application AEM a été réalisée avec la méthode de Dip-ILGAR (Möller, J. et al., 2000) selon deux procédés :

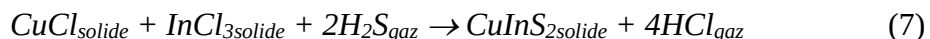
- Premier procédé : dépôt séquentiel successif du Cu_2S et In_2S_3 .
 - Le processus se fait par immersion du substrat dans la solution précurseur, suivi du séchage/purge (pour se débarrasser du HCl) et de la sulfuration selon les réactions suivantes :



- Suite à la purge, on obtient une couche de $\text{Cu}_2\text{S}_{\text{solide}}$ sur laquelle repose une couche de $\text{In}_2\text{S}_{3\text{solide}}$. Le recuit en atmosphère $\text{Ar}/\text{H}_2\text{S}$ à 480°C conduit à l'obtention d'une couche de CuInS_2 selon la réaction :



- Deuxième procédé: dépôt direct du CuInS_2 par immersion du substrat dans une solution non aqueuse d'acétonitrile avec 5% d'acide acétique et contenant les deux précurseurs de CuCl et InCl_3 , suivi du séchage et de la sulfuration et du recuit en atmosphère $\text{Ar}/\text{H}_2\text{S}$ à 500°C pendant 30 min. L'acide nitrique permet la dissolution complète de l' InCl_3 . La réaction qui a lieu est la suivante :



Si dans le cas du premier procédé il est très difficile d'établir une stœchiométrie correcte, le deuxième conduit, à partir d'un ratio $\text{Cu}/\text{In} = 1$, au rapport stœchiométrique $\text{Cu}:\text{In}:\text{S} = 1.4:1:2.5$. Les couches obtenues sont clairement visibles mais pas comme un revêtement plan. La structure du substrat initial peut encore être reconnue (figure 2-21).

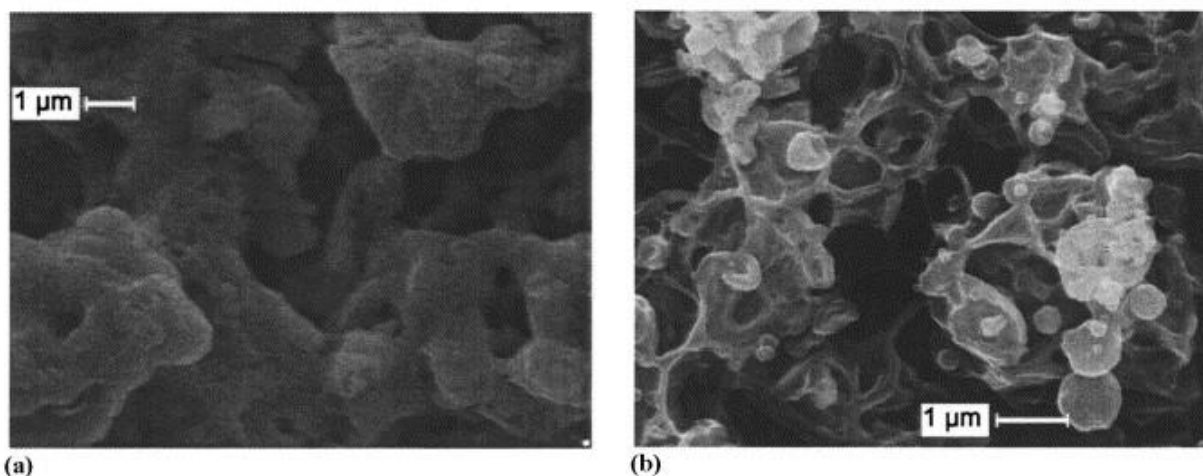


Figure 2-21. Micrographies MEB du TiO_2 sérigraphié avec (b) et sans (a) CIS (Möller, J. et al., 2000).

Les limites liées au temps, à l'homogénéité et à l'épaisseur (100 nm dans un temps raisonnable) et le besoin de couches minces d'épaisseurs micrométriques comme couches fenêtres et absorbantes en photovoltaïques ont emmené le groupe de Fischer à développer la croissance de CIS par pulvérisation-ILGAR pour une croissance plus rapide et ainsi une meilleure adéquation au processus industriel (Fischer et al., 2003). Dans cette technique, une solution aqueuse mixte de

précurseur de CuCl_2 and InCl_3 est pulvérisée sur un substrat et sulfurisé par la suite. Il en résulte la formation de sulfures binaires selon les réactions :



Ensuite, l'échantillon obtenu est soumis à un recuit en atmosphère Ar/5% H_2S pour les raisons suivantes :

1. Compléter la sulfuration vu que la réaction de l' InCl_3 à température ambiante est lente,
2. Transformer le Cu (II) en Cu(I) selon la réaction :



3. Former le composé ternaire CIS selon l'équation :



4. Croître le cristal (couche issue de la formation de CuInS_2).

Pour des températures du substrat inférieure à 50 °C, la couche précurseur ne sèche pas complètement, à 65 °C, on obtient des couches minces homogènes noires et à des températures supérieures à 95°C, les couches obtenues sont composées de sphères creuses quasi idéales avec une ouverture ronde (figure 2-22). Une telle morphologie sphérique n'est pas utile pour les cellules solaires normales à couches minces à cause de la résistance électrique élevée et de la densité optique insuffisante. La pulvérisation-ILGAR permet d'obtenir des couches minces de CIS avec un ratio Cu/In identique à celui de la solution précurseur.

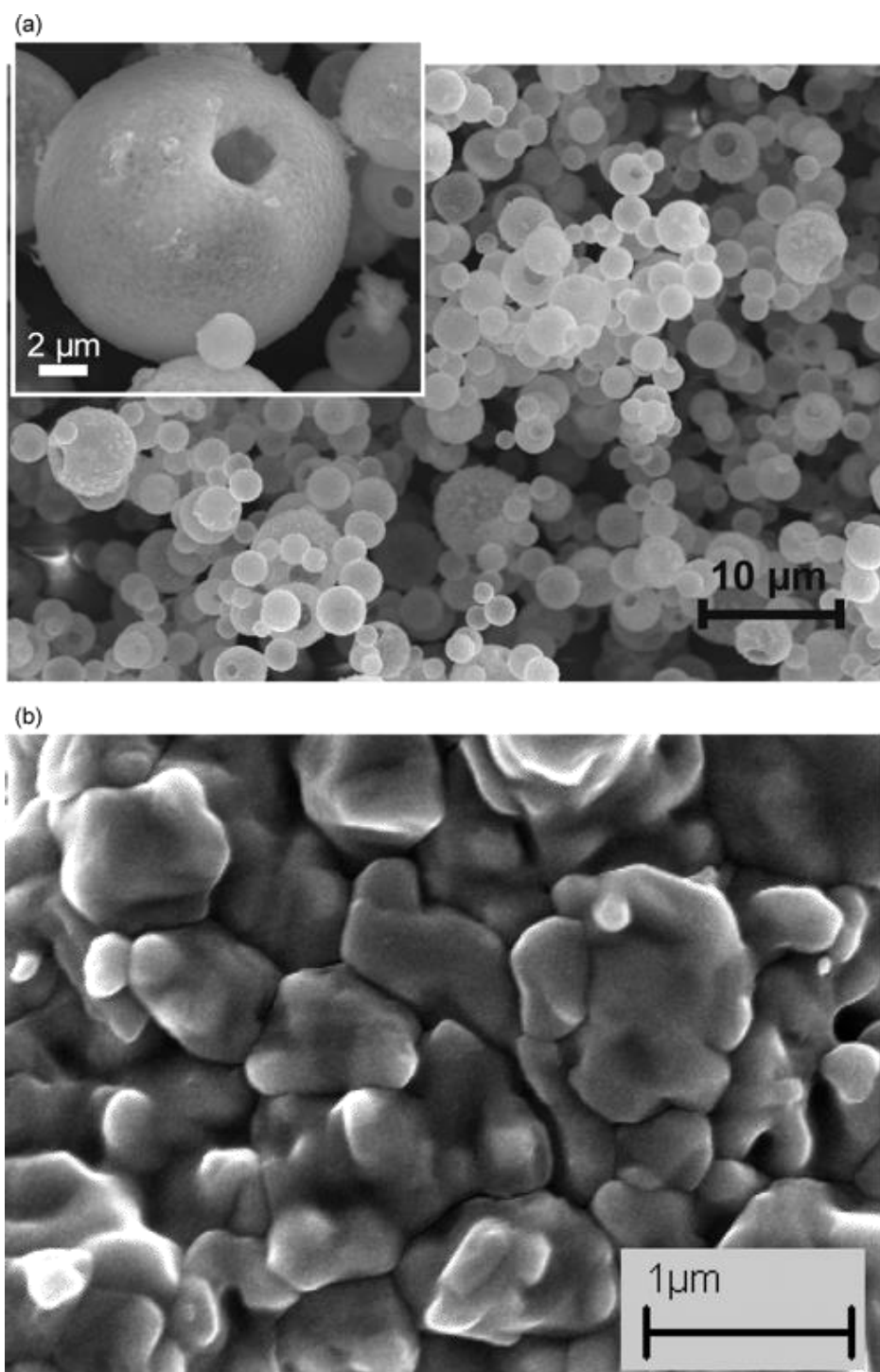
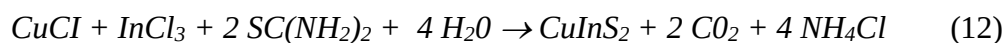


Figure 2-22. Micrographies MEB des couches de CuInS_2 déposés par pulvérisation-ILGAR à une température du substrat égale à (a) 95 °C et (b) 65 °C (Fischer et al., 2003).

- **La pyrolyse aérosol ou «Spray Pyrolysis»**

La réalisation d'un réseau interpénétrant entre le CIS et le TiO_2 , par la technique de dépôt par pulvérisation, a été conduite par Marian et al (Nanu, M., Schoonman, & Goossens, 2005a). Sur la figure 2-23 on constate que les pores sont remplis presque complètement et les réseaux de TiO_2 et CuInS_2 sont en contact étroit à l'échelle atomique, ce qui est une condition préalable pour le transfert d'électrons rapides à travers l'interface. La détermination des concentrations atomiques locales aux sites a-e par l'EDX permet de confirmer si l'infiltration complète de la couche tampon (In_2S_3) et l'absorbeur (CuInS_2) se produisent. D'après les résultats répertoriés dans le tableau 2-1 on note, dans le site «d», une forte présence des éléments indium, soufre et titane uniquement. D'après Nanu et al, ce résultat confirme qu'en effet TiO_2 et $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$ forment un nanocomposite. Pour réaliser ce dépôt, la technique consiste au dépôt du CIS à l'intérieur des pores de TiO_2 par une pulvérisation discontinue pour aboutir à l'obtention du réseau recherché. Ils se sont basés sur les travaux de Krunk et al (Krunk et al., 2000) concernant la croissance de couches minces de CuInS_2 par la technique de pulvérisation pyrolyse utilisant des solutions aqueuses de CuCl_2 , InCl_3 and $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ comme précurseurs. La température de dépôt se situe dans une gamme de 300 °C à 400 °C. La réaction conduisant à la formation de CuInS_2 est la suivante :



Le CIS inséré à l'intérieur contient une fraction d'une structure similaire à celle du Cu-Au due à la présence d'une concentration non négligeable de défauts antisite (Nanu, M. et al., 2005a). Ces défauts causent une limite supérieure à l'efficacité de conversion d'énergie, d'où la nécessité d'une optimisation des conditions de dépôt, afin de diminuer la concentration de ces défauts intrinsèques.

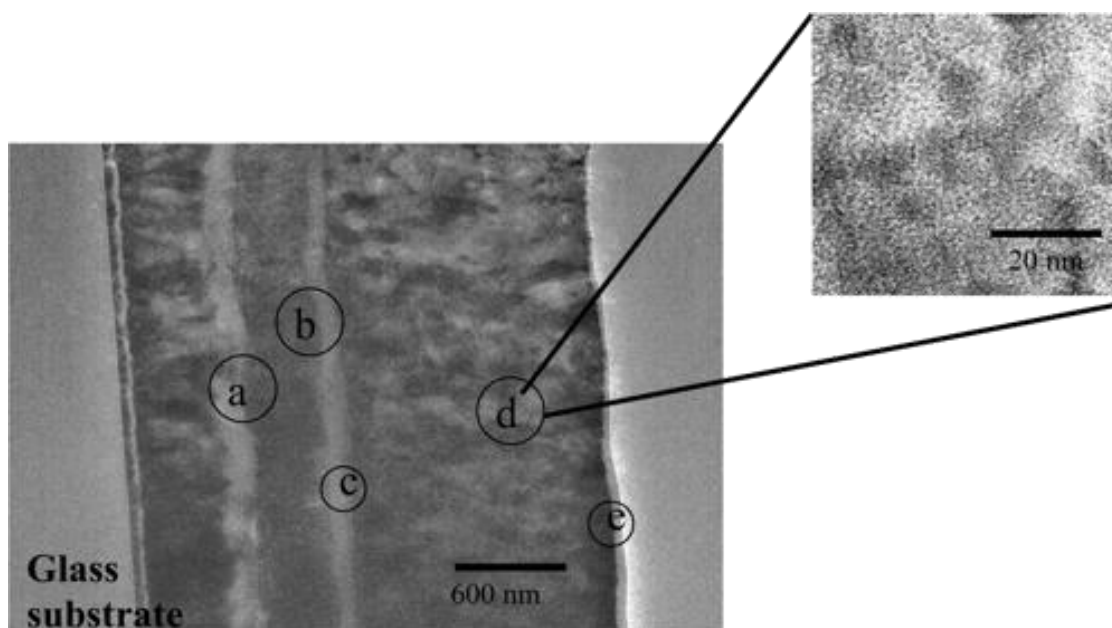


Figure 2-23. Imagerie TEM de la section transversale d'un nanocomposite $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$. L'agrandissement montre un contact étroit entre les réseaux cristallins à l'échelle atomique. a-e sont l'endroit où les analyses d'éléments EDX ont été effectuées (Nanu, M. et al., 2005a).

Tableau 2-1. Résultats EDX sur différents sites de la Coupe transversale de l'échantillon^a (Nanu, M. et al., 2005a).

	S(K), at%	Ti(K), at%	In(L), at%	Sn(L), at%
a				99.4
b	3.19		4.94	92.64
c	2.80	78.81	1.2	17.18
d	24.33	58.69	16.49	
e	67.87		32.1	

a - La concentration atomique sur des endroits précis est déterminée. La taille du spot pour les mesures EDX était de 100 nm. Le rapport atomique a été calculé pour le soufre, le titane, l'indium et l'étain,

2.5 Conclusion, objectifs et méthodologie

L'industrie du photovoltaïque se doit de devenir compétitive. La technologie se doit donc de devenir facilement accessible. Cela passe par un processus de production à faible coût. Pour ce faire, les matériaux doivent être performants et peu coûteux. Dans cette optique, le CIS est un candidat très prometteur. Une autre condition est que le processus d'élaboration des cellules se doit, lui aussi, d'être peu coûteux. Pour ce faire il doit être rapide, ne doit pas requérir des températures élevées ou d'équipement coûteux. Les techniques de production tel l'ALCVD et l'ILGAR sont consommatrices en termes de temps car leur processus est séquentiel. Par exemple, l'ILGAR permet de faire croître seulement des couches minces de 100 nm d'épaisseur en un temps raisonnable. Pourtant, en photovoltaïque, des couches d'épaisseurs micrométriques sont aussi requise pour application en tant qu'absorbeur ou fenêtre (Fischer et al., 2003). De plus, ces techniques requièrent du vide (ALCVD) et du gaz devant être manipulé avec précaution (ILGAR). L'utilisation du vide augmente la densité des défauts et la recombinaison des porteurs de charge devient significative (Kaiser et al., 2001).

Dans le but de contribuer à mettre au point de nouvelles générations de systèmes PV qui pourront s'affranchir des limites de performances des cellules solaires classiques, l'objectif principal de cette thèse est de développer la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique qui est une méthode qui, tout en possédant les avantages que confère l'utilisation de l'ALCVD ou de l'ILGAR, permet la réalisation de réseaux interpénétrants. Une telle méthode engendre un gain de temps et une forte réduction de coût de production des cellules (au moins d'un facteur de 10) par rapport à l'état de l'art actuel tout en faisant croître des couches minces de CuInS_2 présentant une bonne homogénéité. Cette pyrolyse par pulvérisation ultrasonique devrait être une candidate prometteuse car, tout en ayant un principe assez similaire à l'ILGAR, elle est un processus rapide, continu, qui ne nécessite pas nécessairement de températures élevées, car elle peut se réaliser à atmosphère ambiante. De plus, elle ne nécessite qu'une solution unique mixte de précurseurs. En outre, son aspect non séquentiel devrait permettre le dépôt de couches minces de CuInS_2 plus denses, ayant les épaisseurs nécessaires lui permettant de jouer le rôle d'absorbeur ou de fenêtre dans les cellules solaires photovoltaïques.

Cette thèse a donc pour but de démontrer que la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique serait la méthode, sinon l'une des méthodes, permettant d'élaborer des réseaux interpénétrants de semi-

conducteurs de types différents en faisant croître des couches minces de CuInS_2 pour applications photovoltaïques à titre d'absorbeur nanocomposite ultra-mince, d'absorbeur extrêmement mince ou d'absorbeur quantum dot.

En termes d'objectifs spécifiques le travail porte sur :

- i) L'identification et l'optimisation du type de solvant dans lequel seraient dissouts les éléments précurseurs à la formation du CuInS_2 .
- ii) La réalisation et l'optimisation des paramètres expérimentaux du système de pulvérisation ultrasonique;
- iii) L'étude comparée des propriétés des films de CuInS_2 obtenu par pulvérisation ultrasonique et par gaz pulsé ;

La méthodologie consiste donc à développer les méthodes expérimentales d'élaboration des couches minces de CuInS_2 à l'aide de méthode de pulvérisation ultrasonique et de gaz pulsé. Ces couches sont ensuite caractérisées par les différentes techniques physico-chimiques (diffraction des RX, analyse d'énergie dispersive, analyse thermique, analyse spectroscopique UV-visible, polarisation électrochimique dans l'obscurité et sous éclaircissement).

Les résultats obtenus par cette méthodologie sont utilisés pour vérifier l'atteinte des objectifs fixés dans ce travail.

CHAPITRE 3 METHODES EXPERIMENTALES

Dans l'objectif d'aboutir à la croissance d'une couche mince de CuInS_2 sur un substrat de verre conducteur, en l'occurrence ITO/verre, notre travail s'est déroulé selon trois procédures expérimentales, la première visant à choisir quel serait le solvant dans lequel seraient dissouts les éléments précurseurs à la formation du CuInS_2 . La seconde procédure expérimentale concerne la réalisation du système de pulvérisation ultrasonique et la troisième se rapporte à la réalisation d'un système de pulvérisation à gaz pulsé. Le système de pulvérisation à gaz pulsé est utilisé à titre de comparaison pour le cas où le dépôt d'une couche mince de CuInS_2 par le système ultrasonique ne pourrait être réalisé. Les résultats obtenus en utilisant ce système permettront ainsi de dire si la pulvérisation ultrasonique est appropriée ou pas pour la croissance d'une couche de CuInS_2 selon le procédé de pyrolyse. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par l'utilisation de différentes méthodes selon les informations recherchées, à savoir l'analyse thermogravimétrique et la calorimétrie différentielle à balayage pour étudier le comportement thermiques des précurseurs selon le solvant dans lequel ils sont dissouts, la diffraction de rayons X pour l'analyse de la cristallinité, l'analyse dispersive en énergie (la microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X) pour la morphologie de surface et l'identification des éléments présents dans les échantillons, la spectrophotométrie uv-visible pour mesurer l'absorbance des échantillons et ainsi déterminer la valeur de leur bande interdite, la méthode du papier collant pour avoir une idée comparative de l'adhérence des différentes couches, et la potentiométrie pour la caractérisation électrochimique.

3.1 Procédure expérimentale pour le choix du solvant

Trois solutions de précurseurs ont été préparées en utilisant comme solvant l'eau (S1), le méthanol (S2) et l'éthanol (S3). Les précurseurs inclus dans la solution sont : le dichlorure de cuivre(II) hydraté [$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 98%], le chlorure d'indium(III) hydraté [$\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] et la thiourée [$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$] avec pour ratio $\text{Cu}:\text{In}:\text{S} = 1:1:4$. La concentration $[\text{In}]$ est égale à $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Le volume de chaque solution est de 100 ml. Lors du mélange des précurseurs dans différents solvants, on observe des précipitations. Pour un ratio de concentration $\text{Cu}:\text{In}:\text{S} = 1:1:4$, si l'on secoue les béchers, dans ceux contenant les solutions alcooliques de précurseurs, les précipitations se

dissolvent et n'apparaissent plus pendant 3 à 4 jours. Cette précipitation est irréversible lorsque le ratio Cu:In:S $\neq$ 1:1:4. Dans ce cas, la solution devient si dense qu'elle ne peut plus être atomisée. C'est la raison pour laquelle le choix s'est porté sur le ratio Cu:In:S = 1:1:4 pour l'étude du comportement des précurseurs.

À l'intérieur des contenants (bêcher) ont été déposés des lames de verre conducteur (ITO/verre) de dimension 2 cm x 2 cm. Ces bêchers ont ensuite été déposés dans un four de laboratoire sous une température de 50°C pendant une semaine afin de permettre aux solutions de s'évaporer lentement. Cette méthode est une méthode **sol-gel**. Ensuite des échantillons secs d'aspect poudreux et les lames ont été retirés. Les poudres ont été collectées du fond des bêchers et soumises à une analyse thermique. Une partie des lames provenant de chaque contenant a été recuite à une température de 300°C pendant une heure. Puis tous ces échantillons (lames recuites et non recuites) ont été soumis à une caractérisation structurale (XRD), morphologique et chimique (EDAX).

3.2 Procédure expérimentale pour la pulvérisation ultrasonique

3.2.1 Montage expérimental

Le système expérimental consiste en un contenant cylindrique en téflon de 5 cm de diamètre et de 15 cm de long dans lequel est introduite la solution contenant les précurseurs (figure 3-1). Ce contenant est monté sur un transducteur ultrasonique, composante du système piézoélectrique TDK nebulizer unit NB-80E-01, qui transforme la solution en aérosol. Cette aérosol est transporté à travers un tube de téflon à l'aide d'un gaz, l'azote, en un mouvement flottant jusqu'au substrat. Le substrat repose sur une plaque chauffante dont la température est contrôlée par un moniteur de contrôle. L'alimentation du contenant se fait à l'aide d'une pompe électrique. La distance buse-substrat est égale à 70 mm. Le flux de gaz porteur est de 7 ml/s. La température de chauffage est de 340 °C de sorte que le substrat a une température de 300 °C $\pm$ 10 °C. La température de la plaque chauffante est détectée par un senseur thermique (thermocouple) relié au système de contrôle qui comprend un régulateur de température. La température du substrat est déterminée à l'aide d'un détecteur thermique infrarouge.

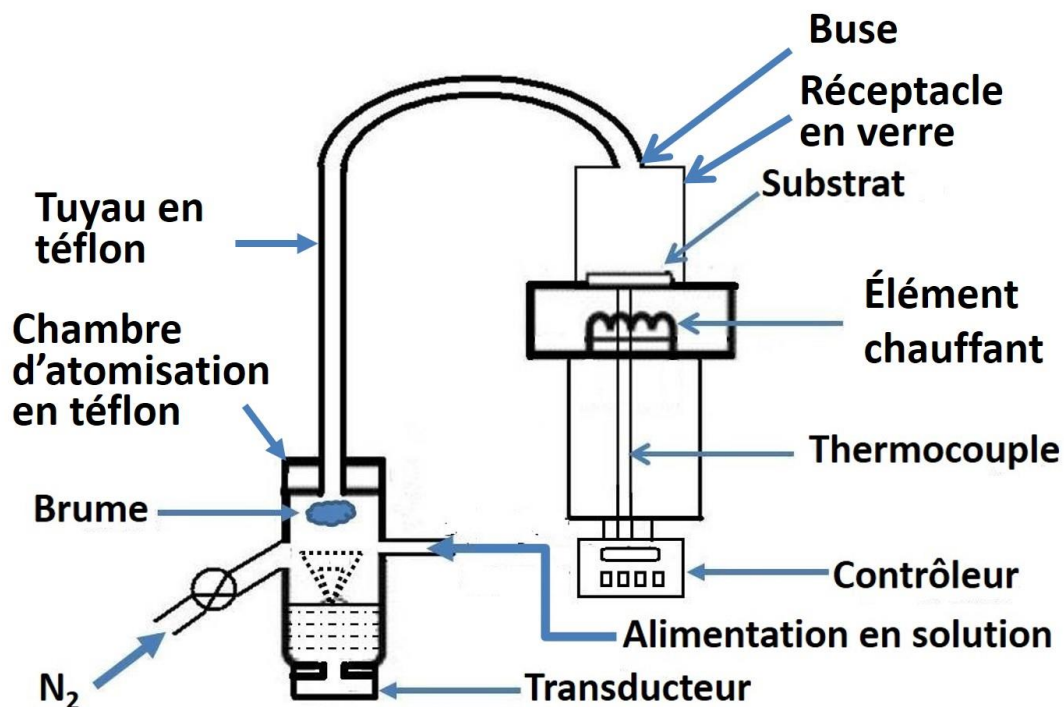


Figure 3-1. Pyrolyse par pulvérisation ultrasonique: montage expérimental.

3.2.2 Substrat

Le substrat consiste en des lames de verre conducteur (ITO/verre) de dimension 2 cm x 2 cm. Ces lames sont nettoyées par immersion dans une solution d'acétone et soumis à des ultrasons pendant 15 minutes suivi d'un rinçage à l'eau déionisée plus immersion dans l'eau déionisée et soumission à des ultrasons pendant aussi 15 minutes. Les échantillons sont ensuite séchés par air comprimé.

3.2.3 Précurseurs

Les précurseurs inclus dans la solution sont : le dichlorure de cuivre(II) hydraté $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, le chlorure d'indium(III) hydraté $[\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ et la thiourée $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]$ avec pour ratio Cu:In:S = 1.2:1:3.6, 1.3 :1 :3.9, 1.4 :1 :3.9, 1.5 :1 :3.9. Ils sont dissous dans de l'eau déionisée. La concentration $[\text{In}]$ est égale à $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

Justification : Lors de nos expériences, l'utilisation de ratio de concentration $\text{Cu/In} < 1.2$ ainsi que $\text{S/Cu} > 3$ n'aboutit à aucune croissance de couches minces sur le substrat. On obtient des couches minces pour les conditions suivantes : $\text{Cu/In} \geq 1.3$; $\text{S/Cu} \leq 3$ and $\text{S/In} \geq 3$.

3.2.4 Paramètres de dépôt

Le choix de la température de dépôt s'est fait en conciliant la température généralement utilisée d'après la littérature pour la croissance de couches minces de CuInS_2 (300°C) (Krunks et al., 2000), la température de cristallisation la plus rapprochée (281°C), identifiée lors de l'analyse thermogravimétrique, la distance buse-substrat et le flux de gaz porteur. Tout d'abord, le choix du flux gazeux (7ml/s) s'est fait en fonction de la conservation de l'aspect flottant de l'aérosol pour une distance buse-substrat comprise entre 50 et 100 mm. Suite à cela, la recherche d'une adéquation température – distance buse-substrat permettant de surpasser les forces thermophorétiques et d'aboutir à une croissance de couches minces en considérant les différents ratios de précurseurs a abouti aux paramètres de dépôt précédemment listés, c'est-à-dire que la distance buse-substrat est égale à 70 mm. Le flux de gaz porteur est de 7 ml/s . La température de chauffage est de 340°C de sorte que le substrat a une température de $300^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$. Le ratio des précurseurs est $\text{Cu:In:S} = 1.2:1:3.6, 1.3:1:3.9, 1.4:1:3.9, 1.5:1:3.9$. La concentration $[\text{In}]$ est égale à $3 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$.

3.3 Procédure expérimentale pour la pulvérisation à gaz pulsé

3.3.1 Montage expérimental

Le dispositif expérimental, illustrée à la figure 3.2, est constitué d'un système de pulvérisation à gaz pulsé (le pulvérisateur) qui propulse la solution contenant les précurseurs vers un substrat se trouvant dans une chambre de vaporisation. Le pulvérisateur est un aérogaphe – Iwata hp-éclipse bcs (figure 3-3) – qui aspire la solution à travers un tube et la pulvérise à travers une buse où est fixé un ajutage (figure 3-4) selon le principe de l'effet Venturi. L'azote remplace l'air comme gaz vecteur avec une pression de 20 Kpa. La distance buse-substrat est égale à 230 mm. L'angle d'inclinaison du vaporisateur par rapport à la normale à la surface du substrat est de 30 degrés. La

température de chauffage est de 340°C de sorte que le substrat a une température de $300^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$. Cependant, au cours de l'expérience, il se crée un gradient de température à la surface du substrat résultant de la différence de température entre le jet qui arrive avec une certaine vélocité à la surface du substrat, la surface de ce même substrat et les bords du substrat soumis à la température de la plaque chauffante.

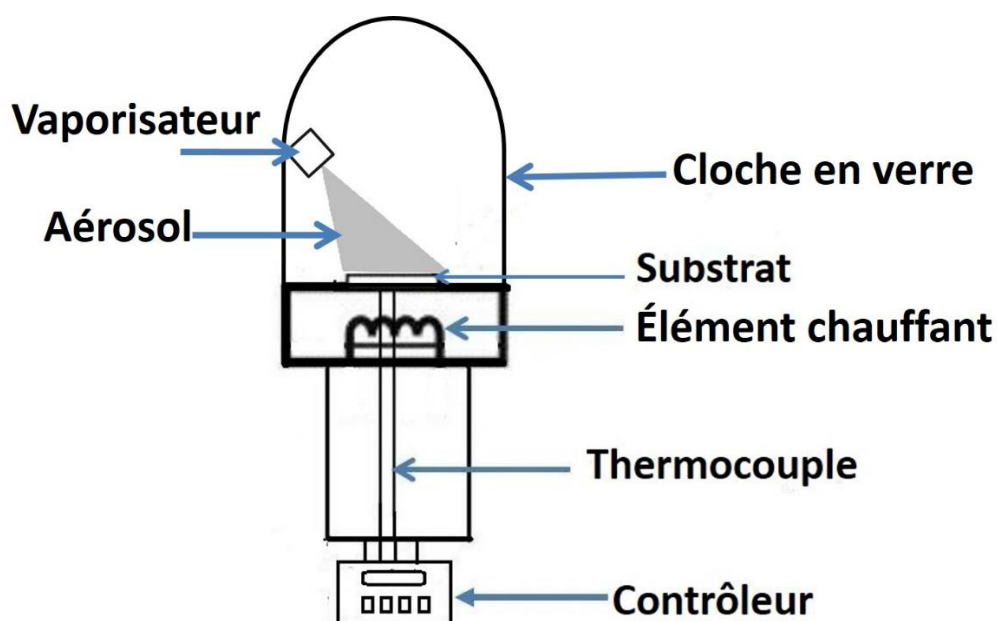


Figure 3-2. Pyrolyse par pulvérisation à gaz pulsé: montage expérimental.

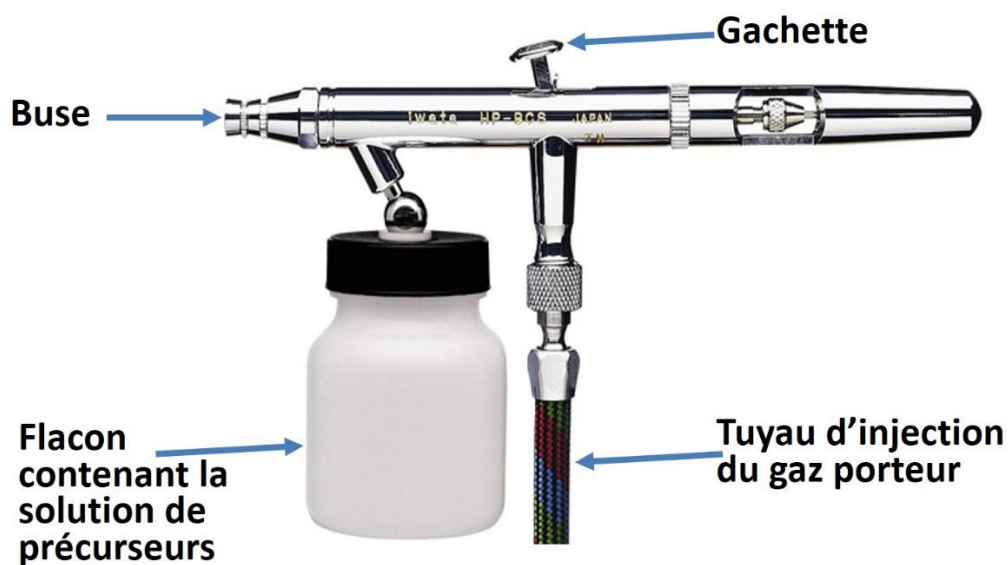


Figure 3-3. Aérographe (Guanajuato).

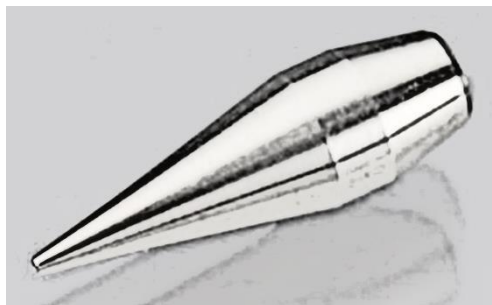


Figure 3-4. Ajutage (Hobbies, 2014).

3.3.2 Précurseurs

Les précurseurs inclus dans la solution sont : le dichlorure de cuivre(II) hydraté $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, le chlorure d'indium(III) hydraté $[\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ et la thiourée $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]$ avec pour ratio Cu:In:S = 1,2: 1: 3,9 et 1,4:1:3,9. Ils sont dissous dans de **l'eau dé ionisée**. La concentration en ions indium ([In]) est égale à $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

Justification : Le choix des ratios de concentration découle des résultats obtenus avec le montage de pulvérisation ultrasonique.

3.3.3 Paramètres de dépôt

Le choix de la température de dépôt découle de l'expérience avec le montage de pulvérisation ultrasonique. L'objectif étant d'élaborer en moyenne 4 échantillons par expérience, le cône de pulvérisation devait donc recouvrir les 4 substrats. La recherche d'une adéquation flux gazeux – angle d'incidence – distance buse-substrat permettant la croissance d'une couche mince pour la température choisie ($300 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$) a abouti aux paramètres précédemment identifiés, à savoir à un angle de 30 degrés par rapport à la normale à la surface du substrat, une distance de 230 mm de la surface du substrat et une pression gazeuse de 20 KPa. L'augmentation de la température entraînait une calcination immédiate de la couche en formation avec une adhérence nulle. Pour des températures inférieures à 300°C , le début de la formation de la couche gélatineuse tel que décrite au paragraphe 4.3.1 est retardé et ensuite la couche formée est plus fluide que gélatineuse et par là non adhérente. Le recuit d'un tel échantillon aboutit à l'obtention d'une substance poudreuse non adhérente.

3.4 Techniques de caractérisation

3.4.1 Diffraction de rayons X :

La diffraction des rayons X (XRD, abréviation de l'anglais « X-ray diffraction ») (EAG, 2015b; Institut_NEEL, 2012; Ohring, 2002) est une technique non destructive de caractérisation des matériaux présentant une structure cristalline. Ainsi, de prime abord elle permet la détermination de la cristallinité d'un matériau. Une fois l'état de cristallinité établi, elle permet de caractériser (structure, phase, texture, taille moyenne des cristallites, tension, défauts) ces cristaux.

- **Principe**

Lors de l'irradiation de la matière par un faisceau de rayons X monochromatique selon un angle d'incidence θ , ces rayons X sont diffusés (diffusion Rayleigh) dans toutes les directions par chacun des atomes de la cible (figure 3-5). Ils interfèrent alors entre eux. Dans certaines directions, ces ondes vont s'annuler et s'additionner dans d'autres. Lorsqu'elles s'annulent, on parle d'interférences destructrices tandis que lorsqu'elles s'additionnent, on parle d'interférences constructives. Les interférences constructives se matérialisent par l'apparition de pics de diffraction sur le détecteur. Ce signal n'est obtenu que si les ondes diffusées sont en phase, on dit alors qu'elles diffractent.

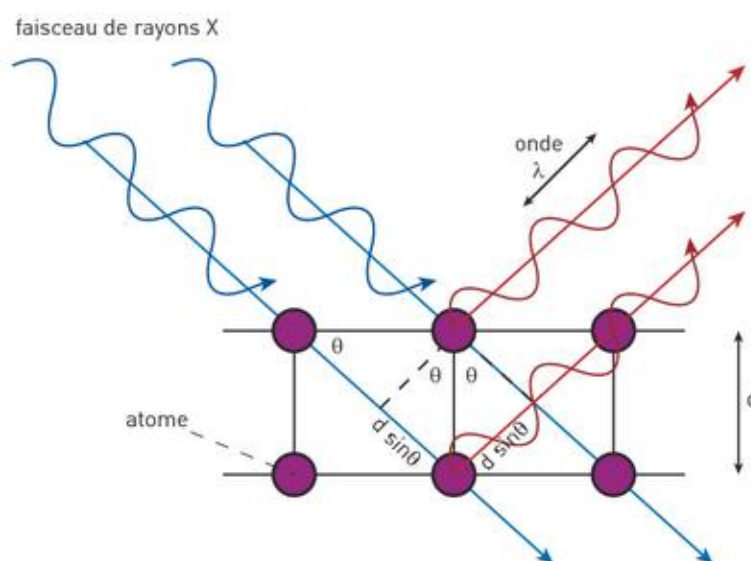


Figure 3-5. Représentation schématique du principe de la diffraction par rayons X (Institut_NEEL, 2012).

Ainsi, les interférences de deux ondes sont constructives lorsque la différence de marche (δ) entre elles est

$$\delta = n\lambda \quad (1)$$

avec n – nombre entier et λ - la longueur d'onde incidente. Or

$$\delta = 2d\sin\theta \quad (2)$$

avec d - distance entre deux plans réticulaires (distance interreticulaire ou interplanaire),
alors

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

D'où

$$d = \frac{2}{n} \frac{\sin\theta}{\lambda} \quad (4)$$

n étant aussi appelé ordre de diffraction et d étant fonction de l'angle d'incidence, on constate donc que les rayons diffractés ont des positions différentes. La variation de l'angle d'incidence nous permet donc de déterminer les distances entre les plans et leur orientation (figure 3-6.)

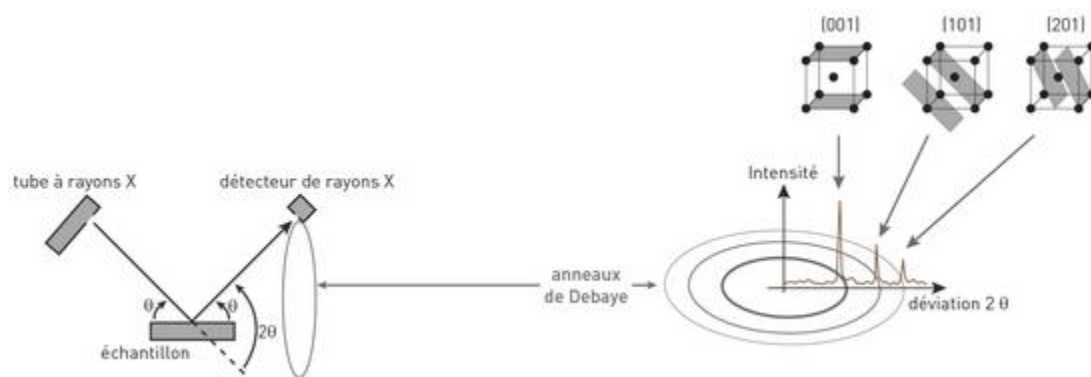


Figure 3-6. Schéma de la corrélation entre la XRD et l'indexation des plans (Institut_NEEL, 2012)

L'équation (4) peut alors s'écrire

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (5)$$

Cette équation est connue sous le nom de relation de Bragg.

hkl sont les indices de Miller permettant de repérer les plans cristallographiques nommés plans réticulaires (Abaab, Kanzari, Rezig, & Brunel, 1999). On s'en sert donc pour indexer les pics de diffractions en comparant le diffractogramme obtenu avec la base de données standard ICDD.

- **Réalisation de la caractérisation**

L'analyse de la cristallinité des échantillons a été réalisée grâce au diffractomètre rayons X Philips X'PERT du Centre de Caractérisation Microscopique des Matériaux ((CM)²) de l'École Polytechnique de Montréal au Canada. La source des rayons X était du cuivre ($\lambda(\text{Cu}) = 1.54056 \text{ \AA}$) et l'angle d'incidence était rasante pour maximiser la réponse spectrale des couches minces par rapport à celle du substrat. La taille des cristallites a été déterminée à l'aide de l'équation de Scherrer ($D = K\lambda/(\beta \cos \theta)$) (Khan, Kumar, & AlSalhi, 2013; Oku et al., 2012; Patterson, 1939), où D est la taille de cristallite, K est un facteur de forme adimensionnel, λ la longueur d'onde du rayon X, θ est l'angle de Bragg et β est la largeur à mi-hauteur du pic maximum (FWHM), en radians.

- **Points forts et limites**

Technique d'analyse sans effets destructeurs, cette méthode n'exige pas de spécificité dans la préparation des échantillons. Il faut juste porter des gants lors de la manipulation des échantillons pour éviter de les contaminer. Les mesures s'effectuent dans les conditions ambiantes et permettent d'identifier uniquement les matériaux ayant une structure cristalline. Elle ne permet donc pas d'identifier les matériaux amorphes. Les échantillons caractérisés étant de très faibles épaisseurs (quelques centaines de nanomètres), il y a eu une forte contribution de la réponse spectrale du substrat dans les diffractogrammes obtenus. De plus, le calcul de la taille des cristallites par la méthode de Scherrer est tributaire de la position angulaire du pic de diffraction. Le résultat obtenu ne peut donc être qu'une estimation pour donner un ordre de grandeur de cette taille.

3.4.2 Analyse dispersive en énergie

L'Analyse dispersive en énergie (EDAX) est une puissante méthode de contrôle de routine, d'investigation et de caractérisation des matériaux permettant d'obtenir la morphologie d'un échantillon, d'analyser les composants chimiques dans ce matériau et d'obtenir la cartographie de la répartition (qualitative et quantitative (0.1%)) des différents éléments chimiques constituant

l'échantillon. Pour ce faire, elle associe la microscopie électronique à balayage (MEB) à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X (EDX ou EDS).

- ***Principe***

Lors du balayage de la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau électronique, il se produit diverses interactions entre les électrons incidents (primaires) et les enveloppes atomiques des éléments du matériau à analyser qui aboutissent à la génération de différents signaux, à savoir les électrons rétrodiffusés, les électrons secondaires, les électrons Auger, les rayons X et la cathodoluminescence (figure 3-7). La détection des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires permet l'imagerie de l'échantillon (MEB) tandis que celle des rayons X permet la caractérisation chimique qualitative et quantitative (EDX).

Les électrons rétrodiffusés sont le produit de l'impact quasi élastique des électrons primaires entrés en collision avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et réémis dans une direction proche de celle d'incidence. Leur production étant fonction de la densité atomique moyenne du volume analysé, les éléments avec un numéro atomique plus léger apparaîtront plus sombres que ceux avec un numéro atomique plus élevé, ce qui permet de prime abord une différenciation des éléments sur les images obtenues.

Les électrons secondaires sont des électrons issus d'atomes ionisés par les électrons incidents (électrons primaires) et émis avec une faible énergie cinétique. Leur détection permet d'établir la topographie de l'échantillon analysé.

Le rayonnement par fluorescence X ou rayon X provient de la désexcitation d'un atome excité suite à une interaction inélastique avec un électron primaire.

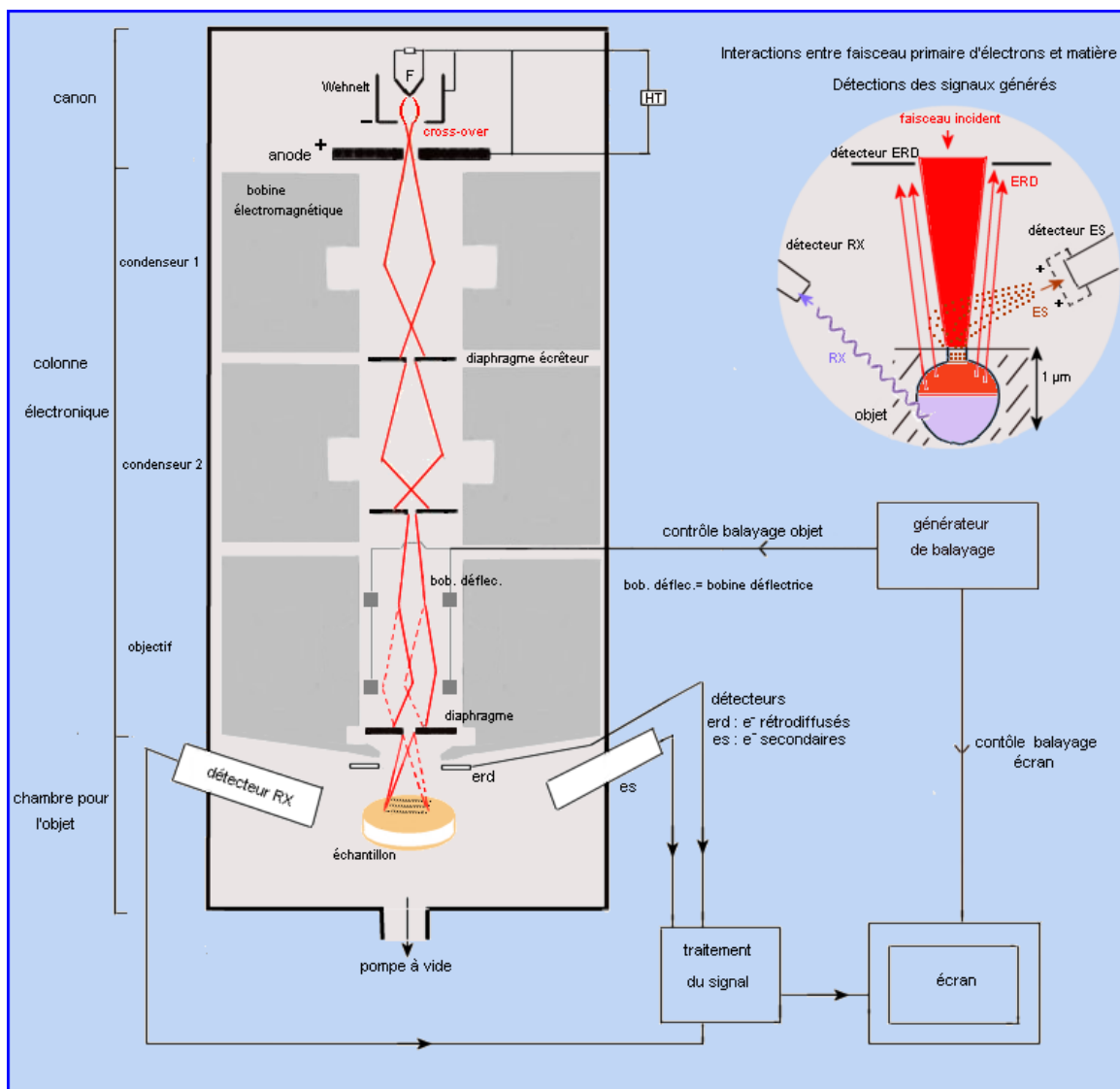


Figure 3-7. Représentation schématique du principe de l'EDAX (Auclair)

• Réalisation

La caractérisation EDAX s'est effectuée en utilisant le JEOL JSM840, microscope électronique à balayage équipé d'un spectromètre rayons X à sélection d'énergie (EDS), du Centre de Caractérisation Microscopique des Matériaux, le (CM)². Pour l'EDS, la tension d'accélération (E_0) est égale à 15 keV. Les énergies critiques d'ionisation E_c du rayon X des différents éléments sont : $E_c(\text{Cu})$: 8.979 keV, $E_c(\text{In})$: 4.237 keV, $E_c(\text{S})$: 2.472 keV et $E_c(\text{Cl})$: 2.822 keV.

- ***Points forts et limites***

L'EDAX nous a permis d'acquérir rapidement des images de la surface de nos échantillons tout en identifiant rapidement les éléments présents dans nos échantillons. Cependant la détermination de ces éléments n'a pu être réalisée que de manière semi-quantitative, c'est-à-dire en analysant juste des ratios d'intensités. La corrélation entre les ratios d'intensité et de concentration se fait en utilisant un facteur de correction (ZAF : Numéro atomique (Z), Absorption (A) et Fluorescence (F)) (Sarkar, 1986) qui tient compte des effets de la matrice. Cependant la correction ZAF nécessite des standards pour chacun des éléments et est appropriée pour les échantillons plats et denses et ce qui n'est pas le cas pour nos échantillons dont certains présentent une nature lamellaire.

3.4.3 Spectrophotométrie ultraviolet – visible

La spectrophotométrie est une méthode d'analyse qualitative et quantitative d'une substance chimique basée sur la mesure de son absorbance (aptitude d'une substance chimique à absorber ou à diffuser la lumière) lors du passage d'un faisceau lumineux à travers elle dans un spectrophotomètre.

- ***Principe de la spectrophotométrie***

Un faisceau de lumière blanche est rendue monochromatique à travers un prisme ou réseau de diffraction, c'est-à-dire que la lumière est décomposée en différentes longueurs d'onde. Le faisceau est ensuite dirigé vers un échantillon qu'il traverse. Une partie de la lumière est alors soit absorbée par l'échantillon et l'autre transmise. On parle d'absorption et de transmission. La radiation lumineuse transmise est collectée par un détecteur tel qu'illustrée à la figure 3-8.

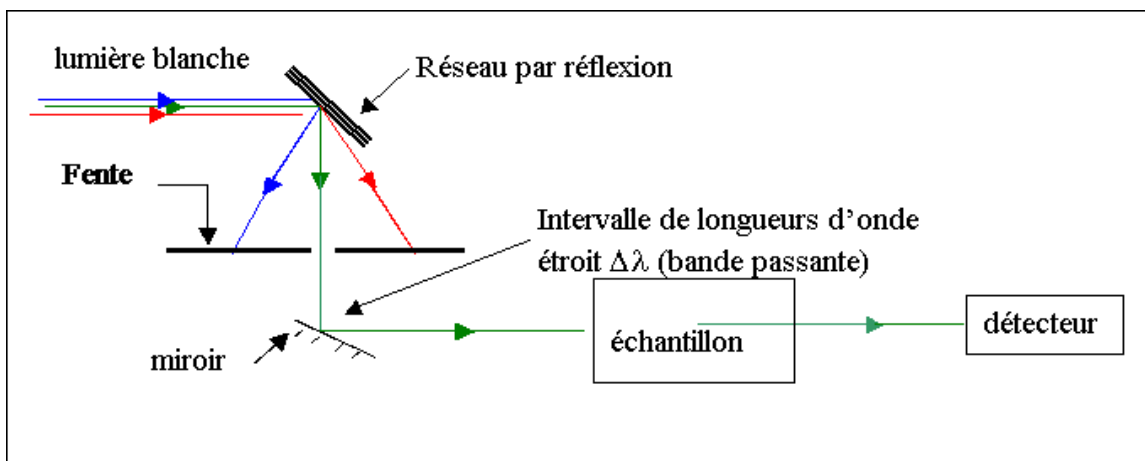


Figure 3-8. Représentation schématique du principe de la spectrophotométrie (Bourton, 2003).

Le spectrophotomètre balaie toutes les longueurs d'onde de la lumière et compare l'intensité incidente I_0 avec l'intensité transmise I (figure 3-9). On obtient ensuite un tracé de la transmittance ou de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde que l'on nomme le spectre d'absorption (figure 3-10).

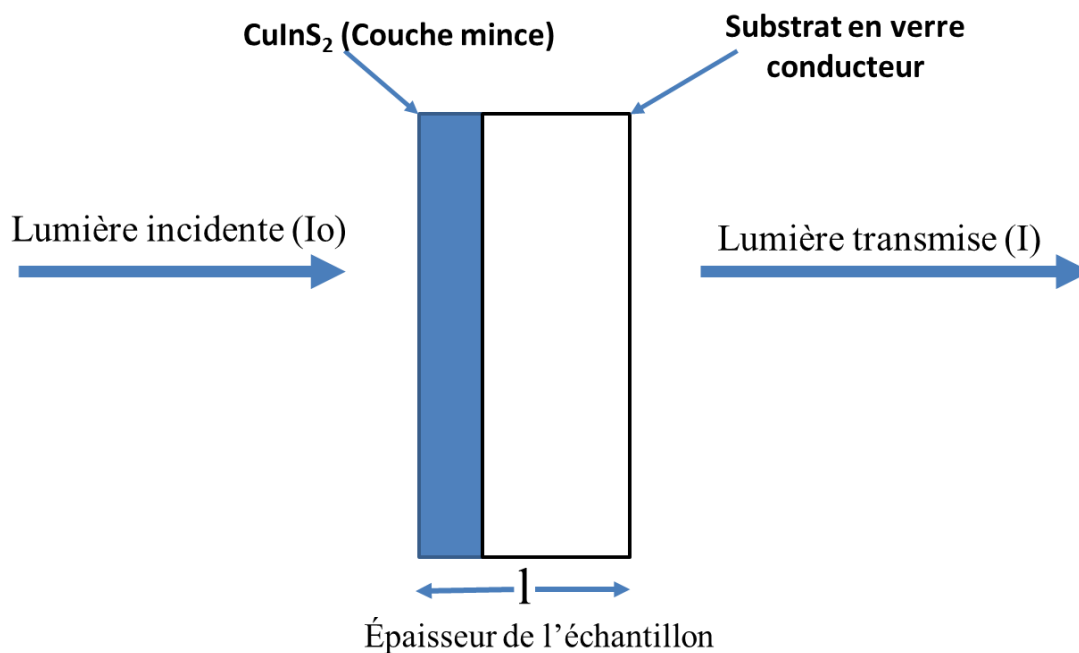


Figure 3-9. Illustration simplifiée du parcours de la lumière à travers un échantillon de CuInS₂ élaboré dans le cadre de notre thèse.

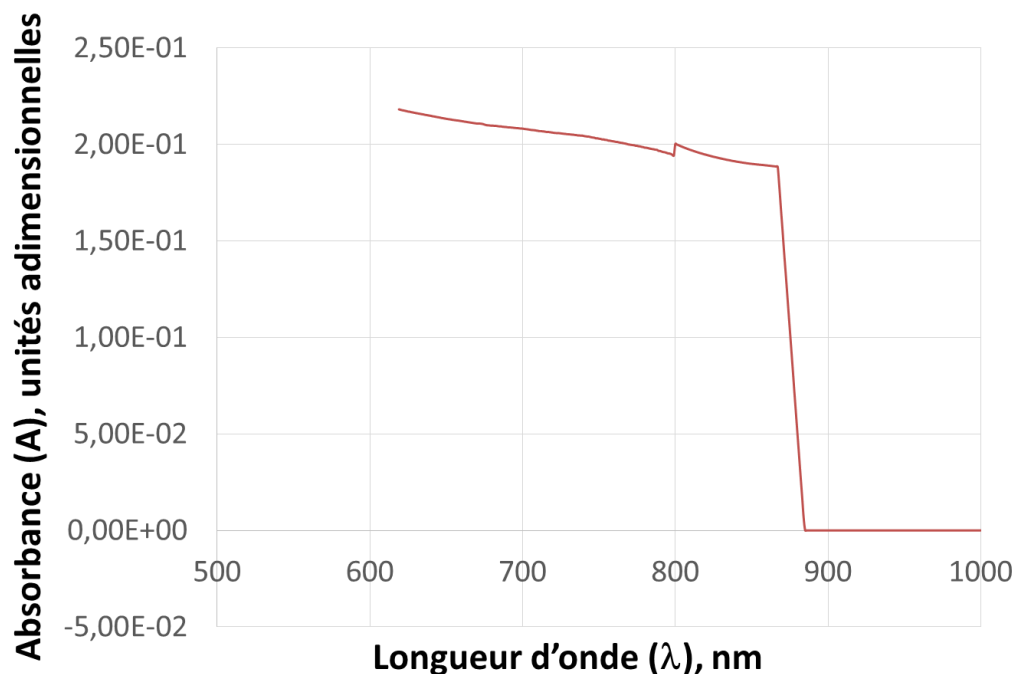


Figure 3-10. Spectre d'absorption uv-visible d'un échantillon CuInS₂ élaboré dans le cadre de notre thèse.

La transmittance s'exprime comme le rapport de l'intensité incidente sur l'intensité transmise tel que représenté à l'équation :

$$T = I_0/I \quad (1)$$

L'absorbance s'exprime comme le logarithme de la transmittance (equation)

$$A = \log T \quad (2)$$

D'après les travaux de Bouguer, Lambert et Beer : « **l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle** » (Guedira, 2013):

$$I = I_0 e^{-\epsilon l C} \quad (3)$$

l est la distance traversée par la lumière (épaisseur de l'échantillon) (en cm), C - est la concentration des espèces absorbantes ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) et ϵ est le coefficient d'extinction molaire ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

On aboutit ainsi à la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon l C \quad (4)$$

L'absorbance d'une substance chimique est donc associée à sa concentration. Ainsi la spectrophotométrie permet, à partir de la loi de Beer-Lambert et lorsque le coefficient d'extinction molaire est connu, de déterminer la concentration d'un échantillon connaissant son épaisseur ou son épaisseur connaissant sa concentration.

- ***Spectrophotométrie UV-Visible***

Lors du balayage par le spectrophotomètre des longueurs d'onde composant la lumière blanche, les rayonnements électromagnétiques interagissent avec la matière. L'infrarouge provoque des transitions vibrationnelles chez les molécules tandis que l'ultraviolet et le visible provoquent des transitions électroniques, l'ordre de grandeur des radiations énergétiques causées par ces deux derniers étant celui des énergies de liaison des molécules. C'est pourquoi le début de l'absorption est considéré comme la largeur de bande interdite d'un semi-conducteur (Angmo, 2014). La détermination graphique se fait selon le principe de la méthode du tracé de Tauc (Füchsel, Schulz, Kaiser, & Tünnermann, 2008; Shimadzu; Stenzel, 2005; Tauc, J., Grigorovici, & Vancu, 1966). Cette méthode se base sur l'exploitation de l'expression relationnelle proposée par Tauc, Davis et Mott (Davis & Mott, 1970; Tauc, J & Abeles, 1972; Tauc, J. et al., 1966), à savoir :

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A (h\nu - E_g) \dots\dots\dots (5)$$

Où h : constante de Planck ν : fréquence de vibration, α : coefficient d'absorption, E_g : bande interdite, A : constante proportionnelle

La nature de la transition de l'échantillon détermine la valeur de l'exposant n , à savoir :

- transition directe permise : $n = 1/2$
- transition directe interdite : $n = 3/2$
- transition indirecte permise : $n = 2$
- transition indirecte interdite : $n = 3$

Le matériau que l'on vise à faire croître dans notre thèse est le CuInS_2 . Il est connu que c'est un matériau semi-conducteur à gap direct. D'où, en considérant un échantillon à transition directe permise, $n = 1/2$ d'où l'expression relationnelle (5) devient $(h\nu\alpha)^2 = A (h\nu - E_g)$ (6). Ainsi nous pouvons représenter graphiquement cette relation par le tracé de la courbe $(A h\nu)^2$ en fonction de

$h\nu$. Une droite tangente à la courbe croissante (extrapolation de la pente ascendante de la courbe jusqu'à l'axe des abscisses) est ensuite tracée. L'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses donne la valeur de la bande interdite optique comme illustrée à la figure 3-11.

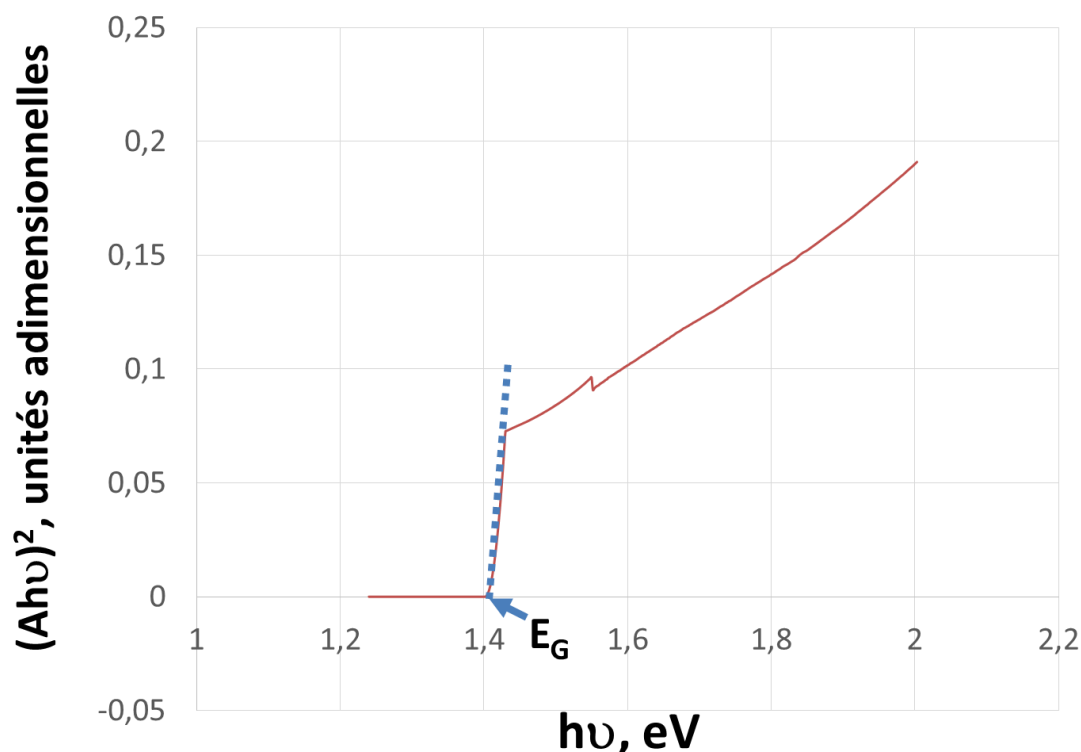


Figure 3-11. Détermination de la largeur de la bande interdite d'un échantillon de CuInS_2 , élaboré dans le cadre de notre thèse, à partir du tracé de Tauc.

- **Réalisation de la caractérisation**

Afin de pouvoir différencier l'intensité lumineuse transmise uniquement par la couche mince de CIS de celle transmise par l'échantillon entier, à savoir le CIS et le substrat, une normalisation a été faite en mesurant au préalable l'absorbance du substrat uniquement, c'est-à-dire dépourvu de couche de CIS. Suite à cela, les spectres d'absorbance des couches de CIS de différents échantillons ont pu être obtenus. Le domaine spectral balayé pour l'obtention du spectre d'absorbance est compris entre 200 et 1000 nm. Bien que la limite supérieure soit déterminée par les aptitudes du spectrophotomètre utilisé, l'absorbance est nulle lorsque la longueur d'onde incidente est

supérieure à 950 nm. La limite inférieure du domaine spectral est choisie égale à 200 nm pour éviter les perturbations dues à l'absorption par l'oxygène car l'absorption par l'oxygène perturbe toutes les mesures effectuées en dessous de 190 nm sous atmosphère ambiante.

- ***Points forts et limites***

La spectrophotométrie a cet avantage qu'elle est une méthode simple, non destructrice permettant aux conditions ambiantes des mesures quantitatives comprises entre deux bornes : 0 et 100 % de transmission. La capacité de certains corps à n'absorber qu'une longueur d'onde spécifique dispense de la nécessité d'une séparation chimique des composants, ce qui en fait une technique sélective (SPIN). La seule exigence relative aux échantillons a été la normalisation par rapport à l'absorbance du substrat. Cette méthode est facile et rapide d'utilisation mais est sensible aux variations de température, aux phénomènes de diffusion et de fluorescence qui peuvent survenir dans les échantillons et aux lumières parasites si la chambre où sont placés les échantillons n'est pas parfaitement isolée. De plus les impuretés sur le trajet de la lumière peuvent interférer sur les mesures effectuées.

3.4.4 Analyse thermique

- ***Analyse thermogravimétrique***

L'analyse thermogravimétrique (TGA, abréviation de « Thermogravimetric Analysis ») (**EAG, 2015a; Emmanuel, Fabien, & Christophe, 2014; Jean & Bernard, 2010**) est une méthode de mesure de la variation de masse d'un matériau soumis à un régime de température (et/ou de temps) sous atmosphère contrôlée.

- ***Principe***

L'échantillon est chauffé sous atmosphère contrôlée avec une hausse graduelle à taux constant de la température et la variation de la masse au cours de ce processus est mesurée avec une précision de l'ordre de 0.1 mg (figure 3-12).

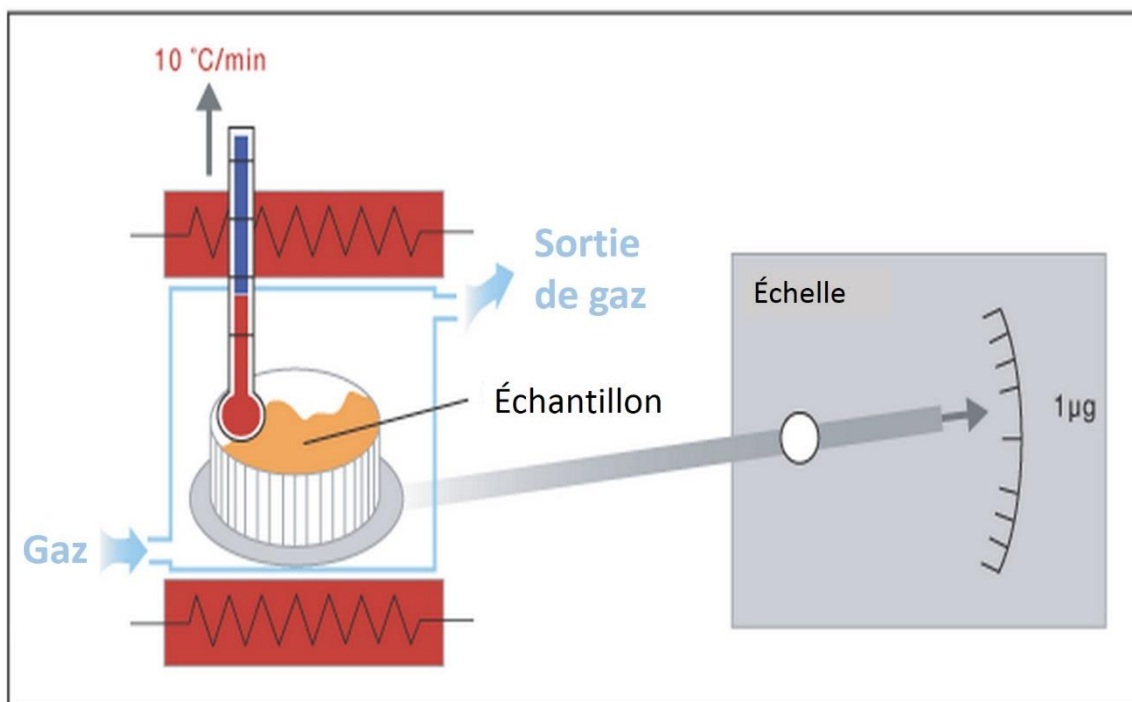


Figure 3-12. Schéma de principe de mesure TGA (ITC, 2010).

- **Calorimétrie à balayage différentiel**

La calorimétrie à balayage différentiel (DSC, abréviation de l'anglais « Differential Scanning Calorimetry ») (Jean & Bernard, 2010) est une méthode d'étude de la température du matériau et des échanges thermiques entre celui-ci et le milieu ambiant. Elle mesure le flux de chaleur relatif aux changements de phase (cristallisation, fusion, sorption, etc.) ou aux réactions (endothermique ou exothermique) qui ont lieu dans le matériau lorsqu'il est chauffé.

- **Principe**

Un creuset contenant le matériau à analyser et un autre vide servant de référence sont chauffés à flux de chaleur constant. Les écarts de température entre les deux creusets, causés par les points thermiques critiques du matériau, sont alors mesurés (figure 3.13).

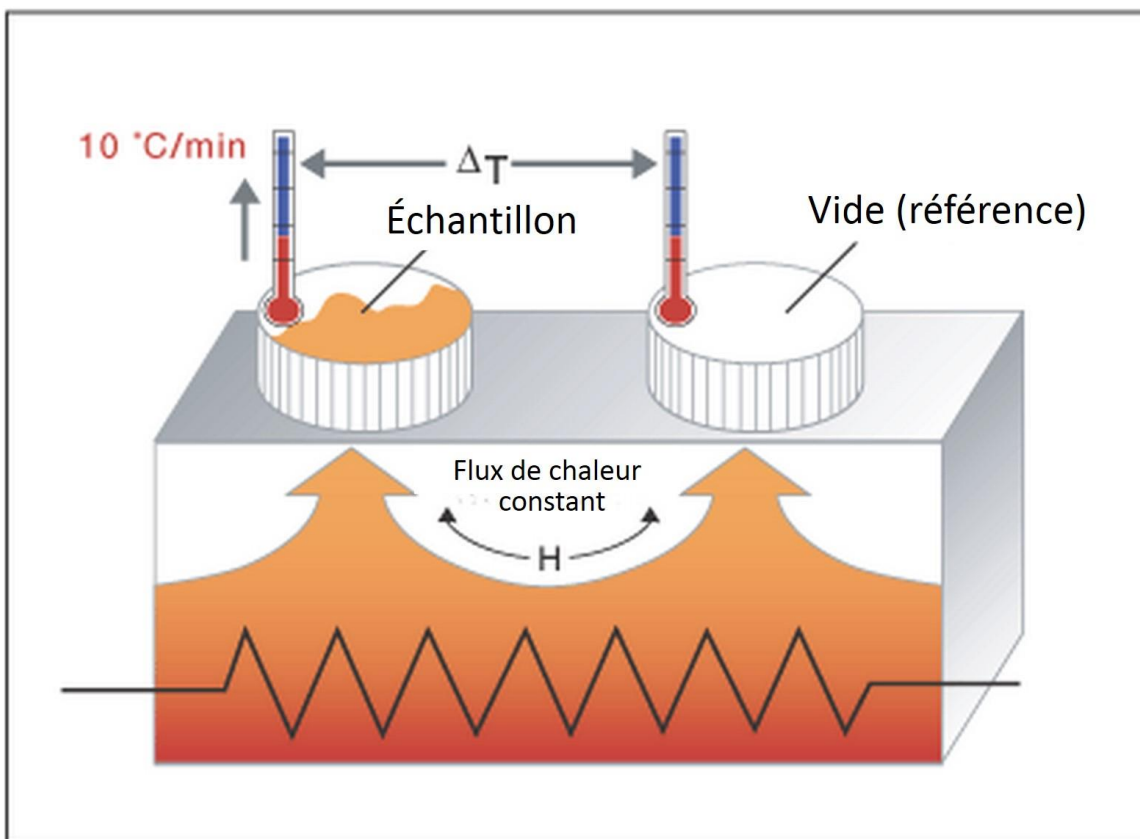


Figure 3-13. Schéma de principe de la mesure DSC (ITC, 2010).

- **Couplage de la DSC et de la TGA**

Cette association ou couplage donne une méthode d'analyse simultanée des événements thermiques et de l'évolution de la masse d'échantillons soumis aux mêmes conditions environnementales (température, atmosphère...) ainsi que le synchronisme des grandeurs mesurées en fonction de la température et (ou) du temps.

- **Réalisation de la caractérisation**

L'analyse thermogravimétrique ainsi que la calorimétrie différentielle à balayage ont été réalisées au Laboratoire de nouveaux matériaux pour l'énergie et l'électrochimie (LaNoMat) sur des échantillons poudreux dont la masse était comprise entre 45 et 60 mg.

- ***Points forts et limites***

Méthode permettant une analyse qualitative et quantitative, l'analyse thermogravimétrique est uniquement réservée à la caractérisation d'échantillons solides. Elle est d'une plus grande utilité lorsque couplée à des méthodes comme la calorimétrie différentielle à balayage. Cependant la variation de la température entraîne la modification de l'aspect et/ou de la taille des particules ce qui crée des artefacts dans les courbes thermogravimétriques et les thermogrammes DSC. Ces artefacts sont issus des vibrations causées dans le creuset par le repositionnement des poudres qu'il contient, la sensibilité étant de 0.1 mg. De plus, ces vibrations entraînent une fluctuation dans les échanges thermiques entre le creuset et le détecteur thermique.

3.4.5 Adhérence

L'adhérence des couches minces a été évaluée en utilisant la méthode du papier collant.

- ***Principe***

Du papier est collé sur la surface des échantillons et ensuite retiré. Ensuite on évalue visuellement si la couche mince a été altérée ou décollée du substrat, en partie ou entièrement. C'est juste une méthode qualitative qui permet d'avoir une idée comparative de l'adhérence des couches minces obtenues.

3.4.6 Potentiométrie

La potentiométrie (Gérard, 2010), méthode de mesure à courant nul (selon l'IUPAC), est une technique d'analyse électrochimique qui vise à associer une mesure de potentiel d'électrode à l'activité d'une espèce en solution.

- ***Principe***

Une cellule électrochimique, illustrée à la figure 3-14, est conçue en introduisant dans un bain électrolytique trois électrodes : la première étant une électrode de référence (RE – en anglais « reference electrode »), la deuxième porte le nom de contre électrode (CE – en anglais « counter

electrode ») et la troisième, qui est l'échantillon à caractériser, porte le nom d'électrode de travail (WE - en anglais « working electrode »).

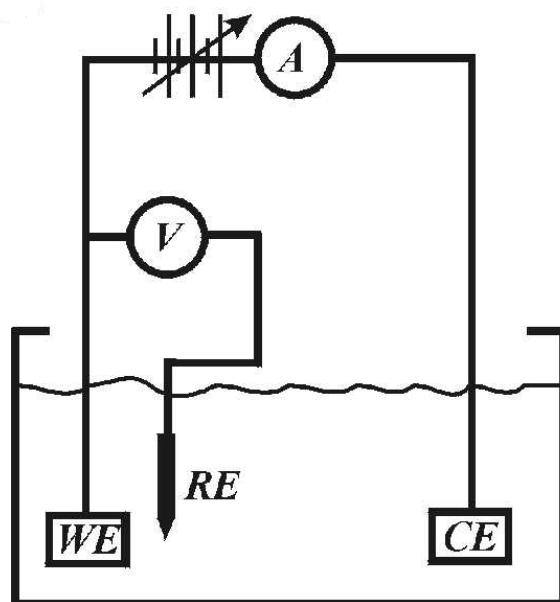


Figure 3-14. Schéma simplifié d'une cellule électrochimique. WE indique l'électrode de travail, RE – l'électrode de référence et CE – la contre électrode (Tiginyanu, Langa, Foell, & Ursachi, 2009).

Entre les électrodes de travail et de référence est connecté un voltmètre. Entre l'électrode de travail et la contre électrode est connecté un ampèremètre. Le système est ensuite placé dans une chambre où il peut être alternativement exposé à l'obscurité et à la lumière. En circuit ouvert, c'est-à-dire qu'il n'y a aucun courant, dans l'obscurité, lorsque le système est activé, on peut mesurer la différence de potentiel qui s'installe entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. On le note alors E_{OC}^{Dark} qui indique le potentiel en circuit ouvert dans l'obscurité. Ensuite on illumine le système avec une radiation lumineuse et on mesure de nouveau la différence de potentiel obtenue que l'on note E_{OC} . L'alternance obscurité/illumination conduit à l'obtention d'un graphe qui nous renseigne sur le type de conduction du matériau caractérisé, sur la durée de déplétion des porteurs de charge photogénérés, sur leur proportion par rapport à la densité des porteurs de charge sous obscurité. L'injection d'un courant permet de déterminer la densité des porteurs de charge. Comme illustré par Monllor-Satoca & Gómez (Monllor-Satoca & Gómez, 2008) dans une électrode

nanocristalline, la variation du potentiel en circuit ouvert mesurée correspond à un changement dans le niveau de Fermi du substrat de la couche mince nanoporeuse. Par conséquent, seuls les électrons dans la couche nanoporeuse qui peuvent communiquer avec le substrat contribueront au signal observé. Ces électrons sont censés être ceux situés dans les états étendus, c'est à dire, les électrons libres de la bande de conduction (CB). Donc, pour un cas idéal, la valeur absolue de la variation de potentiel, que nous appellerons photopotential V_{ph} , peut s'écrire (Gómez & Salvador, 2005; Monllor-Satoca & Gómez, 2008; Peter, 2007) :

$$V_{ph} = E_{oc}^{dark} - E_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \frac{n_c}{n_{c,dark}} \quad (1)$$

où n_c et $n_{c,dark}$ sont des concentrations d'électrons de la bande de conduction de l'électrode de travail lors de l'illumination et dans l'obscurité, q – la charge d'un électron, K – la constance de Boltzmann et T – la température.

La valeur de $n_{c,dark}$ sera donnée par la relation

$$n_{c,dark} = N_c e^{(E_c - E_{oc}^{dark})q/kT} \quad (2)$$

où N_c est la densité effective des états de bande de conduction, E_c est le potentiel correspondant à l'énergie du seuil de la bande de conduction, et E_{oc}^{dark} est le potentiel en circuit ouvert (potentiel de repos) de l'électrode nanocristalline.

• **Réalisation de la caractérisation**

Pour déterminer le type de conduction des couches minces obtenues nous avons étudié, à l'aide d'un potentiomètre, leur comportement électrique sous sollicitations illumination/obscurité. Le type de conductivité a été déterminé par la caractérisation photoélectrique. Le potentiostat « Princeton Applied Research » a été utilisé pour les mesures du photocourant. La caractérisation a été réalisée dans une cellule photoélectrochimique fait maison avec une mèche de platine en guise de contreélectrode, de l'Ag/AgCl comme électrode de référence et l'échantillon de CuInS₂ comme électrode de travail, le tout baignant dans une solution électrolyte. L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de 1 M. Les électrodes étaient tenues et reliées au potentiomètre à l'aide de connecteurs. L'alternance lumière/obscurité a été réalisée en utilisant une lampe au xénon pour éclairer la surface de semi-conducteur à travers l'électrolyte pour obtenir l'équivalent de 100 mW/cm² à la surface du semi-conducteur. L'interrupteur de la lampe a été

commandé manuellement pour couper la lumière à divers intervalles de temps. Ensuite la voltamétrie linéaire a été utilisée pour confirmer la nature du type de conduction déterminé. Son principe se résume ici à soumettre la cellule photoélectrochimique à une variation de potentiel (-0.4 à 0.4V) dans la pénombre et ensuite sous illumination et à mesurer la valeur du courant résultant subséquemment.

- ***Points forts et limites de cette approche***

Cette méthode est rapide (temps de réponse de l'ordre de quelques millièmes de secondes à quelques secondes ou minutes) et ne présente aucun impact sur la solution électrolytique car la composition de la solution ne varie pas. Cependant on se heurte à un manque relatif de précision vu que le potentiel de l'électrode est étroitement lié à l'activité des espèces dont les concentrations sont recherchées (relation logarithmique illustrée par l'équation (1)).

3.4.7 Mesure de l'épaisseur

Dans ce travail des échantillons ont été obtenus à l'aide de 4 façons différentes. Premièrement, la méthode sol-gel a été utilisée pour l'étude du comportement des précurseurs. Les échantillons obtenus par cette méthode sont indexés par la lettre **A**. La pyrolyse par pulvérisation a été utilisée pour faire croître des couches minces de CuInS_2 . Les échantillons obtenus par la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique, en utilisant l'eau comme solvant sont indexés par la lettre **B**. Nous indexerons ceux obtenus par la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique, en utilisant le méthanol comme solvant, par la lettre **C**. Les échantillons obtenus par la pyrolyse par pulvérisation à gaz pulsé, en utilisant l'eau comme solvant sont indexés par la lettre **D**.

L'épaisseur des couches minces des échantillons **A, B et D** a été estimée par l'utilisation d'une jauge d'épaisseur (figure 3.15). Cette jauge, la Mitutoyo 293-100 MDH-25M, a une résolution de $0.1\ \mu\text{m}$ et une marge d'erreur de $0.5\ \mu\text{m}$. La mesure s'effectue par la méthode de contact à la surface. On définit sur l'échantillon deux points de contact (P1 et P2). Le point de contact **P1** est situé à un endroit du substrat où il n'est pas déposé de couche mince. Le point de contact **P2** est situé sur la couche mince dont l'épaisseur doit être mesurée. L'échantillon est placé sur le bras inférieur de la jauge (le support) et ensuite la pointe du détecteur est abaissée jusqu'au contact de la surface au point P1. Une valeur **X** apparaît sur l'écran d'affichage de la jauge. Ensuite

l'échantillon est déplacé de telle sorte que la mesure puisse s'effectuer au point de contact P2. Une valeur **Y** apparaît sur l'écran d'affichage. La différence entre Y et X donne une estimation de l'épaisseur de la couche (épaisseur = Y-X).

L'écart entre les mesures effectuées sur un groupe de 5 échantillons était de l'ordre de $\pm 5\%$

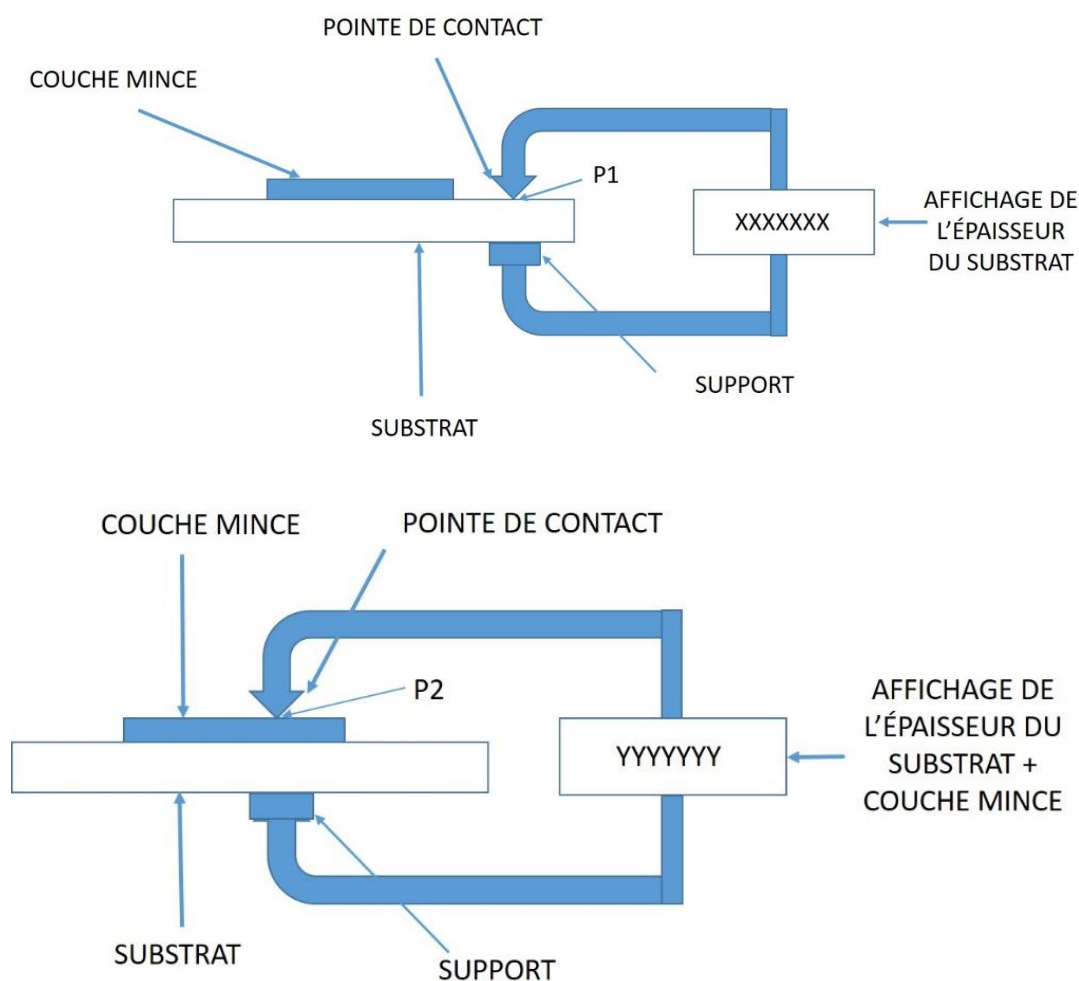


Figure 3-15. Illustration schématique de la détermination de l'épaisseur des couches minces des échantillons A, B et D. **A** – échantillons obtenus par la méthode sol-gel, **B** – échantillons obtenus par la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique en utilisant l'eau comme solvant, **D** – échantillons obtenus par la pyrolyse par pulvérisation à gaz pulsé en utilisant l'eau comme solvant.

L'utilisation du microscope à balayage laser 3D Keyence (résolution: 0.5 nm) a permis d'estimer l'épaisseur des couches minces de CuInS_2 pour les échantillons obtenus à partir d'une solution alcoolique de précurseurs (échantillons C). Ces derniers sont très minces et transparents. L'utilisation de la jauge d'épaisseur et de la profilométrie n'a donné aucun résultat. Pour estimer l'épaisseur une zone du substrat (zone 2) a été recouverte d'une bande de téflon avant le dépôt d'une couche mince. À la fin du dépôt, la bande de téflon a été retirée. Ensuite, la température de chauffage de l'expérience a été augmentée. Elle est passée de 340°C à 540°C. Suite à cela, la solution de précurseurs a été pulvérisée pendant 3 secondes. Cela a abouti à la déposition de particules (ou amas de particules) à des sites distincts, c'est-à-dire sur des sites du substrat dépourvus de couche minces (zone 1) et sur des sites où avaient été déposées des couches minces (zone 2). Cela a permis d'avoir des points visibles sur les échantillons. À l'aide du microscope laser 3D, la différence (H1) entre la surface du substrat et le sommet des particules a été estimée. Ensuite la différence (H2) entre la surface du substrat et le sommet des particules sur la couche mince a été estimée. La différence $H2 - H1$ (figure 3.16) nous donne une approximation de l'épaisseur des couches minces. La morphologie (rugosité de surface) n'a pu être obtenue de cette façon. Les valeurs détectées de H1 se trouvent dans l'intervalle allant de 64 à 85 nm. Celles de H2 se trouvent dans l'intervalle 687 à 693 nm. Nous avons considéré 85 nm comme la hauteur maximale des amas de particules. En considérant qu'une particule de cette taille correspond également à la hauteur H2 la plus petite, c'est-à-dire 686 nm, on trouve une épaisseur de couche de l'ordre de 601 nm. L'écart entre la moyenne des mesures effectuées sur le groupe de 5 échantillons était de l'ordre de ± 20 nm.

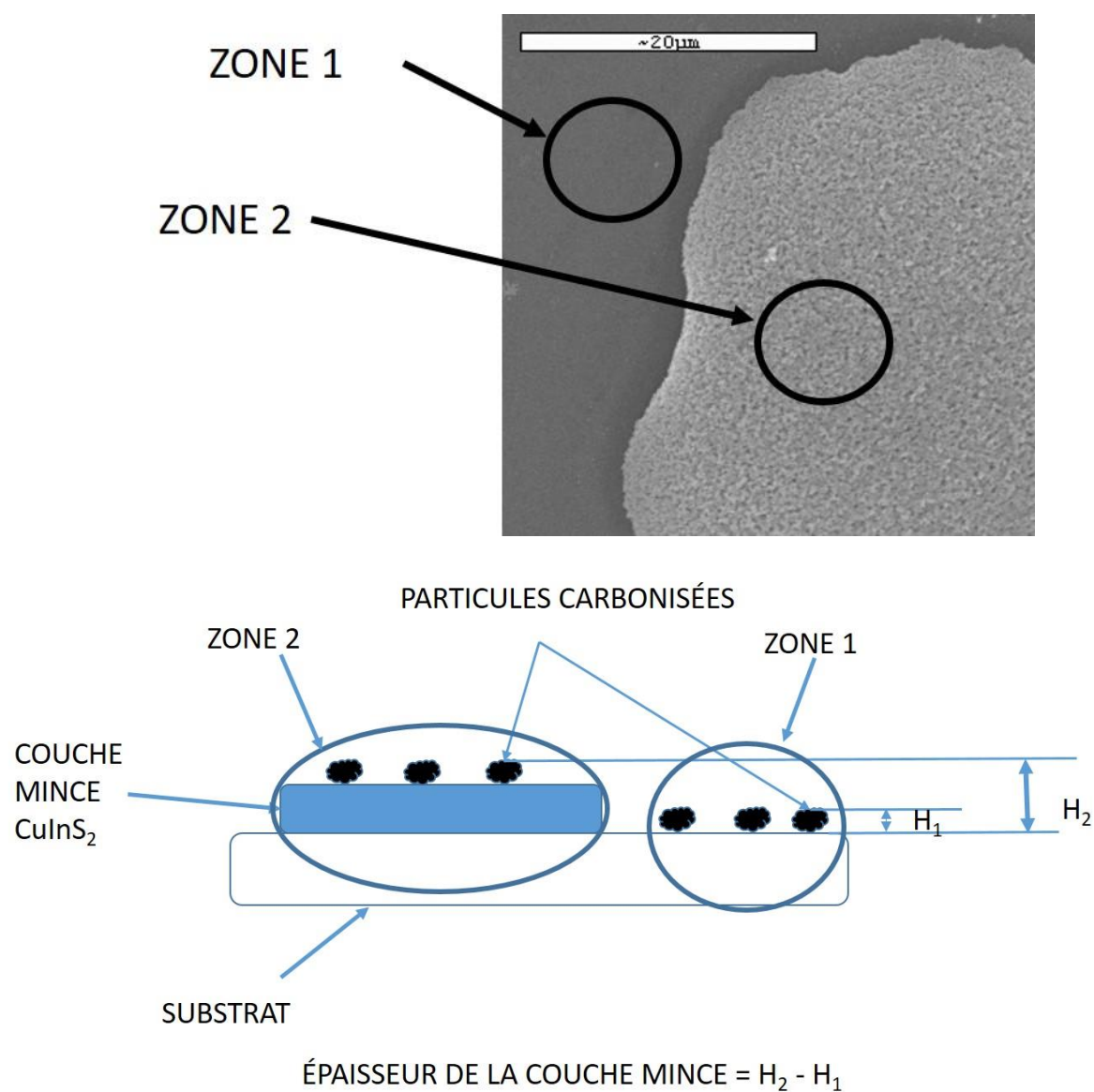


Figure 3-16. Illustration schématique de la détermination de l'épaisseur des couches minces des échantillons C. C – échantillons obtenus par la pulvérisation ultrasonique en utilisant du méthanol comme solvant.

CHAPITRE 4 SYNTHÈSE DE L'ENSEMBLE DU TRAVAIL

Le travail présenté dans cette thèse a pour objectif de développer une méthode de production de cellules solaires tridimensionnelles permettant une réduction des coûts de production afin de contribuer à rendre la technologie solaire photovoltaïque accessible à tous.

L'un des challenges de la technologie solaire photovoltaïque est la réalisation des réseaux interpénétrants de semi-conducteurs de types n et p à une échelle de nanométrique. À ce jour, cela est possible par l'utilisation de deux méthodes : l'ALCVD et l'ILGAR. Cependant, ces deux méthodes présentent des aspects qui limitent leur utilisation. En effet, ce sont des méthodes à principe de réalisation séquentielle ce qui en fait des méthodes chronophages. De plus, la nécessité du vide, en ce qui concerne l'ALCVD implique une contrainte supplémentaire.

La réalisation des réseaux susmentionnés nécessite une technique permettant le dépôt, l'infiltration et la croissance d'un matériau semi-conducteur de type p, en l'occurrence le CuInS_2 à l'intérieur des pores d'un autre matériau semi-conducteur de type n, le TiO_2 , sans les boucher ni les éclater. Cela est réalisable grâce au principe de dépôt des méthodes ALCVD et ILGAR. Il existe une autre méthode utilisant le même principe mais ayant l'avantage de ne pas être chronophage : la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique.

Dans les lignes qui vont suivre, nous allons nous appliquer à déterminer les conditions et paramètres qui permettront la croissance d'une couche mince de CuInS_2 à l'aide de la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique et comparer la couche obtenue à celle déposée par la méthode conventionnelle de pyrolyse par pulvérisation, c'est-à-dire celle à gaz pulsé.

Les résultats présentés dans cette thèse reflètent la moyenne des résultats expérimentaux obtenus suite à la caractérisation de groupes de **cinq (5) échantillons** par méthode d'élaboration. L'écart entre les mesures d'épaisseur des groupes d'échantillons effectuées avec la jauge d'épaisseur Mitutoyo 293-100 MDH-25M (résolution : $0.1 \mu\text{m}$, marge d'erreur : $0.5 \mu\text{m}$) et la moyenne de ces mesures est de l'ordre de $\pm 5\%$. Il s'agit des échantillons de type A, B et D. L'écart entre les mesures d'épaisseur effectuées à l'aide du microscope laser 3D Keyence (résolution : 0.5 nm) et la moyenne de ces mesures est de l'ordre de $\pm 3.5\%$. Il s'agit des échantillons de type C. L'écart entre les mesures du groupe d'échantillons C et la moyenne de ces mesures dans le calcul de la valeur de la bande interdite par la spectrophotométrie est de l'ordre de $\pm 0.1 \text{ eV}$. La marge d'erreur est de l'ordre

de 0.1 mg dans la détermination de la variation de masse par l'analyse thermogravimétrique et 0.5°C dans la détermination des températures par la calorimétrie différentielle à balayage.

4.1 Etude du comportement des précurseurs en fonction du solvant

L'objectif ici est d'étudier l'impact que pourrait avoir le type de solvant sur le comportement des précurseurs. La connaissance de ce comportement permettrait de choisir qui de l'eau, de l'éthanol ou du méthanol serait le solvant le plus approprié pour la préparation de la solution de précurseurs à utiliser pour effectuer la croissance d'une couche de CuInS_2 par la méthode de pyrolyse par pulvérisation ultrasonique. C'est pourquoi l'étude se limitera à caractériser et analyser la morphologie de la surface, la cristallinité et la composition des échantillons solides obtenus par cette méthode sol-gel. Ensuite sera étudié le comportement thermique des éléments précurseurs par une analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie à balayage différentielle des poudres collectées au fond du bécher lors de la préparation des échantillons dits solides.

4.1.1 Caractérisation des échantillons solides obtenus par la méthode de dépôt sol-gel

- **Premières observations**

L'observation visuelle a permis de constater le dépôt d'une couche mince à la surface des lames dont la morphologie change selon le solvant utilisé:

- La couche mince obtenue à partir de la solution de méthanol était presque complètement transparente. Sa détection visuelle était possible grâce aux interférences optiques liées à la présence de l'ITO sur le substrat. Cette couche présentait une forte adhérence au substrat (ITO/verre).
- La couche mince obtenue à partir de la solution d'éthanol était la plus visible car présentant une forte agglomération d'agrégats à sa surface séparés par des espaces entièrement transparents. Elle avait une couleur jaune pâle. Cette couche mince présentait une faible adhérence au substrat (ITO/verre).

- La couche mince obtenue à partir de la solution aqueuse était de couleur jaune. Elle présentait elle aussi une forte adhérence au substrat mais néanmoins inférieure à celle de la couche préparée avec du méthanol.

• Caractérisation structurale des échantillons

Les échantillons obtenus sont d'épaisseur en moyenne égale à 1540 nm

La figure 4-1 présente un comparatif des diffractogrammes des échantillons obtenus. MeOH, H₂O et EtOH se rapportent aux échantillons préparés à partir de solution ayant le méthanol, l'eau et l'éthanol comme solvant, respectivement. Le terme (re) indique qu'il s'agit d'échantillon ayant été recuit.

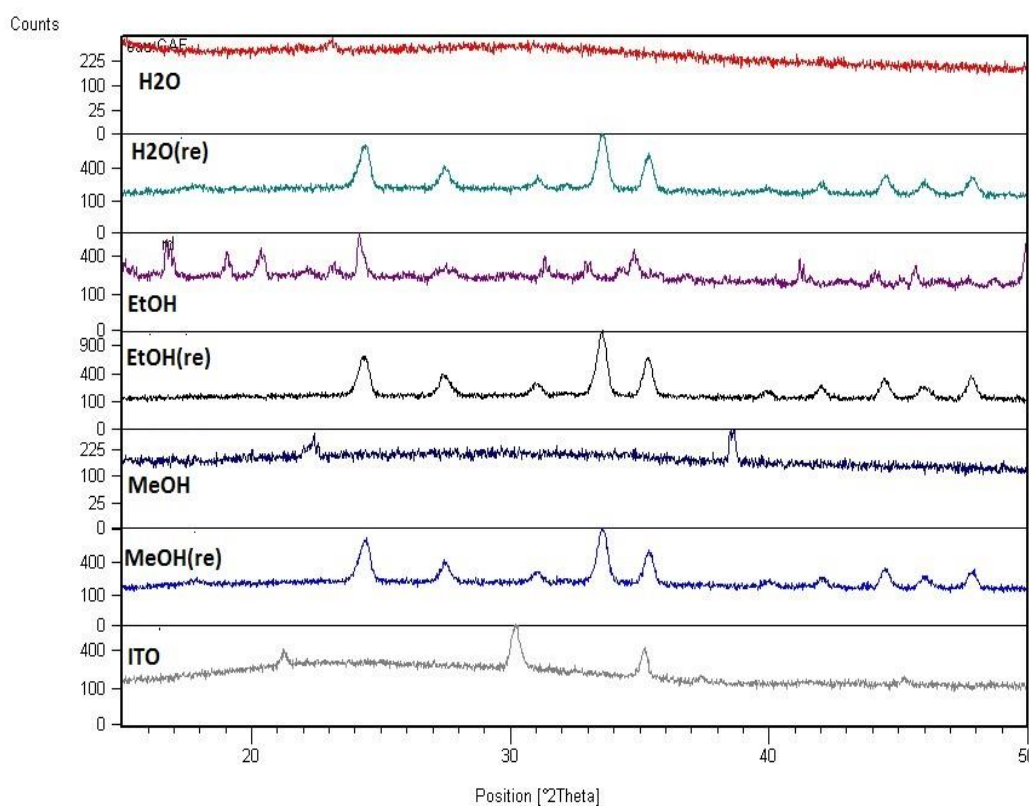


Figure 4-1. Comparaison des diffractogrammes des différents échantillons obtenus par la méthode de dépôt sol-gel

Comme on peut le constater, les diffractogrammes des échantillons non recuits sont tous différents, tout comme la morphologie de leur surface (figures 4-2 à 4-4) tandis que les diffractogrammes des échantillons recuits sont semblables pour ne pas dire identiques. On dénote cependant à la surface des échantillons préparés avec du méthanol une dissémination de petites particules blanches.

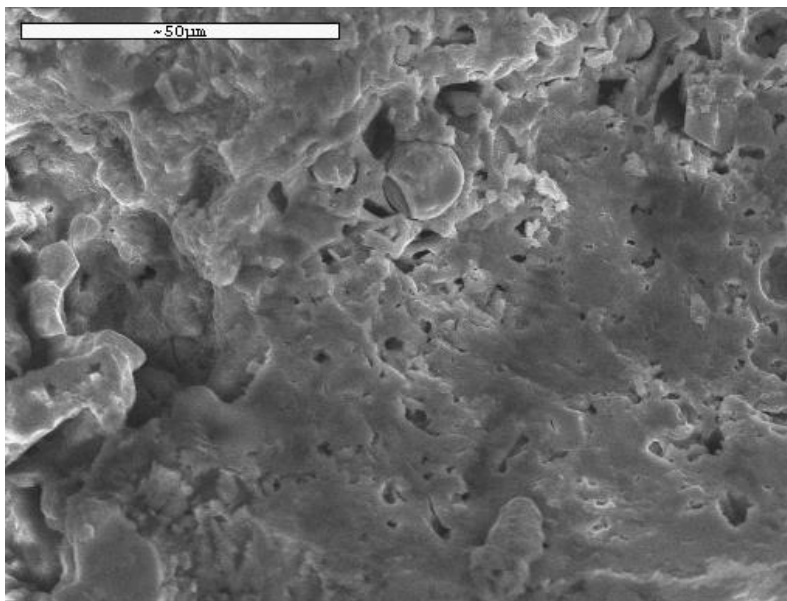


Figure 4-2. Imagerie MEB des échantillons qui ont été préparés à partir de l'eau comme solvant par la méthode sol-gel.

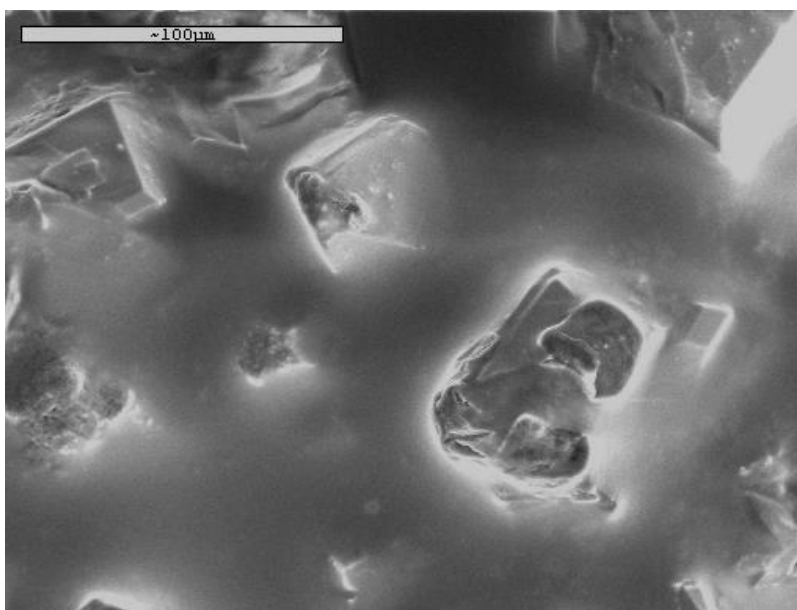


Figure 4-3. Imagerie MEB des échantillons qui ont été préparés à partir de l'éthanol comme solvant par la méthode sol-gel.

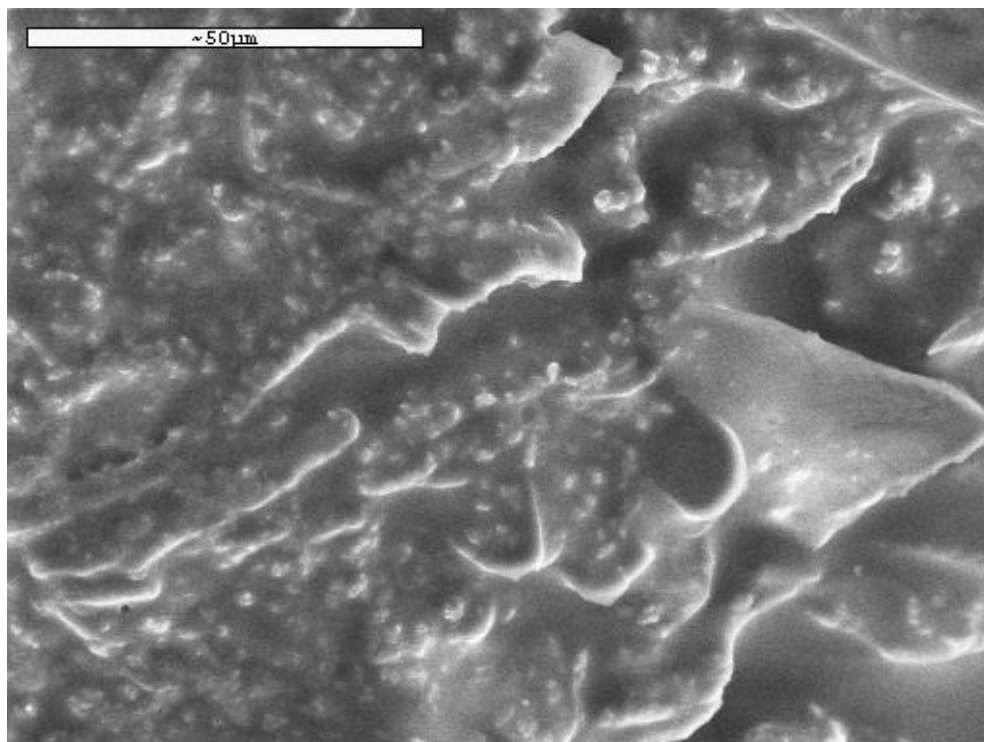


Figure 4-4. Imagerie MEB des échantillons qui ont été préparés à partir du méthanol comme solvant par la méthode sol-gel.

Ainsi, l'utilisation de l'eau comme solvant donne une couche amorphe. Les échantillons préparés au méthanol présentent deux pics de diffraction tandis que ceux préparés avec l'éthanol en présentent plusieurs. On peut en déduire que la cinétique des réactions entre les différents éléments à une température de 50° est très faible sinon nulle dans le cas de l'eau et très vivace dans celle de l'éthanol. Cela pourrait être lié au caractère volatile des alcools qui, de ce fait, ont un rôle très allégé de barrière thermique (point d'ébullition : eau – 100 °C; méthanol – 64,7 °C; éthanol – 78,37 °C) si bien que les éléments présents sont soumis à l'effet catalyseur de la température d'autant plus que leur concentration augmente avec l'évaporation rapide des solvants. La densité de l'éthanol (789,00 kg/m³), inférieure à celle du méthanol (791,80 kg/m³) indiquerait une différence de volatilité dans leurs caractères ce qui pourrait justifier le nombre de pics en présence. Ainsi, les éléments cuivre, indium, soufre, hydrogène et oxygène présents ont plus de latitude à interagir entre eux pour la formation de différents composés qui s'illustrent par la présence des nombreux agrégats visibles sur les échantillons et les nombreux pics de diffractions détectés.

Les échantillons recuits présentent le même diffractogramme ainsi que le même aspect de la surface comme le montrent les figures 4-5 à 4-7. Cela indiquerait que le recuit à 300 °C a eu comme incidence une réorganisation des éléments en présence qui ont interagi entre eux pour présenter un matériau ayant les mêmes caractéristiques quel que soit le solvant initial. Les petites particules blanches demeurent présentes dans les échantillons recuits préparés à partir de la solution au méthanol. Il ressort du diffractogramme la présence de plusieurs composés différents dont l'identification semblerait arbitraire vu la possibilité d'associer chaque pic à plusieurs matériaux différents. Cependant, le matériau majoritaire selon la base des données JCPDS de la diffractométrie est le CuInS_2 . On pourrait donc en conclure que l'utilisation des trois solvants pour un dépôt par pyrolyse aérosol aboutit à la croissance d'une couche mince de CuInS_2 .

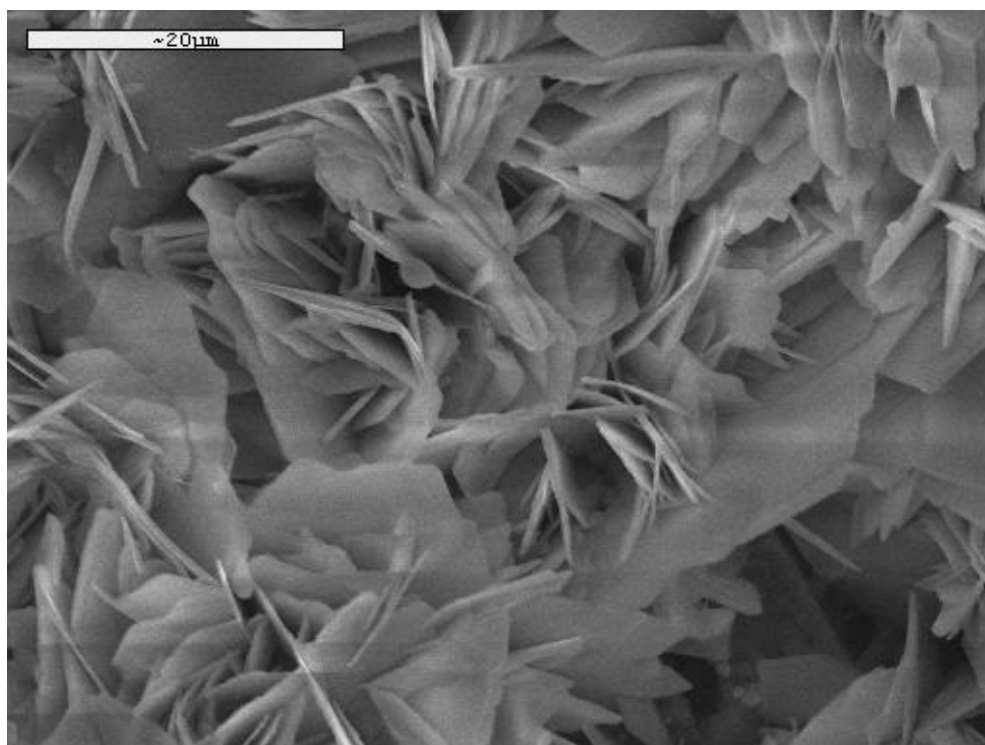


Figure 4-5. Imagerie MEB des échantillons recuits qui ont été préparés à partir de l'eau comme solvant par la méthode sol-gel.

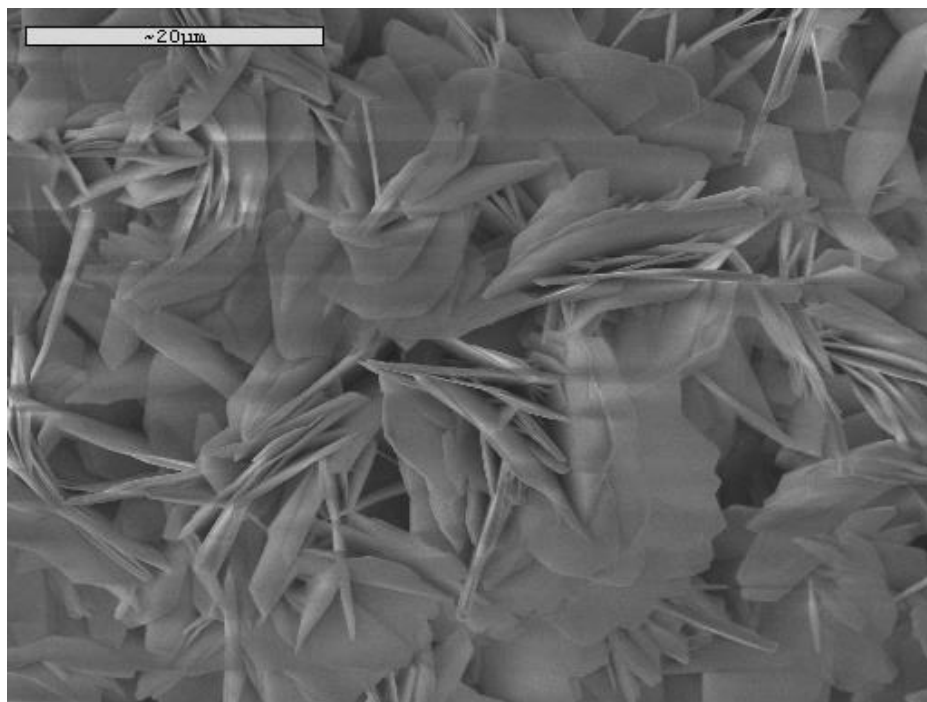


Figure 4-6. Imagerie MEB des échantillons recuits qui ont été préparés à partir de l'éthanol comme solvant par la méthode sol-gel.

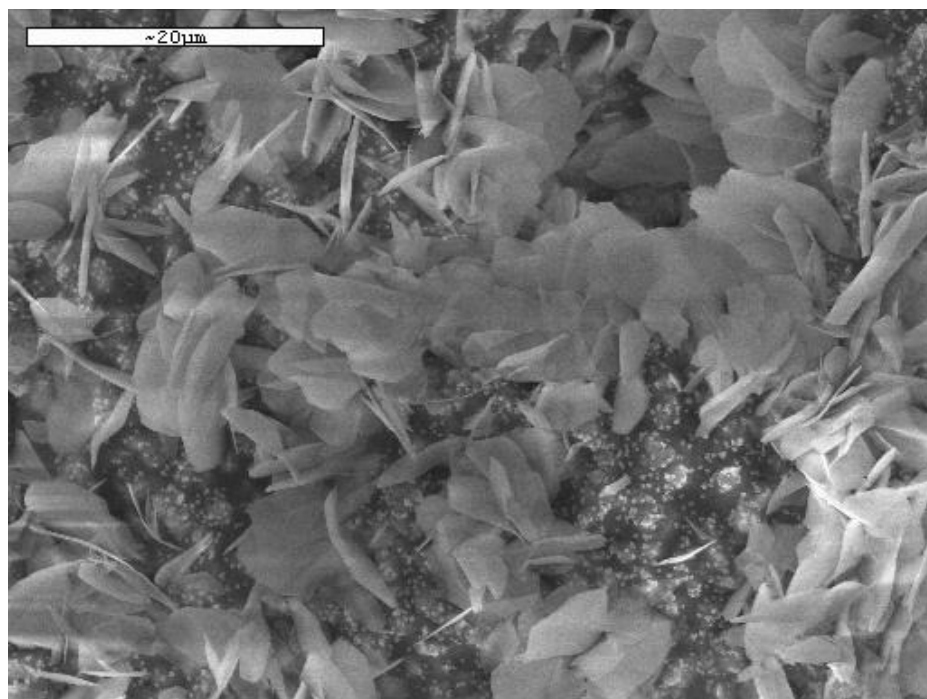
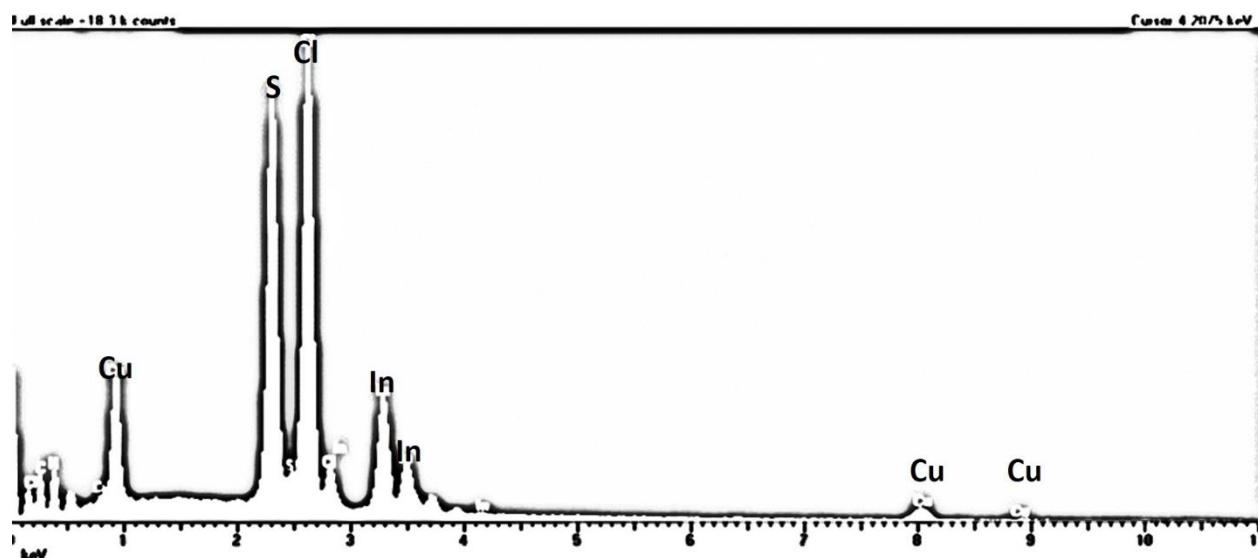
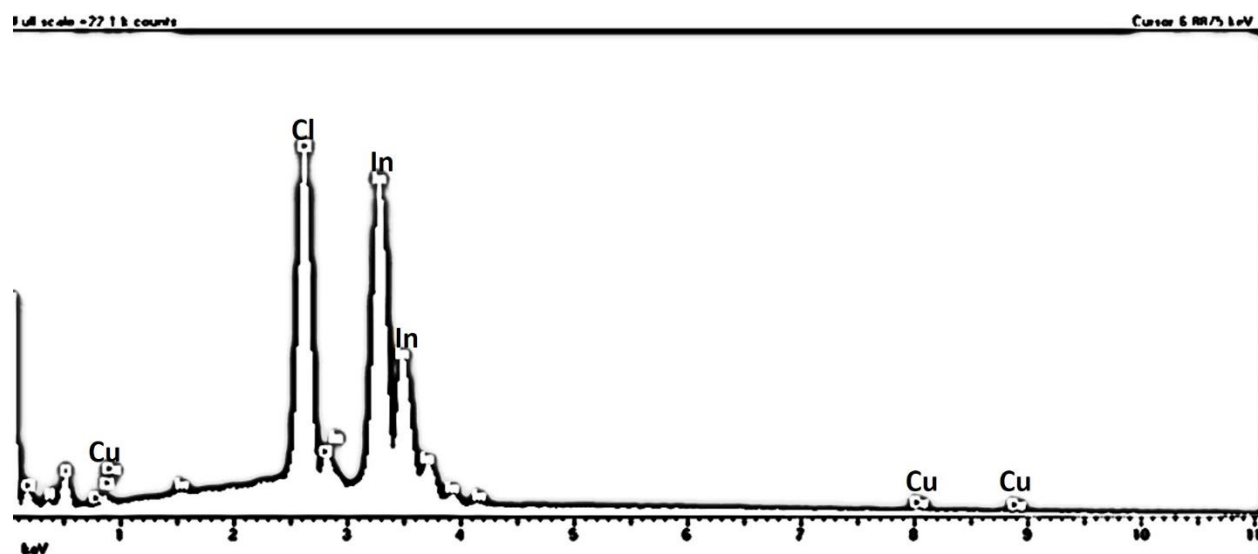


Figure 4-7. Imagerie MEB des échantillons recuits qui ont été préparés à partir du méthanol comme solvant par la méthode sol-gel.

Les spectres EDS sont présentés aux figures 4-8 à 4-10. On y dénombre entre autre la présence de cuivre, indium, soufre et chlore dans les échantillons avant et après recuit.

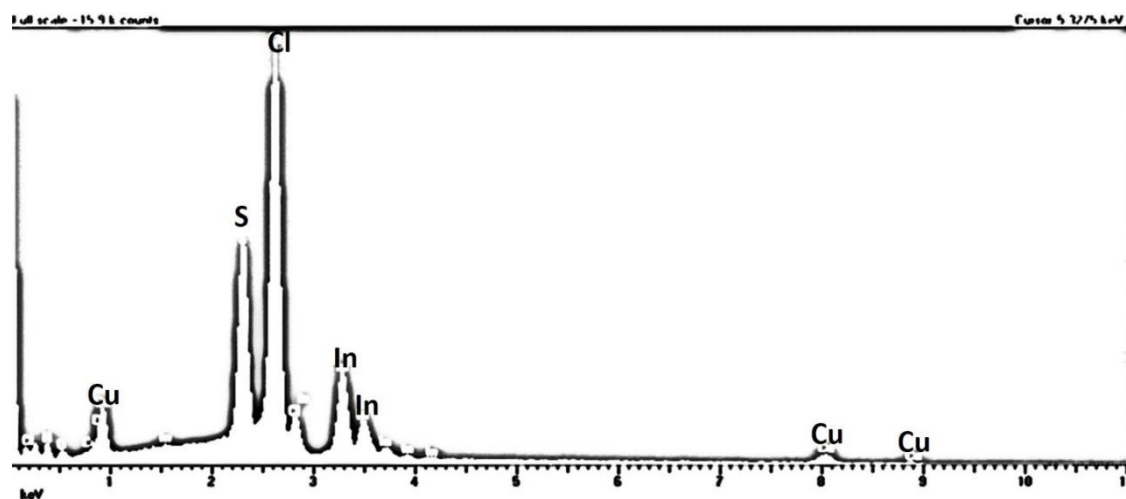


a)

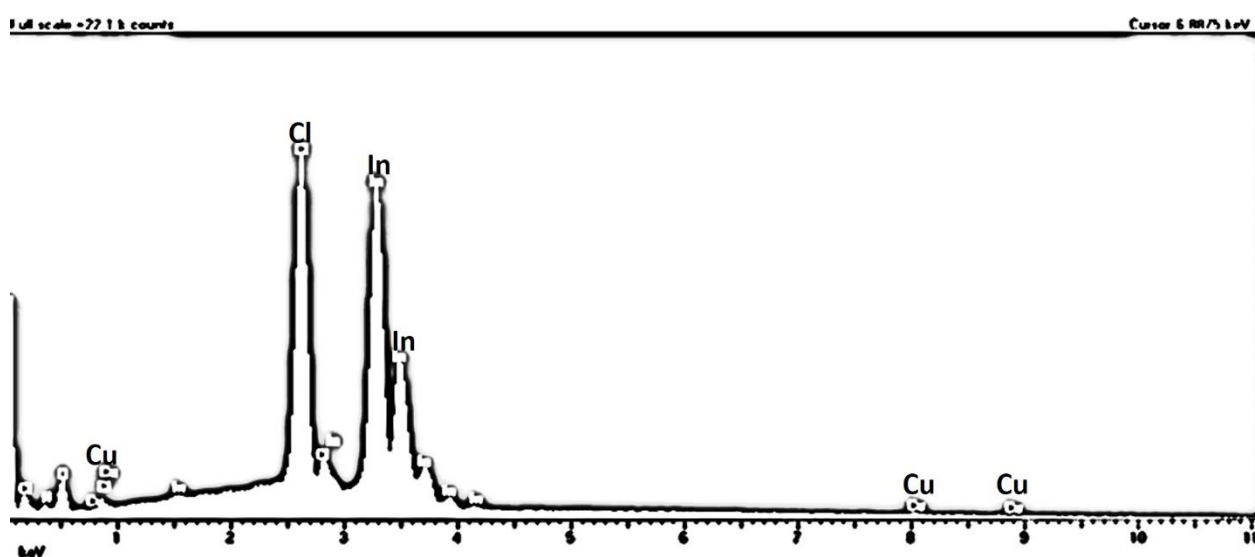


b)

Figure 4-8. Spectres EDS des échantillons qui ont été préparés à partir d'une solution aqueuse sans alcool comme solvant par la méthode sol-gel: a) non recuits, b) recuits. (La tension d'accélération $E_0 = 15$ keV, les énergies critiques d'ionisation E_c sont les suivantes: $E_c(\text{Cu}) = 8.979$ keV, $E_c(\text{In}) = 4.237$ keV, $E_c(\text{S}) = 2.472$ keV, $E_c(\text{Cl}) = 2.822$ keV)

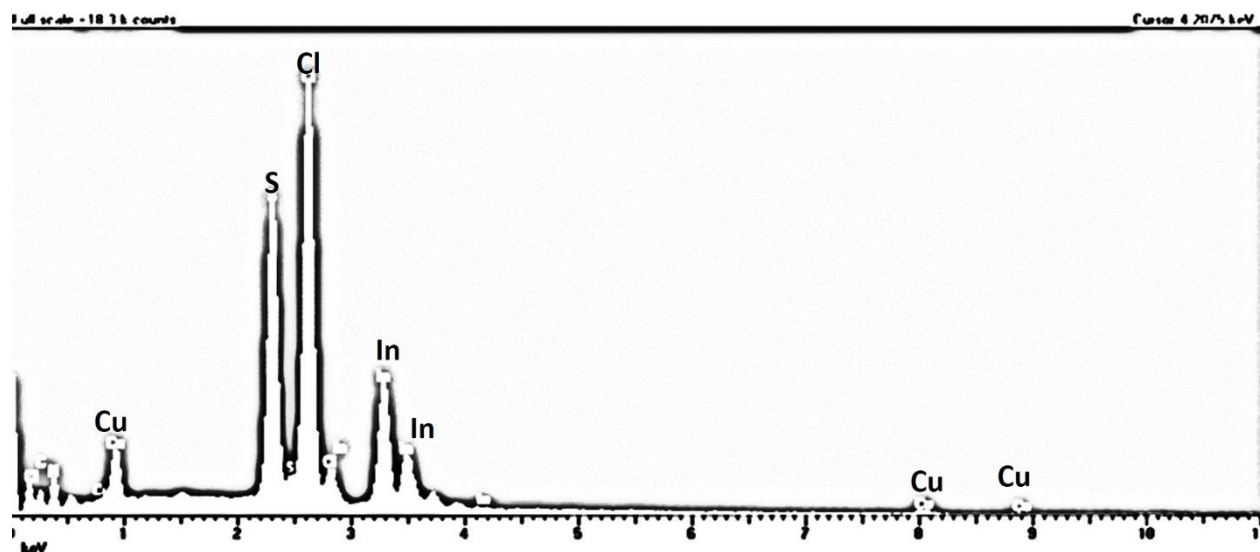


a)

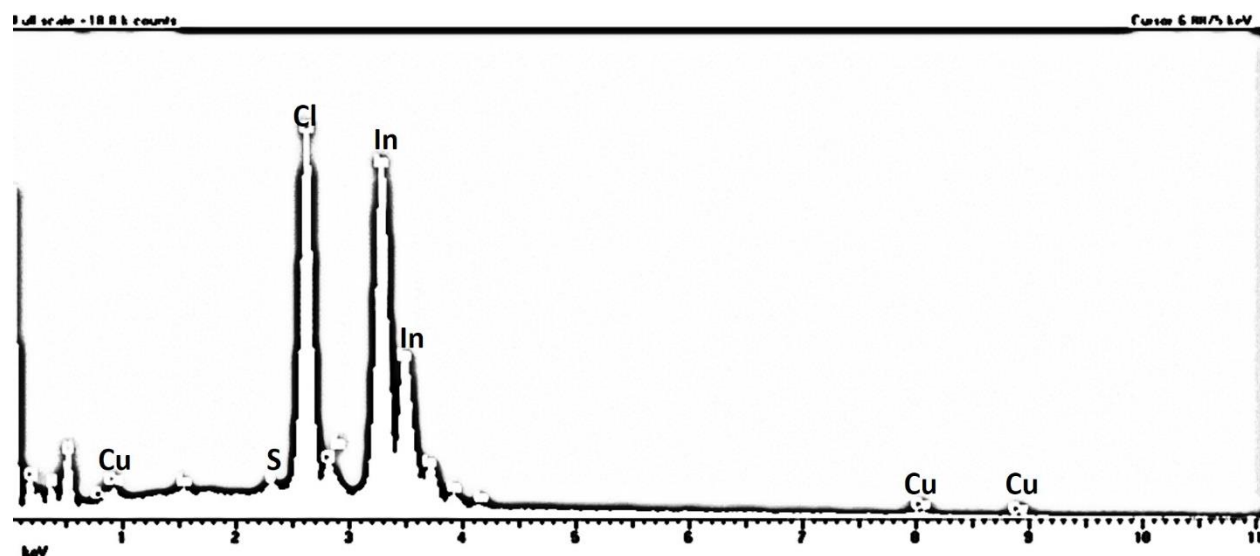


b)

Figure 4-9. Spectres EDS des échantillons qui ont été préparés à partir de l'éthanol comme solvant par la méthode sol-gel : a) non recuits, b) recuits. (La tension d'accélération $E_0 = 15$ keV, les énergies critiques d'ionisation E_c sont les suivantes: $E_c(\text{Cu}) = 8.979$ keV, $E_c(\text{In}) = 4.237$ keV, $E_c(\text{S}) = 2.472$ keV, $E_c(\text{Cl}) = 2.822$ keV)



a)



b)

Figure 4-10. Spectres EDS des échantillons qui ont été préparés à partir du méthanol comme solvant par la méthode sol-gel : a) non recuits, b) recuits. (La tension d'accélération $E_0 = 15$ keV, les énergies critiques d'ionisation E_c sont les suivantes: $E_c(\text{Cu}) = 8.979$ keV, $E_c(\text{In}) = 4.237$ keV, $E_c(\text{S}) = 2.472$ keV, $E_c(\text{Cl}) = 2.822$ keV)

Tableau 4-1. Caractérisation semi-quantitative (ratio d'intensité I%) des différents éléments qui composent les échantillons avant recuit selon le type de solvant, échantillons obtenus par la méthode sol-gel.

	H₂O	C₂H₆O	CH₄O
S (I%)	39.7	28,12	34.2
In (I%)	12.8	13,3	16.1
Cu (I%)	1.8	1,91	0.6
Cl (I%)	45.7	56,75	49.2

Tableau 4-2. Caractérisation semi-quantitative (ratio d'intensité I%) des différents éléments qui composent les échantillons après recuit selon le type de solvant, échantillons obtenus par la méthode sol-gel.

	H₂O	C₂H₆O	CH₄O
S (I%)	0.21	0.4	1.3
In (I%)	50.05	48.7	46.6
Cu (I%)	0.51	0.2	0.7
Cl (I%)	49.22	48.1	46.6

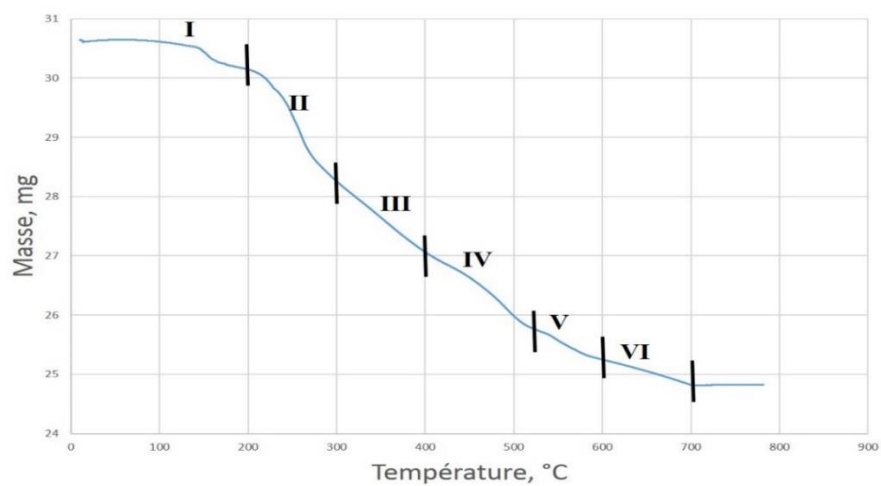
L'analyse EDS (tableaux 4-1 et 4-2) montre une fluctuation du rapport des éléments avant et après recuit. On dénote une forte diminution du pic du soufre dans tous les échantillons. La réponse

du cuivre diminue aussi lors du recuit des échantillons élaborés à partir de solution précurseur ayant l'eau ou l'éthanol comme solvant mais demeure constante pour ceux élaborés avec du méthanol comme solvant. En tenant compte de l'aspect de la surface des échantillons recuits, on peut en déduire, pour les deux premiers cas (eau et éthanol), que lors du recuit, les atomes de cuivre et de soufre ont migré vers la surface où ils ont interagi pour donner divers composés dont la croissance est illustrée par la morphologie de la surface (aspect floral). Dans le cas du méthanol, le cuivre présent à la surface et dans les cristallites est celui qui a pris part dans les réactions conduisant à la formation des différents composés. Il semblerait donc que le méthanol permette une répartition uniforme du cuivre selon un ratio déterminé. Ainsi le surplus de cuivre ne peut que réagir avec les autres éléments et former des composés à la surface, ce qui est illustré par la morphologie de la surface tel que le montrent les images MEB. La morphologie de la surface présente un aspect de pétales entre lesquelles sont disséminés de petites particules ou poudre.

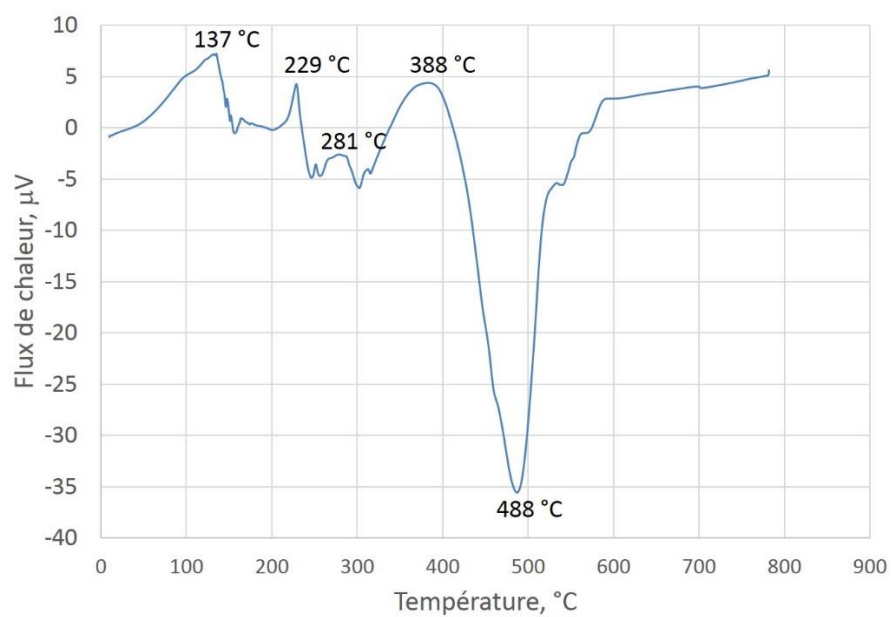
4.1.2 Analyse thermique (TGA et DSC) des échantillons poudreux obtenus par la méthode de dépôt sol-gel

- **Cas de l'eau comme solvant**

Les analyses thermiques par thermogravimétrie et par calorimétrie différentielle à balayage des précurseurs dissouts dans de l'eau sont illustrées sur la figure 4-11 et résumées au tableau 4-3.



a)



b)

Figure 4-11. Analyse thermogravimétrique des précurseurs contenus dans les poudres obtenues par la méthode de dépôt sol-gel avec de l'eau comme solvant: a) Courbe thermogravimétrique, b) Courbe DSC (calorimétrie différentielle à balayage).

La décomposition thermique de l'échantillon prend place dans l'intervalle de température de 50 à 700 °C en six étapes avec une perte de la masse totale de 19.02 % (fig. 4-11a).

La première étape se situe dans l'intervalle de température de 50 à 200 °C avec une perte de masse de 1.63 % et un maximum DSC à 137 °C. Cela correspondrait à l'évaporation de l'eau et à une première cristallisation dans un processus exothermique. À la température de 168 °C survient un artefact pouvant être dû à un repositionnement de l'échantillon dans le creuset (forme irrégulière de l'échantillon) suite à une contraction de l'échantillon sûrement liée à une fusion de l'indium à 157 °C.

La deuxième étape se situe dans l'intervalle de température de 200 à 300 °C avec une perte de masse de 6.3 % par rapport à la masse issue de l'étape précédente et de 7.83 % par rapport à la masse initiale. On dénote un maximum DSC à 229 °C et un autre pic DSC à 281 °C. La forme abrupte de la courbe à 229 °C laisse penser à un artefact indiquant une secousse mécanique sur la cellule de mesure entraînant un brusque changement du transfert de chaleur entre le creuset et le capteur DSC. Cependant, en comparant avec la courbe DSC des échantillons préparés avec l'éthanol comme solvant (figure 4-12b), on constate par similarité avec le pic à 246°C qu'en fait ce pic à 229°C indique une transition exothermique correspondant à une cristallisation. A 252 °C survient un artefact pouvant être lié à un brusque changement du transfert de chaleur entre l'échantillon et le creuset, induit de la précédente transition. On dénote une transition exothermique à 281°C, température correspondant à un pic DSC indiquant une cristallisation.

La troisième étape se situe entre 300 et 400 °C et présente perte de masse de l'ordre de 4.21 % par rapport à l'étape 2 et 11.71 % par rapport à la masse initiale. La courbe DSC présente une cristallisation à la température de 388 °C. Ceci est attribué à une transformation solide-solide.

La courbe DSC indique une décomposition à 488 °C lors de la quatrième étape située dans l'intervalle de 400 à 527 °C, étape à laquelle survient une perte de masse de 4.88% par rapport à la masse issue de la 3^e étape et de 16.02 % par rapport à la masse initiale. Ceci pourrait être lié à la fusion d'un chlorure de cuivre issu d'une transformation solide-solide (température de fusion égal à 426°C pour le CuCl et à 498°C pour le CuCl₂) et/ou à la sublimation du soufre dont la température d'ébullition est de 444,61°C.

La cinquième étape de décomposition thermique a lieu dans l'intervalle de 527 à 600 °C et présente une perte de masse de 1.94 % par rapport à la masse issue de l'étape 4 et 17.65 % par rapport à la

masse initiale. La courbe DSC présente des artefacts aux températures 537 °C, 568 °C et 593 °C. La fusion du chlorure d'indium ayant lieu à 586°C, cela entraîne une modification de la structure de l'échantillon ainsi que des variations de températures d'où les artefacts qui indiquent soit des secousses mécaniques liées au mouvement de l'échantillon, soit un changement brusque du transfert de chaleur entre le creuset et le capteur DSC.

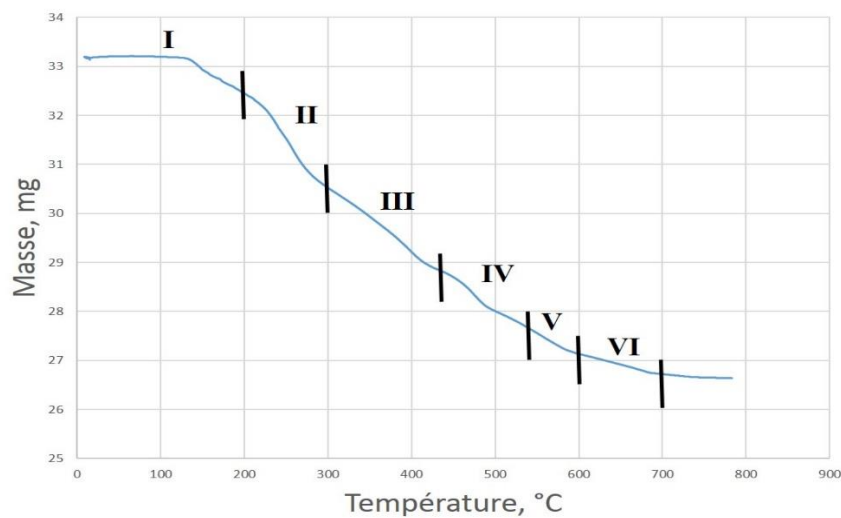
Quant à la sixième et dernière étape, située dans l'intervalle de 600 à 700 °C, elle présente une perte de masse de 1.66 % par rapport à la masse issue de l'étape 5 et 19.02 % par rapport à la masse initiale. La courbe DSC présente un artefact aux alentours de 699 °C. Il pourrait être dû à une secousse mécanique ou une variation brusque du transfert entre le creuset et le capteur DSC provenant de la fusion ou de la sublimation d'un produit issu des différentes réactions qui ont lieu dans l'échantillon lorsque soumis à la variation de température, par exemple le sulfate de cuivre dont la température d'ébullition est de 650°C.

Tableau 4-3. Étapes de décomposition des échantillons, leurs pertes de masse et températures des pics DSC, enregistrées en utilisant le taux de chauffage de 10 °/ min dans atmosphère d'air. Cas des précurseurs contenus dans les poudres obtenues par la méthode de dépôt sol-gel avec de l'eau comme solvant.

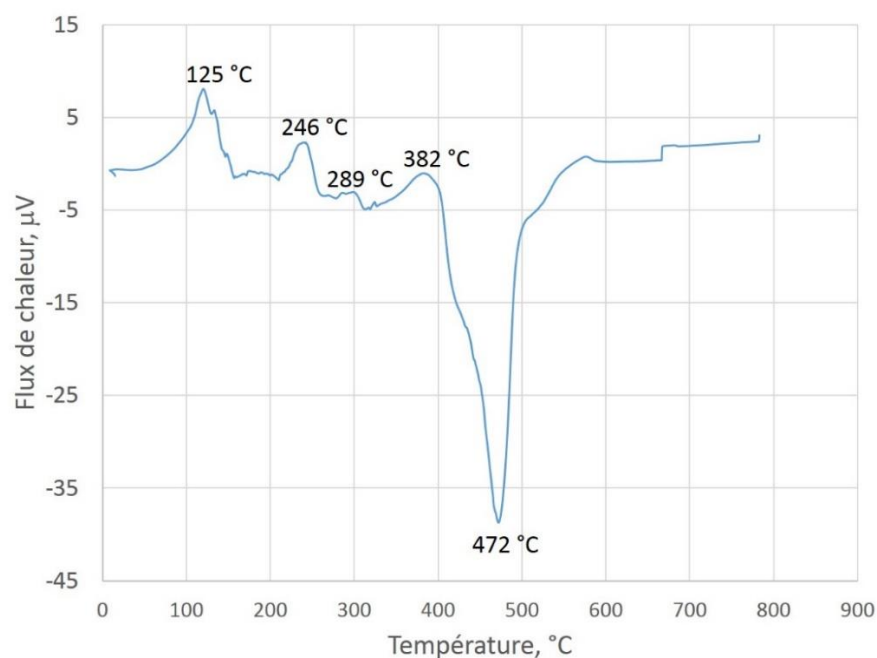
Solvant	Étapes	Gamme de température, °C	Pertes de masse, %		Pics DSC ($\pm$), °C
				Σ	
H ₂ O	1	50 – 200		1.63	137 (+) 157 (-) 168 (+)
	2	200 – 300	6.3	7.83	202 (-) 229 (+) 247 (-) 252 (+) 258 (-) 281 (+)
	3	300 – 400	4.21	11.71	302 (-) 315 (+) 316 (-) 388 (+)
	4	400 – 527	4.88	16.02	488 (-)
	5	527 – 600	1.94	17.65	537 (+) 568 (+) 593 (+)
	6	600 – 700	1.66	19.02	700 (-)

- **Cas de l'éthanol comme solvant**

Les analyses thermiques par thermogravimétrie et par calorimétrie différentielle à balayage des précurseurs dissouts dans de l'éthanol sont illustrées sur la figure 4-12 et résumées au tableau 4-4.



a)



b)

Figure 4-12. Analyse thermogravimétrique des précurseurs contenus dans les poudres obtenues par la méthode de dépôt sol-gel avec pour solvant l'éthanol : a) Courbe thermogravimétrique, b) Courbe DSC (calorimétrie différentielle à balayage).

La décomposition thermique de l'échantillon prend place dans l'intervalle de température de 50 à 700° C en six étapes avec une perte de la masse totale de 19.52 % (fig. 4-12a).

La première étape se situe dans l'intervalle de température de 50 à 200°C avec une perte de masse de 2.26 % et un maximum DSC à 125 °C. Cela correspondrait à l'évaporation de l'eau (issue des précurseurs) et à une première cristallisation dans un processus exothermique. À la température de 157°C survient une secousse mécanique due à un repositionnement de l'échantillon pouvant être lié à la fusion de l'indium.

La deuxième étape se situe dans l'intervalle de température de 200 à 300°C avec une perte de masse de 5.95 % par rapport à la masse issue de l'étape précédente et de 8.04 % par rapport à la masse initiale. On dénote un maximum DSC à 246 °C correspondant à une cristallisation et un autre pic DSC moins marqué à 289 °C. Cette température correspond à un processus exothermique indiquant une cristallisation.

La troisième étape se situe entre 300 et 434 °C et présente perte de masse de l'ordre de 5.5 % par rapport à l'étape 3 et 13.13 % par rapport à la masse initiale. La courbe DSC présente une cristallisation à la température de 382 °C.

La courbe DSC indique une décomposition à 472 °C lors de la quatrième étape situé dans l'intervalle de 434 à 550°C, étape à laquelle survient une perte de masse de 4.44 % par rapport à la masse issue de la 3^e étape et de 16.99 % par rapport à la masse initiale. Ceci pourrait être lié à la sublimation du soufre dont la température d'ébullition est de 444,61°C.

La cinquième étape de décomposition thermique a lieu dans l'intervalle de 550 à 600°C et présente une perte de masse de 1.56 % par rapport à la masse issue de l'étape 4 et 18.26 % par rapport à la masse initiale. La courbe DSC présente un artefact de 585 °C qui va jusqu'à 687 °C. La fusion du chlorure d'indium ayant lieu à 586°C, cela entraîne une modification de la structure de l'échantillon ainsi que des variations de températures d'où les artefacts qui indiquent soit des secousses mécaniques liées au mouvement de l'échantillon, soit un changement brusque du transfert de chaleur entre le creuset et le capteur DSC.

Quant à la sixième et dernière étape, située dans l'intervalle de 600 à 700°C, elle présente une perte de masse de 1.51 % par rapport à la masse issue de l'étape 5 et 19.52 % par rapport à la masse initiale. La courbe DSC présente un artefact aux alentours de 687°C, précédemment discuté. Il pourrait être dû à une secousse mécanique ou une variation brusque du transfert entre le creuset et

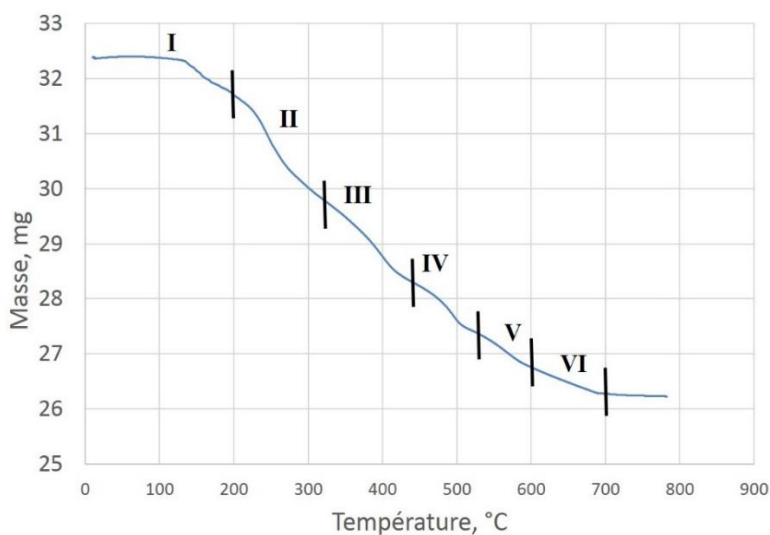
le capteur DSC provenant de la fusion ou de la sublimation d'un produit issu des différentes réactions qui ont lieu dans l'échantillon lorsque soumis à la variation de température, par exemple le sulfate de cuivre dont la température d'ébullition est de 650°C.

Tableau 4-4. Étapes de décomposition des échantillons, leurs pertes de masse et températures des pics DSC, enregistrées en utilisant le taux de chauffage de 10 °/ min dans atmosphère d'air. Cas des précurseurs contenus dans les poudres obtenues par la méthode de dépôt sol-gel avec pour solvant l'éthanol

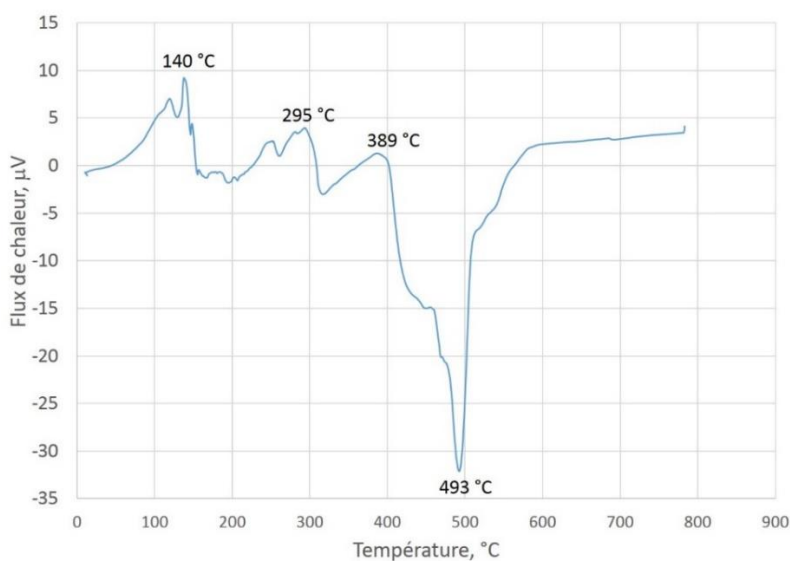
Solvant :	Étapes	Gamme de température, °C	Perte de masse, %		Pics DSC (±), μV
				Σ	
C ₂ H ₅ OH	1	50 – 200		2.26	125 (+) 157 (-)
	2	200 – 300	5.95	8.04	246 (+) 260 (-)
	3	300 – 434	5.5	13.13	311 (-) 382 (+)
	4	434 – 550	4.44	16.99	472 (-)
	5	550 – 600	1.56	18.28	579 (+) 585 (-)
	6	600 – 700	1.51	19.52	667 (+)

- **Cas du méthanol comme solvant**

Les analyses thermiques par thermogravimétrie et par calorimétrie différentielle à balayage des précurseurs dissouts dans de l'éthanol sont illustrées sur la figure 4-13 et résumées au tableau 4-5.



a)



b)

Figure 4-13. Analyse thermogravimétrique des précurseurs contenus dans les poudres obtenues par la méthode de dépôt sol-gel avec pour solvant le méthanol : a) Courbe thermogravimétrique, b) Courbe DSC (calorimétrie différentielle à balayage).

La décomposition thermique de l'échantillon prend place dans l'intervalle de température de 50 à 700 °C en six étapes avec une perte de la masse totale de 18.87 % (figure 4-13a).

La première étape se situe dans l'intervalle de température de 50 à 200 °C avec une perte de masse de 2.1 % et un maximum DSC à 140 °C. Cela correspondrait à l'évaporation de l'eau (issue des précurseurs) et à une première cristallisation dans un processus exothermique. À la température de 129 °C survient un artefact pouvant être lié à la fusion du soufre ou à l'ouverture du creuset suite à une augmentation de la pression de vapeur de l'échantillon.

La deuxième étape se situe dans l'intervalle de température de 200 à 335 °C avec une perte de masse de 6.47 % par rapport à la masse issue de l'étape précédente et de 8.46 % par rapport à la masse initiale. On dénote un maximum DSC à 295 °C correspondant à une cristallisation et une transition endothermique à 260 °C correspondant à un artefact surement lié aussi à une variation de la pression de vapeur de l'échantillon.

La troisième étape se situe entre 335 et 450 °C et présente perte de masse de l'ordre de 4.79 % par rapport à l'étape 3 et 12.84 % par rapport à la masse initiale. La courbe DSC présente une cristallisation à la température de 389 °C.

La courbe DSC indique une décomposition à 493 °C lors de la quatrième étape situé dans l'intervalle de 450 à 550 °C, étape à laquelle survient une perte de masse de 3.61 % par rapport à la masse issue de la 3^e étape et de 15.99 % par rapport à la masse initiale.

La cinquième étape de décomposition thermique a lieu dans l'intervalle de 550 à 600 °C et présente une perte de masse de 1.65 % par rapport à la masse issue de l'étape 4 et 17.38 % par rapport à la masse initiale. La courbe DSC présente un artefact à 582 °C. La fusion du chlorure d'indium ayant lieu à 586 °C, cela entraîne une modification de la structure de l'échantillon ainsi que des variations de températures d'où les artefacts qui indiquent soit des secousses mécaniques liées au mouvement de l'échantillon, soit un changement brusque du transfert de chaleur entre le creuset et le capteur DSC.

Quant à la sixième et dernière étape, située dans l'intervalle de 600 à 700 °C, elle présente une perte de masse de 1.79 % par rapport à la masse issue de l'étape 5 et 18.87 % par rapport à la masse initiale. La courbe DSC présente un artefact aux alentours de 690 °C. Il pourrait être dû à une

secousse mécanique ou une variation brusque du transfert entre le creuset et le capteur DSC provenant de la fusion ou de la sublimation d'un produit issu des différentes réactions qui ont lieu dans l'échantillon lorsque soumis à la variation de température, par exemple le sulfate de cuivre dont la température d'ébullition est de 650°C.

Tableau 4-5. Étapes de décomposition des échantillons, leurs pertes de masse et températures des pics DSC, enregistrées en utilisant le taux de chauffage de 10 °/ min dans atmosphère d'air. Cas des précurseurs contenus dans les poudres obtenues par la méthode de dépôt sol-gel avec pour solvant le méthanol

Solvant	Étapes	Gamme de température, °C	Perte de masse, %		Pics DSC ($\pm$), μ V
				Σ	
CH ₃ OH	1	50 – 200		2.1	121 (+) 129 (-) 140 (+) 167 (-) 174 (+) 195 (-)
	2	200 – 335 (200 – 300)	6.47 5.3	8.46 7.32	254 (+) 260 (-) 295 (+) 318 (-)
	3	335 – 450	4.79	12.84	389 (+)
	4	450 – 550	3.61	15.99	493 (-) 512 (+)
	5	550 – 600	1.65	17.38	582 (+)
	6	600 – 700	1.79	18.87	690 (-)

4.1.3 Conclusion

L'analyse des échantillons élaborés à partir de précurseurs dissouts dans trois solvants différents, à savoir l'eau, l'éthanol et le méthanol nous révèle les points suivants :

- On constate une précipitation immédiate dans la solution aqueuse de précurseurs.
- Le méthanol et l'éthanol, pour le ratio de concentration de précurseurs utilisé (Cu:In:S = 1:1:4) permettent de retarder les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, empêchant ainsi les différents composants de précipiter à des temps différents.
- À température ambiante, les couches minces sont complètement amorphes lorsqu'elles sont élaborées avec une solution aqueuse. Elles présentent deux pics de diffraction lorsqu'elles sont élaborées à partir du méthanol et une multitude de pics lorsqu'elles sont élaborées avec de l'éthanol. Cela s'explique par le caractère volatile de l'éthanol qui permet de ce fait aux différents éléments présents dans la solution d'interagir entre eux pour former différents composés.
- Lorsque chauffés à 300 °C, tous les échantillons présentent les mêmes caractéristiques, savoir même diffractogramme, même morphologie de surface et présence des mêmes éléments, à savoir le chlore et l'indium en grande quantité et le cuivre et le soufre en infime quantité.

L'analyse thermogravimétrique des échantillons poudreux ainsi que la caractérisation des échantillons solides montrent que l'utilisation de l'eau, l'éthanol et le méthanol comme solvant pour la solution de précurseur donne des échantillons ayant des caractéristiques similaires, ce qui laisse supposer que l'utilisation de ces trois solvants pour la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique à 300 °C devrait donner les mêmes résultats. Cependant, dans le processus de pyrolyse par pulvérisation, la croissance d'une couche mince par cette méthode est fortement tributaire des forces thermophorétiques et de la tension de surface des solvants.

L'influence des forces thermophorétiques est surmontée par la taille des gouttelettes, qui doivent être assez lourdes non seulement pour atteindre le substrat grâce à la pesanteur, mais aussi pour

l'atteindre avec une distribution homogène tel que présentée à la (figure 4-14). C'est la première condition pour la croissance d'une couche mince d'épaisseur homogène par cette méthode.

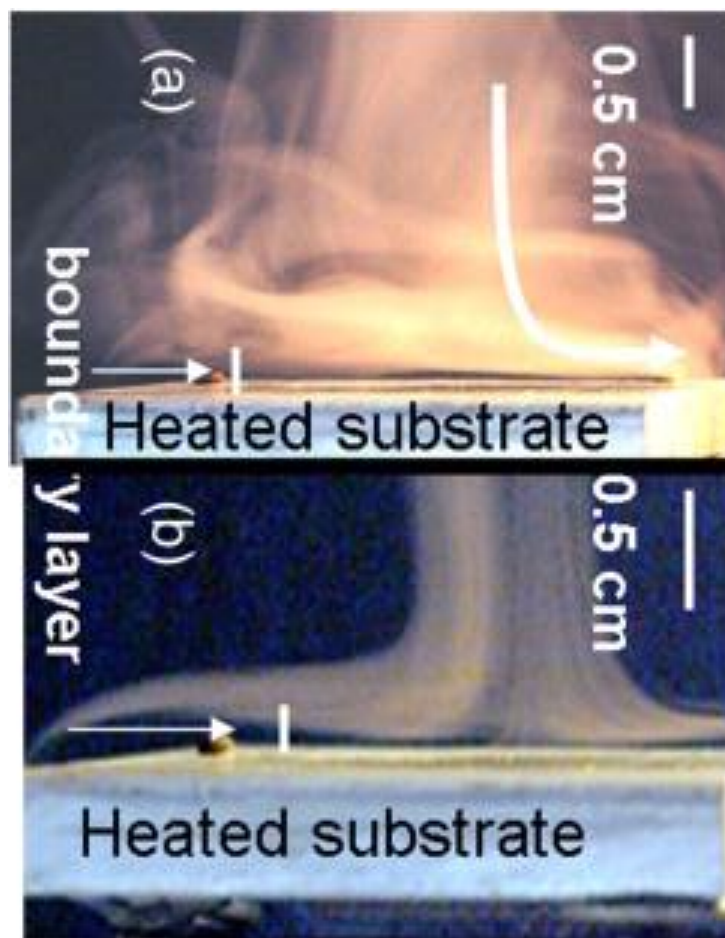


Figure 4-14. Photographie de l'aérosol (venant de la gauche de chaque image et visible par la lumière blanche diffusée) s'écoulant sur un substrat chauffé. L'aérosol s'écoule sur une plaque chauffée et maintenue perpendiculaire à l'écoulement (Gledhill, S. E., 2002). Le débit volumique dans les deux images est identique mais en image (a.) l'aérosol sort d'une buse plus étroite que dans l'image (b), et ainsi les gouttelettes ont une vitesse plus élevée. La couche limite ou «zone de diffusion», où l'aérosol s'évapore rapidement juste au-dessus du substrat chauffé, est indiqué par une flèche blanche dans les deux photographies. (Gledhill, S. et al., 2011).

Il a été mentionné dans la revue de la littérature que la taille des gouttelettes dépend de la tension de surface et de la densité de la solution. Le tableau 4-6 présente une étude comparative des gouttelettes selon un choix des trois solvants utilisés dans ce travail, à savoir l'eau, le méthanol et l'éthanol.

Tableau 4-6. Comparaison des caractéristiques des solvants choisis pour la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique à base de transducteur.

Solvant	σ [N/m]	ρ [kg/m ³]	f [Hz]	D [m]	Point d'ébullition
Eau	71.97×10^{-3}	0.997×10^3	2.35×10^6	2.34×10^{-6}	100 °C
			2.6×10^6	2.19×10^{-6}	
Méthanol	22.5×10^{-3}	0.791×10^3	2.35×10^6	1.72×10^{-6}	64,7 °C
			2.6×10^6	1.6×10^{-6}	
Ethanol	21.82×10^{-3}	0.789×10^3	2.35×10^6	1.70×10^{-6}	78,37 °C
			2.6×10^6	1.59×10^{-6}	

La condition relative à la taille des gouttelettes, permettant de surpasser l'influence des forces thermophorétiques, est $D \geq 4 \times 10^{-6}$ m. Des trois solvants étudiés, l'eau est celui qui fournit la plus grosse taille de gouttelettes avec le transducteur utilisé. C'est la raison pour laquelle l'eau est choisie comme solvant de départ pour la réalisation de la croissance de couches minces de CuInS₂ par la méthode de pyrolyse par pulvérisation ultrasonique. La compensation du poids nécessaire à surmonter les forces thermophorétiques se fera par la pulsion conférée par la force du flux gazeux.

4.2 Analyse des échantillons obtenus avec le système de pulvérisation ultrasonique avec solution aqueuse (PPUT)

Le but de cette expérience est de déterminer si la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique permet de faire croître une couche mince de CuInS_2 en utilisant une solution aqueuse de précurseurs.

4.2.1 Premières observations

Les expériences ont été réalisées avec les précurseurs suivants : le dichlorure de cuivre(II) hydraté $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, le chlorure d'indium(III) hydraté $[\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ et la thiourée $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]$ avec pour ratio $\text{Cu}:\text{In}:\text{S} = 1.2:1:3.6, 1.3:1:3.9, 1.4:1:3.9, 1.5:1:3.9$. Ils sont dissous dans de **l'eau dé ionisée**. La concentration en ions indium ($[\text{In}]$) est égale à $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

Lors de l'insertion et du mélange des différents précurseurs dans l'eau, la couleur de la solution passe du transparent au blanchâtre, signe que la réaction entre le cuivre et le soufre a débuté.

L'utilisation de ratio de concentration $\text{Cu}/\text{In} < 1.2$ ainsi que $\text{S}/\text{Cu} > 3$ n'aboutit à aucune croissance de couches minces sur le substrat.

Le dépôt d'une couche a lieu si, lors du mélange des précurseurs dans l'eau, on observe une formation rapide de petits précipités blancs dans la solution conjointement au changement de couleur de la solution.

A la fin de la procédure du dépôt, on constate un amas de poudre blanche sur le transducteur.

4.2.2 Caractérisation et interprétation

La croissance d'une couche débute lorsque le ratio atomique de concentration des précurseurs $\text{Cu}:\text{In}:\text{S}$ est égal à $1.2:1:3.6$. Les spectres obtenus de l'utilisation de la diffraction par rayons X (figure 4-15) nous indiquent la présence d'une couche polycristalline présentant des pics de diffraction à $2\theta = 27.29^\circ$ and 32.97° . En conservant le rapport $\text{In}:\text{S} = 1:3.9$ et en variant le rapport de Cu/In de 1.3 à 1.5, on constate la présence de deux pics, à $2\theta = 17.2^\circ$ et à $2\theta = 23.5^\circ$. Ces pics

n'apparaissent pas lorsque $\text{Cu}/\text{In} = 1.5$ et sont plus marqués pour $\text{Cu}/\text{In} = 1.4$. Les couches minces obtenues avec un ratio de concentration $\text{Cu}:\text{In}:\text{S}$ égal à $1.4:1:3.9$ sont celles qui présentent des pics de diffractions ayant des intensités plus marquées et ainsi les mieux identifiables. La comparaison des positions de ces pics avec la base de données de la DRX (figure 4-16) indique que la couche mince présente est du sulfure d'indium (In_2S_3). Ceci est en accord avec les données du code standard de l' In_2S_3 : JCPDS no 25-0390.

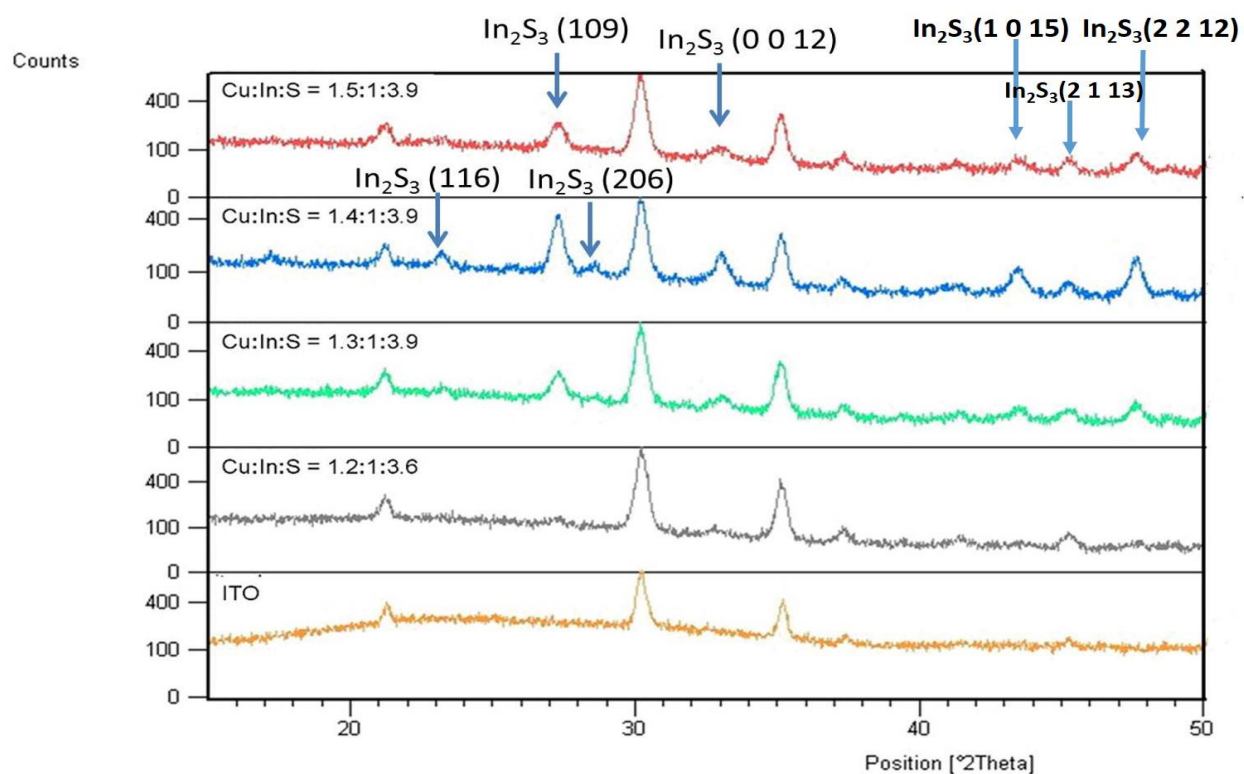


Figure 4-15. Diffractogrammes ($\lambda(\text{Cu}) = 1.54056\text{\AA}$) du substrat (ITO) et des couches minces obtenues avec différents ratios des éléments précurseurs (Cu, In, S).

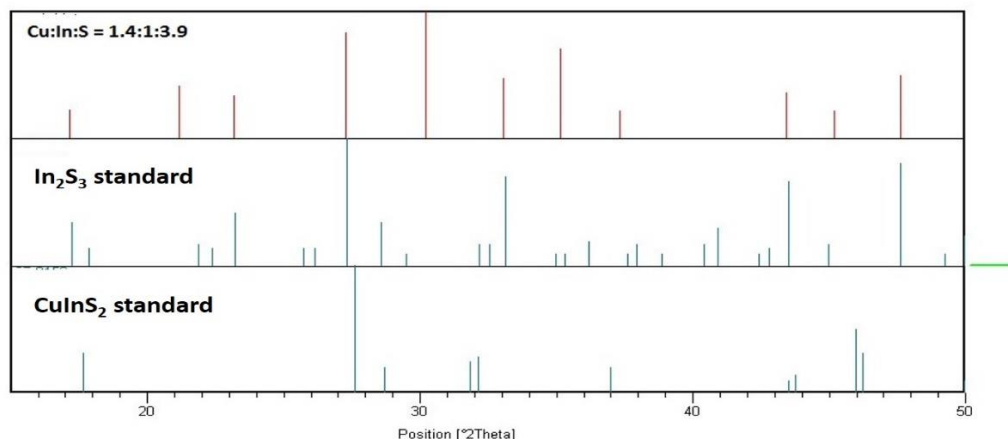


Figure 4-16. Comparaison du diffractogramme ($\lambda(\text{Cu}) = 1.54056\text{\AA}$) des échantillons élaborés à partir d'un ratio de précurseurs $\text{Cu:In:S} = 1:4:1:3.9$ avec ceux standards du In_2S_3 et du CuInS_2 .

Les échantillons obtenus à partir d'un ratio de précurseurs $\text{Cu:In:S} = 1:4:1:3.9$ sont d'épaisseur moyenne de l'ordre de 812 nm.

L'utilisation de l'EDAX a permis de déterminer quels éléments sont présents dans la couche mince obtenue. D'après le spectre EDAX obtenu (figure 4-17) on dénote l'absence de cuivre ce qui tend à confirmer que le matériau déposé est une couche mince de In_2S_3 . Il semblerait que le cuivre ait réagi avec les autres éléments pour former le précipité blanc que l'on retrouve sur le transducteur à la fin de chaque expérience. Vu la petite quantité de poudre blanche récoltée après chaque expérience ($< 10\text{ mg}$) il n'a pas été possible de l'analyser pour en déterminer la composition.

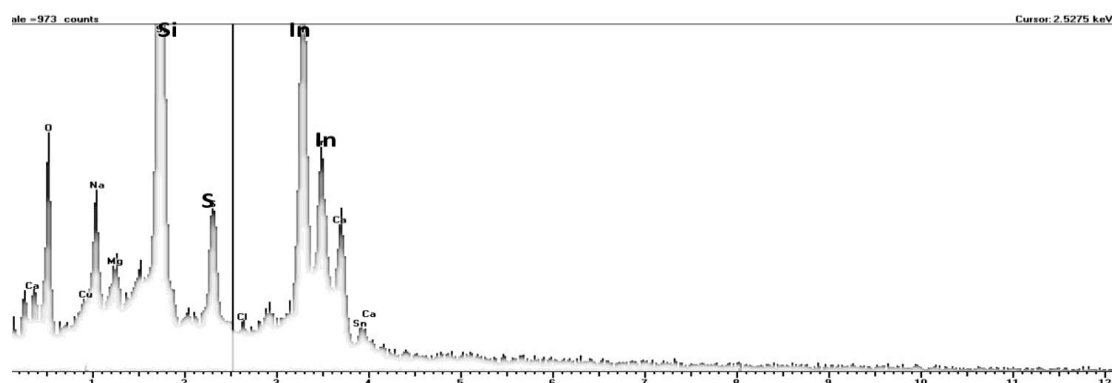
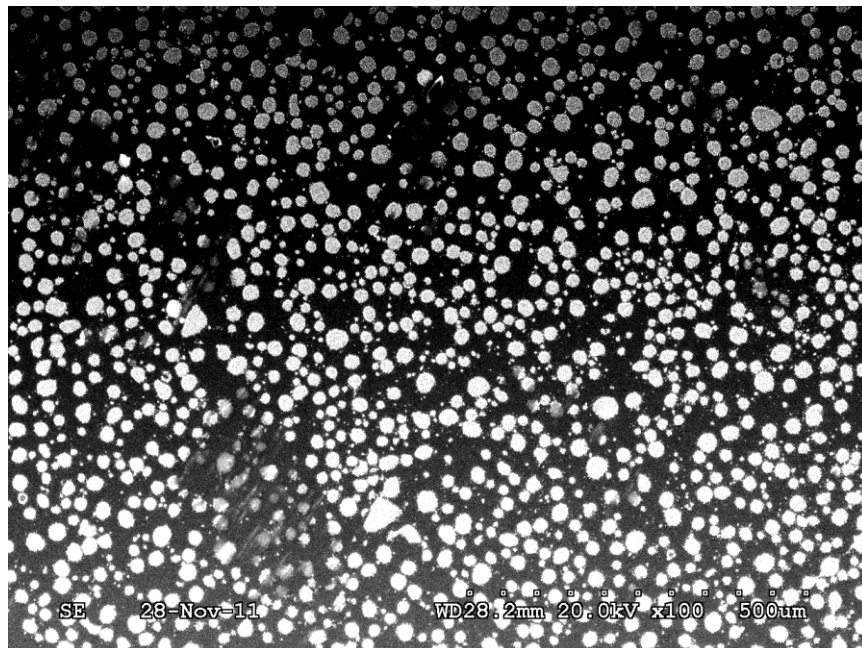
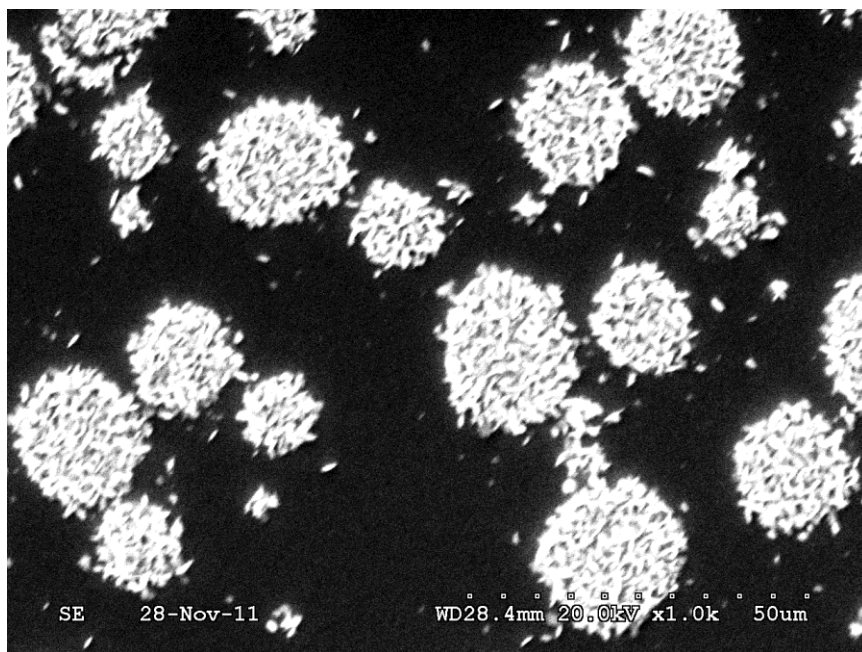


Figure 4-17. Spectre EDS des échantillons obtenus (la tension d'accélération $E_0 = 15\text{ keV}$, Les énergies critiques d'ionisation E_c sont les suivantes: $E_c(\text{Cu}) = 8.979\text{ keV}$, $E_c(\text{In}) = 4.237\text{ keV}$, $E_c(\text{S}) = 2.472\text{ keV}$, $E_c(\text{Cl}) = 2.822\text{ keV}$).

L'imagerie MEB obtenue (figure 4-18) indique que les couches minces obtenues sont constituées d'une agglomération d'agrégats d' In_2S_3 (μ -dot) de tailles variables (3 à 20 μm) mais dont la taille moyenne des cristallites est de l'ordre de 220 Å.



a)



b)

Figure 4-18. Images MEB des échantillons de In_2S_3 : a) grossissement 100, b) grossissement 1000.

4.2.3 Conclusion

La pyrolyse par pulvérisation ultrasonique avec solution aqueuse de précurseurs pour croissance de CuInS_2 conduit à la croissance d'une couche mince formée d'agrégats d' In_2S_3 . Pour assurer une production constante d'aérosol et éviter un bris du système piézo-électrique, l'approvisionnement en solution du contenant doit être équivalente en volume à la brume formée et évacuée en aérosol. La formation de la brume est fonction de la fréquence ultrasonique. La brume est composée d'une multitude de gouttelettes dont la teneur en cuivre est infime suite à la formation du précipité blanc sur le transducteur. Ainsi les gouttelettes transportent en fait comme éléments précurseurs le soufre et l'indium. La taille des gouttelettes étant reliée aussi bien aux caractéristiques de la solution (la densité de la charge, la densité et la tension de surface) qu'à la fréquence ultrasonique, on obtient donc une taille de gouttelettes qui implique que la réaction de l'indium avec le soufre a lieu dans la gouttelette, sous l'action de la chaleur, bien avant l'arrivée à la surface du substrat. Ainsi le précurseur se vaporise avant d'atteindre le substrat, et par conséquent, les particules solides sont formées, après la réaction chimique en phase vapeur. Ensuite elles se déposent à la surface sous forme d'ilots. Ces couches résistent à la tentative de pelage effectuée par la méthode du papier collant d'où on peut conclure qu'elle présente une bonne adhérence.

A la fin de la procédure du dépôt, on constate un reliquat de poudre blanche sur le transducteur, ce qui indique que les vibrations du transducteur couplé au gradient thermique résultants de ces vibrations a accéléré la réaction entre le cuivre et le soufre d'où la brume transportée ne contient pas de cuivre ou alors juste en quantité insuffisante pour permettre une formation de CuInS_2 ou autre composé contenant du cuivre tel le Cu_xS_y à la surface de notre substrat.

On peut donc conclure que l'utilisation de l'eau comme solvant dans un procédé de pyrolyse par pulvérisation ultrasonique conduit à la croissance de couches minces constituées d'une agglomération d'agrégats de sulfure d'indium In_2S_3 .

Il serait intéressant de voir quels résultats donnera l'utilisation de la pyrolyse par pulvérisation à gaz pulsé, les conditions de départ étant les mêmes, à savoir même température de dépôt, soit 340°C et la même solution aqueuse de précurseurs, à savoir celle ayant présenté une meilleure réponse à la caractérisation DRX, soit $\text{Cu}:\text{In}:\text{S} = 1.3:1:3.9$ avec $[\text{In}] = 3.10^{-3}\text{mol/l}$.

4.3 Analyse des échantillons obtenus avec le système de pulvérisation à gaz pulsé avec solution aqueuse (PPGP)

Le but de cette expérience est de déterminer si, à contrario de la pulvérisation ultrasonique, la pulvérisation à gaz pulsé permet de faire croître par pyrolyse une couche mince de CuInS_2 en utilisant une solution aqueuse de précurseurs.

4.3.1 Premières observations

Tout d'abord, il est nécessaire d'humidifier la surface du substrat avant le processus de dépôt. Cela permet au processus de croissance d'avoir lieu. La solution de précurseurs est donc vaporisée pendant environ deux à trois minutes, puis arrêtée pendant une minute avant la reprise. Suite à cela, on observe donc le dépôt d'une couche mince.

La croissance de la couche mince débute à partir d'un bord du substrat à l'autre (figure 4-19). Cela montre qu'il existe un gradient de température même si le substrat est supposé être uniformément chauffé. La chaleur provenant du support de substrat (plaque chauffante) peut augmenter la température au point A (point B), ce qui explique le début et la direction de la formation du film à partir de ces points.

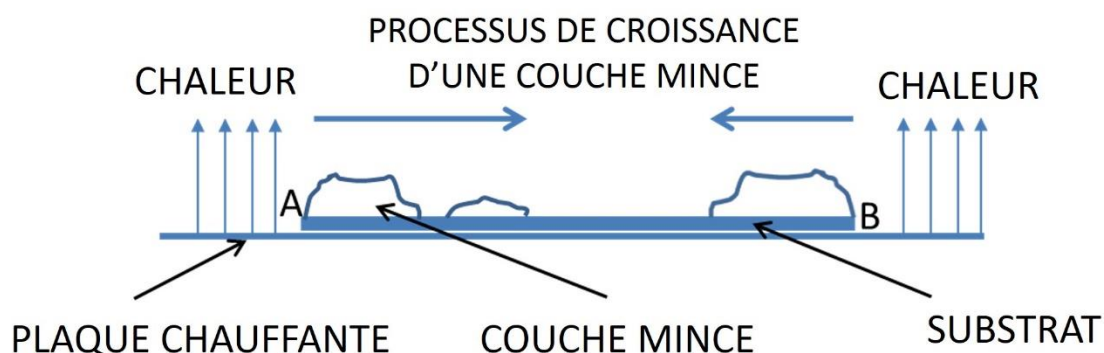


Figure 4-19. Schéma du processus de croissance d'une couche mince observé lors de l'expérience de pyrolyse par pulvérisation à gaz pulsé.

Les couches minces obtenues sont dans un état gélatineux de couleur jaune vif. Elles sont gluantes et ont une mauvaise adhérence. Si on stoppe la pulvérisation, elles brûlent immédiatement. Si on

cesse juste l'alimentation en solution et tout en continuant la pulvérisation gazeuse, les couches minces vont sécher et changer de couleur, passant du jaune au brun (échantillon AG – « As grown ») pour devenir complètement sombres si le temps est plus long ($t > 80s$).

Choisissant le ratio des précurseurs égal à 1.4:1:3.9 (choix fait selon les meilleurs résultats obtenus suite aux expériences précédentes avec la pulvérisation ultrasonique), nous avons obtenu et caractérisé trois types d'échantillons: bruts de couleur brune (AG), mais pas de traitement thermique, bruts puis recuit (AGA – « as grown then annealed ») et le dépôt gélatineux recuit (AGD – « annealed gelatinous deposit »). AGA signifie que nous retirons l'échantillon lorsque la couleur devient brune (AG) et nous le soumettons à un traitement thermique sous une atmosphère de $N_2 + H_2$ pendant une heure à la température de chauffage de $340^\circ C$. AGD signifie que nous retirons l'échantillon de la chambre de croissance immédiatement après avoir obtenu des couches minces à l'aspect gélatineux et le soumettons à un traitement thermique sous une atmosphère de $N_2 + H_2$ pendant une heure à la température de chauffage de $340^\circ C$.

Après recuit, les couches minces des échantillons AGA se décolent facilement sur un tiers de la surface du support. Cela témoigne d'une mauvaise adhérence des couches.

4.3.2 Caractérisation et interprétation

Les échantillons obtenus sont d'épaisseur moyenne de l'ordre de 905 nm.

Le spectre XRD comparatif (figure 4-20) montre que le principal pic de réponse (27.8°) pour les échantillons AGD est plus intense et étroit. Cela signifie que les couches minces de ces échantillons sont plus épaisses avec une meilleure cristallinité. Mais, comme nous pouvons le voir, nous avons aussi des pics liés au spectre DRX du support ITO, ce qui signifie que les films ne sont pas assez épais pour empêcher une réponse du substrat dans les diffractogrammes des échantillons obtenus. On a essayé d'augmenter l'épaisseur en augmentant le temps de dépôt mais, en raison de la vitesse de réaction entre Cu et S, il se forme un précipité dense qui bloque le tuyau d'absorption de sorte que la solution ne se mélange plus avec le gaz de pulvérisation.

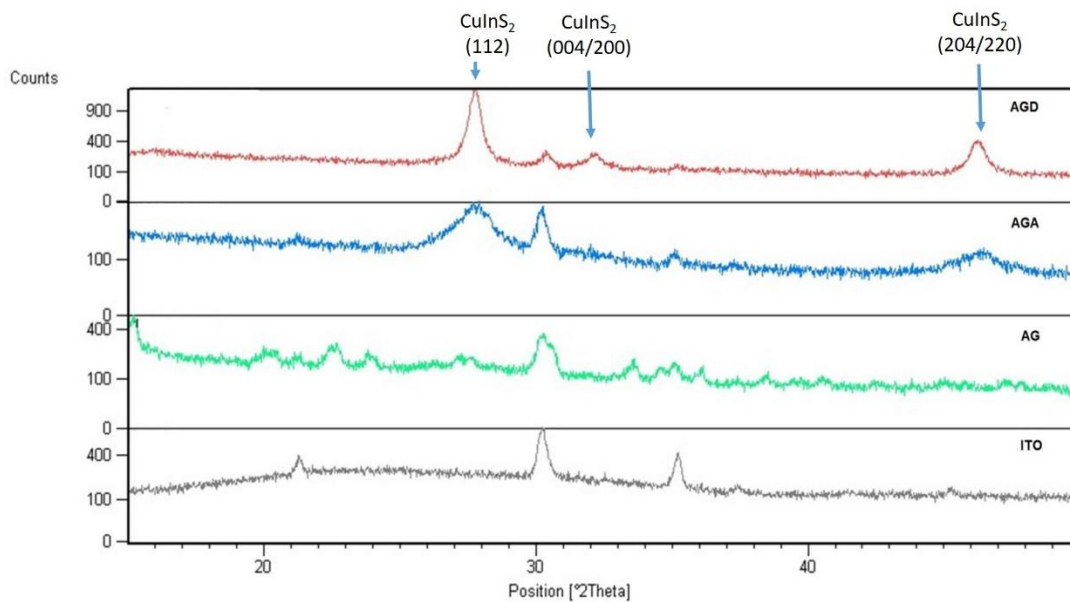


Figure 4-20. Comparaison des diffractogrammes des différents types d'échantillons obtenus avec le système de pulvérisation à gaz pulsé avec solution aqueuse (PPGP): AGD – « annealed gelatinous deposit », AGA - « as grown the annealed », AG - « As grown », ITO – « Indium Tin Oxide » (substrat).

Aux fins de stœchiométrie (Tiwari, Pandya et al 1985; Bini 2003), afin de compenser la perte de soufre lors de la pulvérisation (Bini 2003) et d'augmenter l'épaisseur de la couche mince, nous avons réduit la quantité de cuivre et augmenté celle du soufre de sorte que nous avons eu un taux de précurseur dans la solution égal à: $\text{Cu}:\text{In}:\text{S} = 1:1:4$. Nous avons pu faire croître une couche pour un temps de dépôt égal à 20 min. Le spectre de diffraction des rayons X des échantillons, obtenu après 10 et 20 min de dépôt, est présenté dans la figure 4-21. Comme nous pouvons le voir, il n'y a pas de réponse d'ITO ce qui indique que la couche obtenue pour une durée de dépôt de 20 min est plus épaisse que celle obtenue pour une durée de dépôt de 10 min. L'utilisation de la jauge d'épaisseur nous a permis de déterminer que la valeur moyenne de cette épaisseur est de l'ordre de 1190 nm. Les échantillons obtenus présentent les caractéristiques des rayons X des pics de diffraction de la structure chalcopyrite du CuInS_2 de direction (112). Toutes les couches minces obtenues ont présenté deux pics majeurs autour de $27,8^\circ (2\theta)$ et $46,2^\circ (2\theta)$ correspondant aux orientations (112) et (204/220) respectivement et un pic mineur autour de $32,1^\circ (2\theta)$ correspondant à (004/200). Il existe également une amélioration de la cristallinité. La taille des cristallites est de l'ordre de 550 Å.

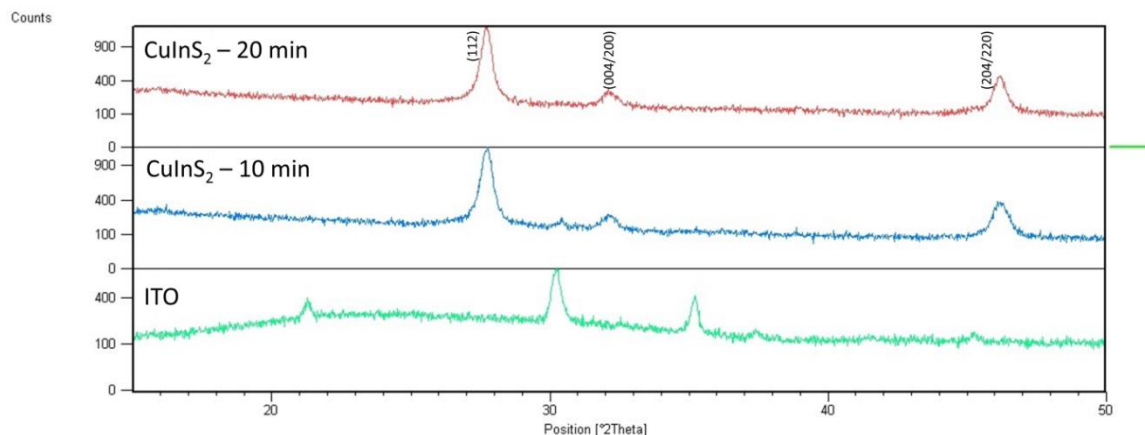


Figure 4-21. Comparaison des diffractogrammes des échantillons obtenus avec le système de pulvérisation à gaz pulsé avec solution aqueuse (PPGP) selon la durée de dépôt. Ratio atomique des précurseurs Cu:In:S = 1:1:4

L'utilisation de l'EDAX a permis de déterminer quels éléments sont présents dans les couches minces obtenues. Le spectre EDS et l'interprétation semi quantitative qui en résulte sont présentés à la figure 4-22 et au tableau 4-7 respectivement.

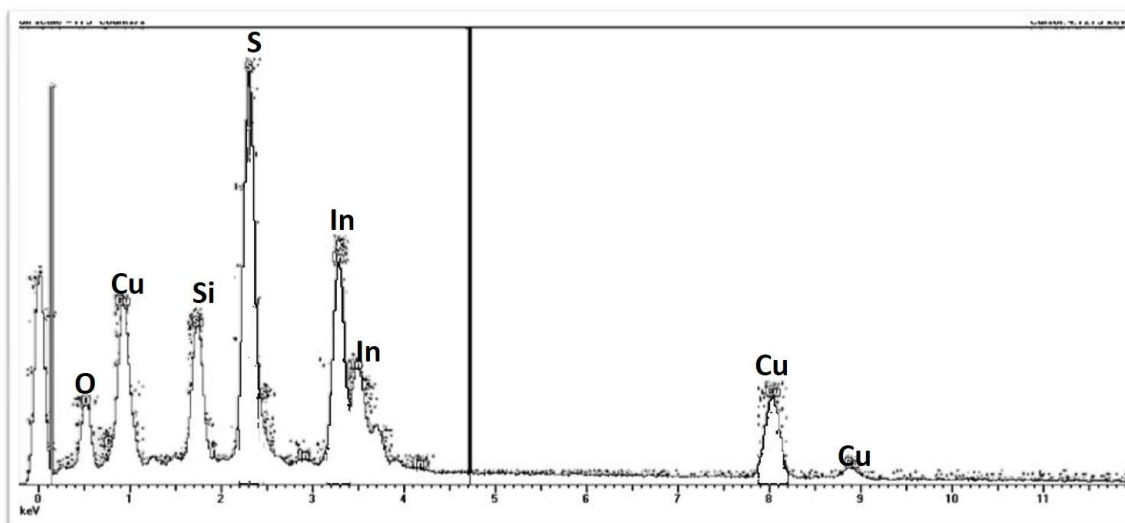


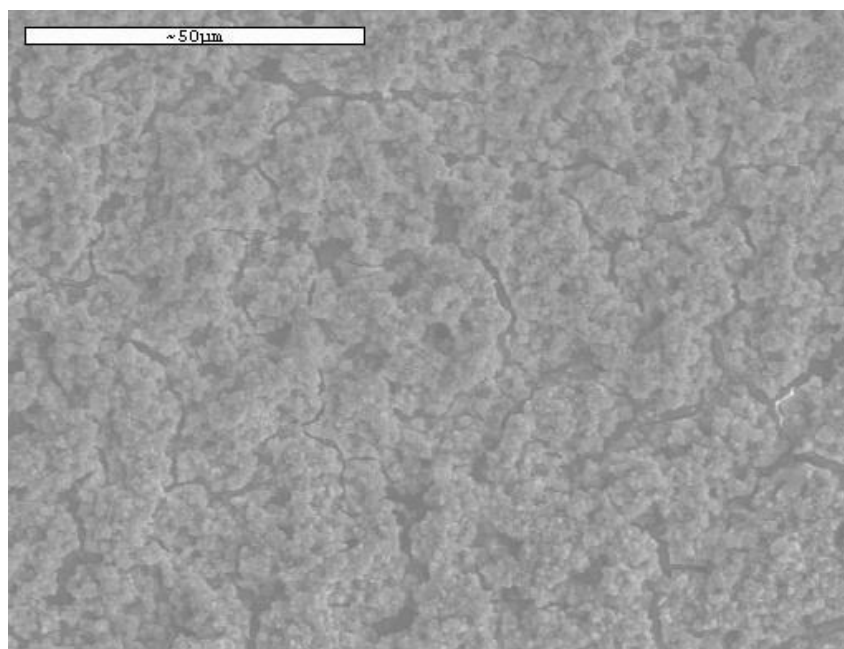
Figure 4-22. Spectre EDS des échantillons obtenus avec le système de pulvérisation à gaz pulsé avec solution aqueuse (PPGP) pour un ratio de précurseurs Cu:In:S = 1:1:4. (La tension d'accélération $E_0 = 15$ keV, les énergies critiques d'ionisation E_c sont les suivantes: $E_c(\text{Cu}) = 8.979$ keV, $E_c(\text{In}) = 4.237$ keV, $E_c(\text{S}) = 2.472$ keV)

Tableau 4-7. Comparaison semi-quantitative (ratio d'intensité) des éléments Cu, In et S présents dans les échantillons obtenus avec le système de pulvérisation à gaz pulsé avec solution aqueuse (PPGP).

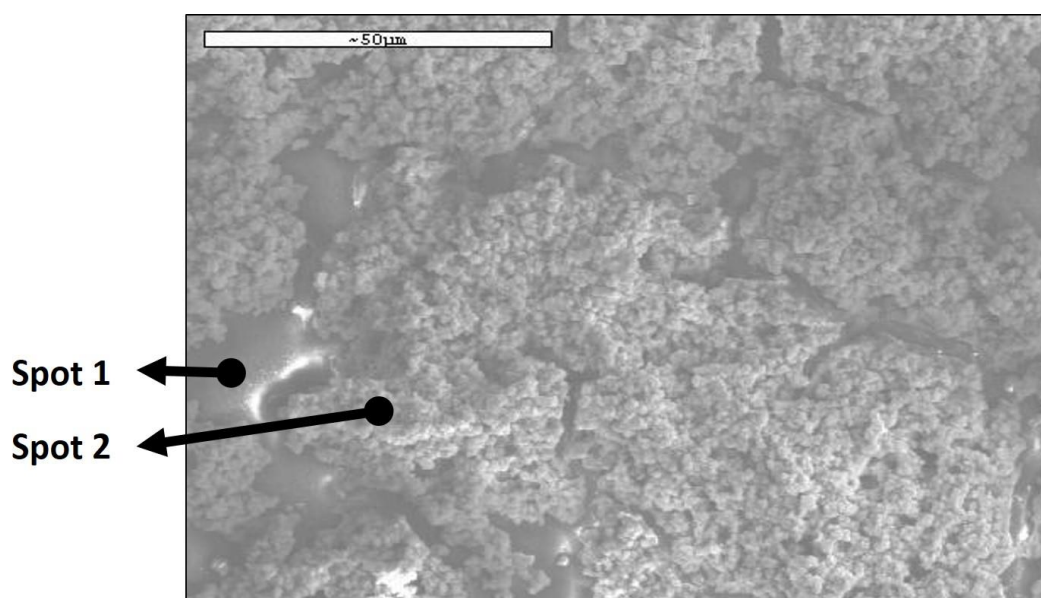
Cu:In:S ratio atomique des précurseurs	Spot	S	In	Cu	Cu:In:S
1:1:4 (20')	1	48,3	30,6	21,1	0.69:1:1.58
	2	49,1	30,8	20,1	0.65:1:1.59

Les ratios qui en résultent peuvent être expliqués soit par la présence de lacunes de cuivre, soit par la présence des cristallites Cu_xS_y et/ou des réponses de l'indium provenant du substrat augmentant ainsi la proportion de soufre et d'indium détectés. De plus, La formation des lacunes de cuivre et de cristaux de Cu_xS_y peut être stimulée par la diffusion du cuivre à travers la surface pour réagir avec le soufre et former des phases de Cu_xS_y . Cela arrive lorsque la quantité de solution, et de ce fait la durée du dépôt, sont suffisamment grandes (Aydin, Sankir et al. 2012). Cela justifie pourquoi les couches AGD présentent une meilleure adhérence et des pics DRX plus prononcés car, la durée de dépôt étant moins longue, le cuivre a moins de latitude à diffuser en grande quantité.

La figure 4-23 montre l'aspect de la surface des films minces obtenus. Comme nous pouvons le voir, la surface semble uniformément recouverte, mais avec une rugosité marquée. Les couches minces obtenues présentent aussi une certaine porosité. On a l'impression d'avoir la vue de dessus d'un amoncellement d'ilots séparés par de petites lignes d'eau. Cela s'illustre par des couches à l'aspect lisse qui serpentent entre des couches à l'aspect poreux.



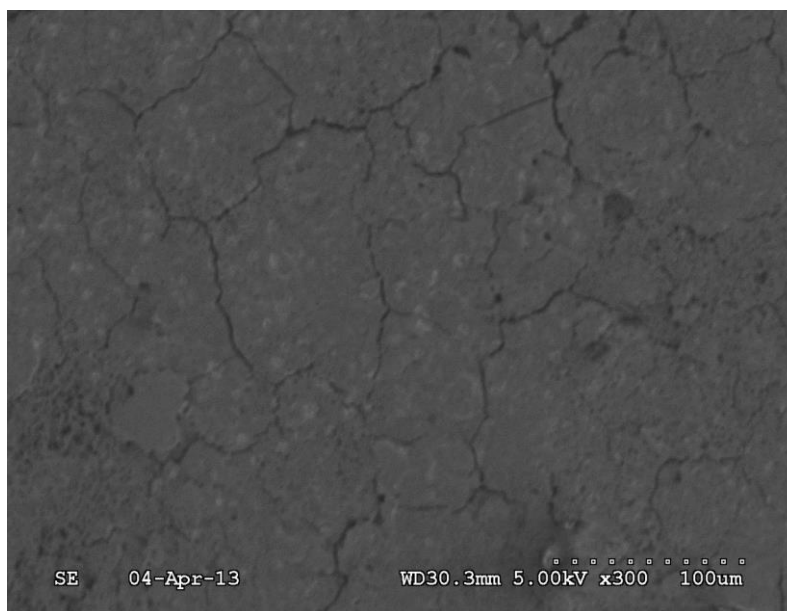
a)



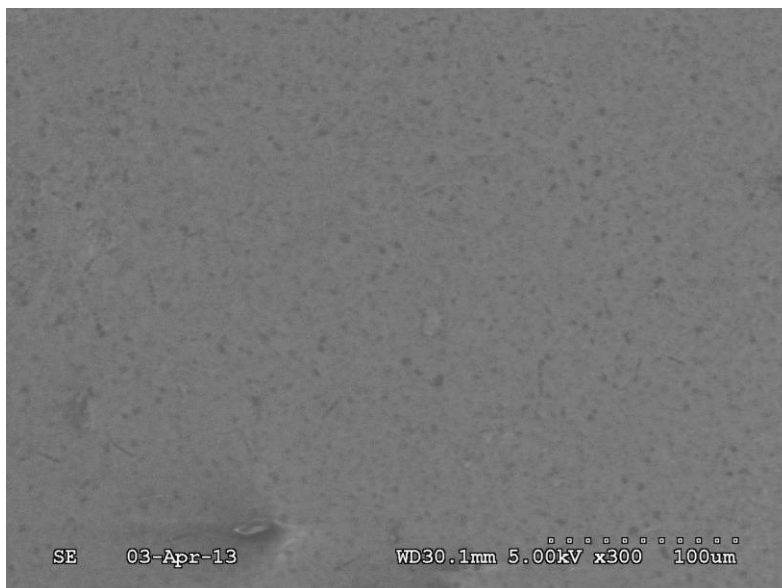
b)

Figure 4-23. Images MEB des échantillons de CuInS_2 obtenus avec le système de pulvérisation à gaz pulsé avec solution aqueuse (PPGP) avec une température de chauffage du substrat égale à $340\text{ }^\circ\text{C}$. a) grossissement 600, b) grossissement 1000. Les spots 1 et 2 indiquent les sites de caractérisations EDS.

Afin d'améliorer l'aspect de la couche déposée (morphologie, homogénéité, épaisseur), nous avons réduit la surface de dépôt en créant un masque (substrat recouvert d'une bande de téflon présentant une ouverture circulaire au centre de 0.5 cm de diamètre) de sorte que la solution de précurseur va rester sur la surface et ne s'écoule pas loin d'elle. Le masque préserve aussi du gradient de température existant aux bords du substrat. Pour une température de chauffage de 340 ° C, nous n'avons pas de croissance. Pour que le processus de pyrolyse ait lieu, il faut augmenter la température de chauffage jusqu'à 450 ° C. Nous obtenons alors des échantillons présentant des surfaces d'aspects différents bien que les conditions de dépôt soient les mêmes. Les surfaces sont d'aspect homogène ou craquelé (Figure 4-24) ce qui semble indiquer qu'il existe une variation aléatoire de la température à la surface du substrat. On dénote aussi la présence de piqûres et de cristallites dans le cas des échantillons présentant une surface assez homogène.



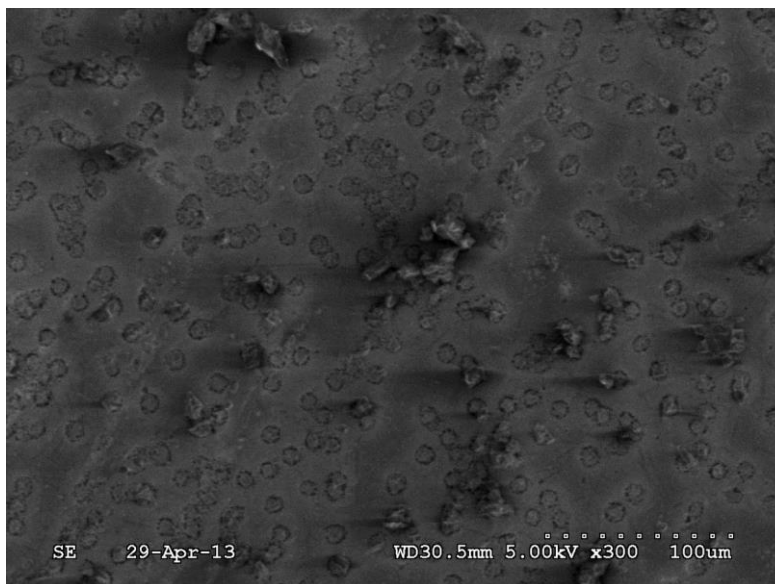
a)



b)



c)



d)

Figure 4-24. Imagerie MEB de différents échantillons obtenus avec le système de pulvérisation à gaz pulsé avec solution aqueuse (PPGP) avec une température de chauffage du substrat égale à 450 °C. a) craquelures et porosité visibles, b) piqûres présentes, c) piqûres et secondes phases visibles, d) secondes phases et croissance en cristaux visibles. Les différences d'aspects des surfaces des différents échantillons semblent indiquer qu'il existe une distribution aléatoire du gradient de température.

4.3.3 Conclusion

Contrairement à la pulvérisation ultrasonique, la force de projection des gouttelettes, dans le cas de la pulvérisation à gaz pulsé, fait en sorte qu'elles atteignent la surface du substrat avant qu'une quelconque réaction ait pu être finalisée. De plus, les gouttelettes contiennent inmanquablement du cuivre. De ce fait, la réaction de pyrolyse a lieu à la surface du substrat et les différents éléments précurseurs réagissent entre eux pour former une couche de CuInS_2 et sûrement d'autres éléments tels du Cu_xS_y , ou des oxydes et sulfites d'indium. Le gradient de température est indispensable à la formation d'une monocouche ultramince de CuInS_2 qui conduira à la croissance d'une couche mince de CuInS_2 . Cependant, ce gradient de température généré par la force du flux gazeux à la surface entraîne une distribution de température non uniforme ce qui est responsable de la

croissance aléatoire des couches minces et aboutit à l'obtention d'une surface présentant de fortes aspérités et de la porosité. De plus, le caractère non volatile de l'eau conduit à l'obtention d'une couche opaque, ce qui nuit aux propriétés optiques du matériau élaboré et empêche de ce fait sa caractérisation optique.

4.4 Changement de solvant pour la pulvérisation ultrasonique: utilisation du méthanol

Le but de cette expérience est de déterminer si l'utilisation d'un solvant alcoolique, le méthanol en l'occurrence, pour l'élaboration de la solution de précurseurs permettrait de faire croître une couche mince de CuInS_2 par la technique de pyrolyse par pulvérisation ultrasonique.

4.4.1 Premières observations

Le choix du méthanol se justifie par ces caractéristiques suivantes : sa densité (le méthanol est moins dense que l'eau) et sa volatilité (il s'évapore plus vite que l'eau à l'approche de la surface du substrat). Cependant, lors du mixage des différents éléments précurseurs, à savoir le dichlorure de cuivre(II) hydraté $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, le chlorure d'indium(III) chloride hydraté $[\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ et la thiourée $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]$, il y'a une formation immédiate de précipitations. Seulement, lorsque le ratio des précurseurs Cu:In:S est égal à 1:1:4, cette réaction est réversible par agitation et conduit à l'obtention d'une solution stable dans le temps (3 à 4 jours) où les différents éléments cohabitent sans interagir (à priori).

4.4.2 Caractérisation et interprétation

La solution de précurseur est vaporisée sur les substrats pendant trois minutes (échantillons CIS1) et sept minutes (échantillons CIS2) à la température ambiante pour humidifier la surface avant le processus de dépôt. Cela permet au processus de croissance d'avoir lieu parce que ça facilite l'adhérence des éléments à la surface de sorte que la croissance peut commencer. Ensuite, débute le chauffage du substrat et il faut environ sept à huit minutes pour que la température de la plaque chauffante atteigne 340°C . A cette température, nous poursuivons la pulvérisation pendant 20

minutes et nous avons réussi à la croissance des couches minces. Les figures 4-25 et 4-26 présentent les images MEB des couches minces obtenues.

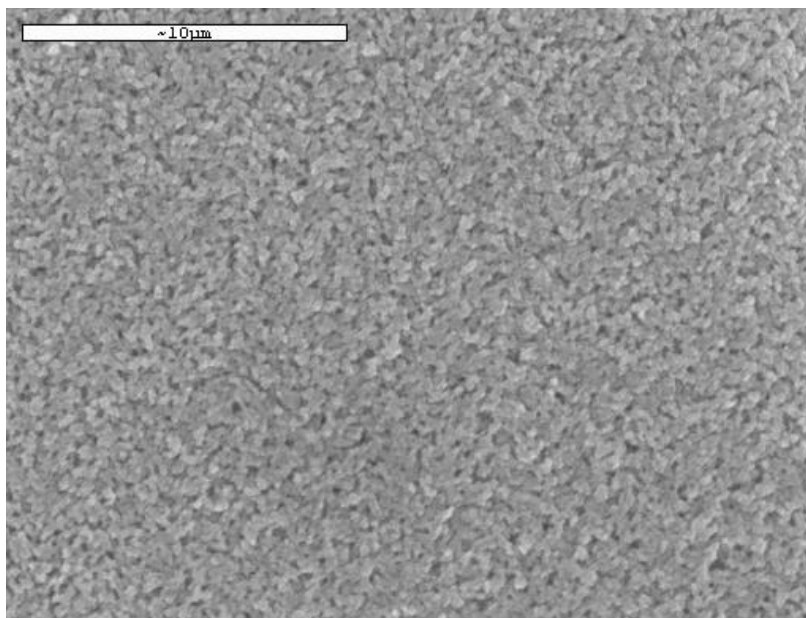


Figure 4-25. Imagerie MEB des échantillons obtenus par la pulvérisation ultrasonique en utilisant du méthanol comme solvant : cas des échantillons CIS1 (grossissement 4000).

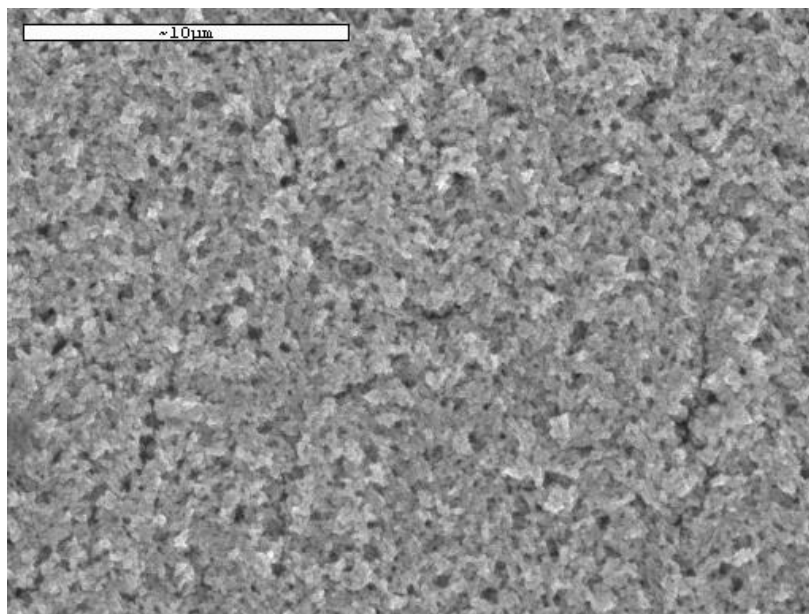


Figure 4-26. Imagerie MEB des échantillons obtenus par la pulvérisation ultrasonique en utilisant du méthanol comme solvant : cas des échantillons CIS2 (grossissement 4000).

L'échantillon CIS1 présente une morphologie ayant une bonne homogénéité tandis que l'échantillon CIS2 présente des fissures ou des piqûres à sa surface. La nature des couches est déterminée par les spectres de diffraction des rayons X présentés dans les figures 4-27 et 4-28. Selon la référence de diffraction des rayons X du code JCPDS 27-0159, il peut être observé que les couches minces obtenues sont du CuInS_2 déposés avec une orientation préférentielle de 112, avec une taille de cristallites moyenne de l'ordre de 110 Å, déterminé par la formule Scherrer ($D = k\lambda/(\beta \cos \theta)$) (Patterson, 1939), où D est la taille de cristallite, K est un facteur de forme sans dimension, λ est la longueur d'onde des rayons X, θ est l'angle de Bragg, et β est l'élargissement des pics à la moitié de l'intensité maximale (FWHM), en radians. L'épaisseur moyenne, déterminée avec le microscope à balayage laser 3D Keyence, est de l'ordre de 600 nm.

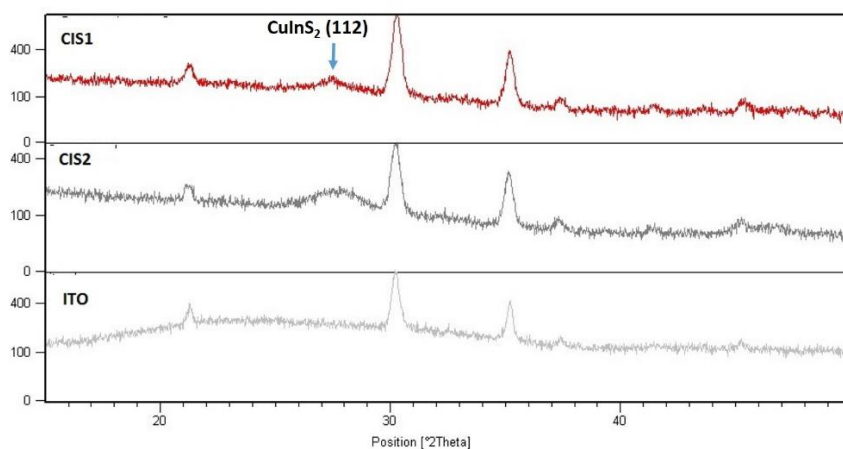


Figure 4-27. Diffractogrammes XRD ($\lambda(\text{Cu}) = 1.54056\text{\AA}$) des échantillons obtenus par la pulvérisation ultrasonique en utilisant du méthanol comme solvant : cas des échantillons CIS1 et CIS2 obtenus avec un ratio de précurseurs $\text{Cu}:\text{In}:\text{S}=1:1:4$.

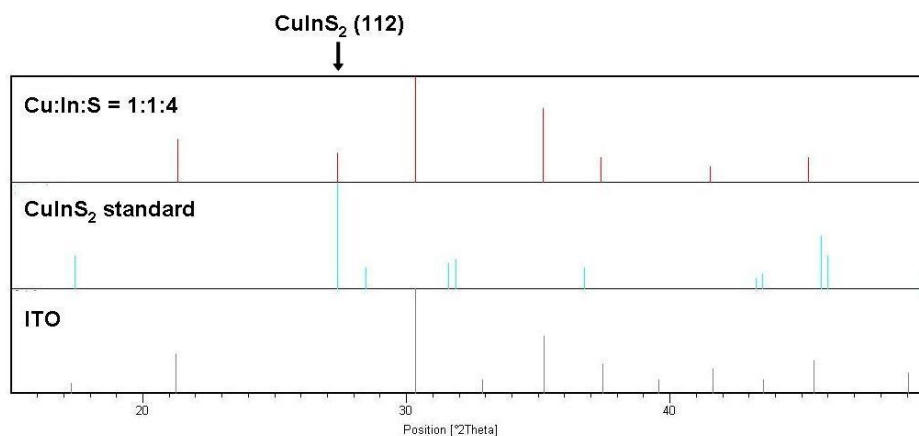


Figure 4-28. Comparaison du diffractogramme standard du CuInS₂ avec celui du CuInS₂ fabriqué par la pulvérisation ultrasonique en utilisant du méthanol comme solvant.

Les spectres EDAX montrent la présence de cuivre, d'indium et de soufre dans les deux échantillons (figures 4-29 et 4-30), confirmant les informations obtenues à partir de la caractérisation par DRX, que nous avons obtenu des couches minces de CuInS₂. L'analyse EDAX quantitative est reprise dans le tableau 4-8. Le spectre CIS2 indique la présence de chlore. L'humidification de la surface du substrat pendant 7 minutes permet la fixation de cet élément à la surface du substrat.

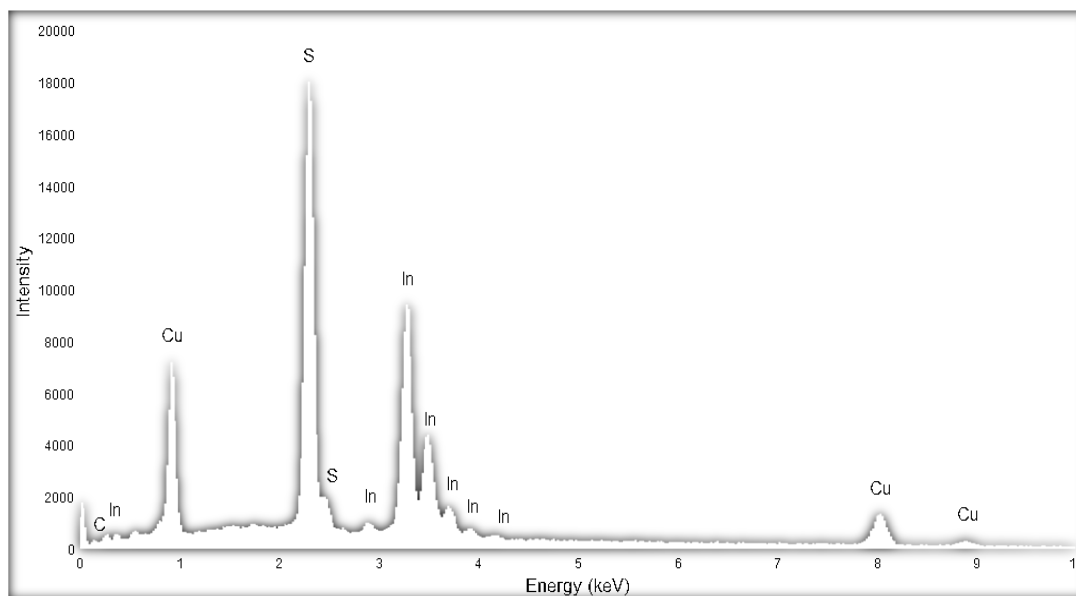


Figure 4-29. Spectre EDS de l'échantillon obtenus par la pulvérisation ultrasonique en utilisant du méthanol comme solvant : cas des échantillons CIS1. (La tension d'accélération $E_0 = 15$ keV, Les énergies critiques d'ionisation E_c sont les suivantes: $E_c(\text{Cu}) = 8.979$ keV, $E_c(\text{In}) = 4.237$ keV, $E_c(\text{S}) = 2.472$ keV)

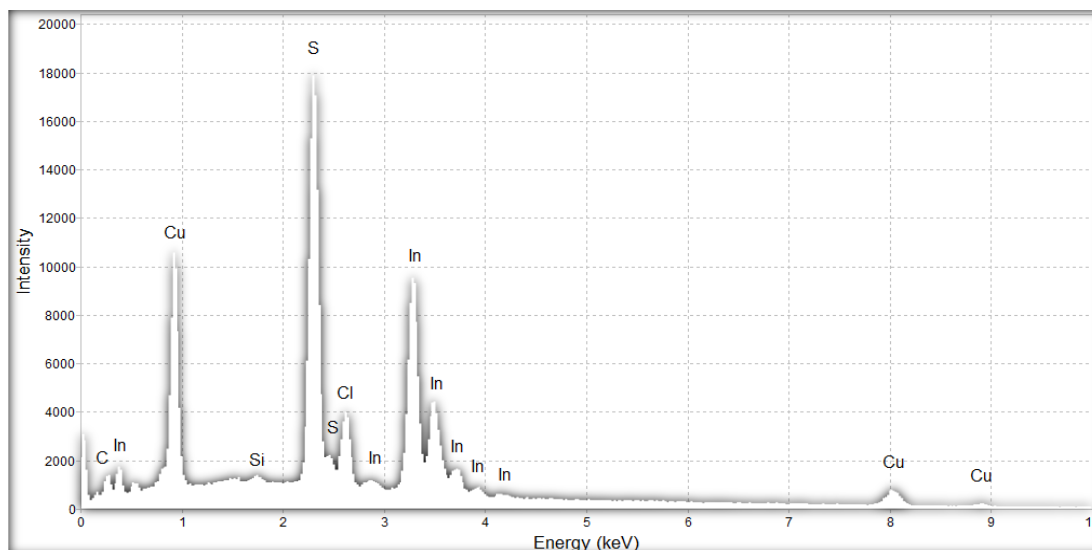


Figure 4-30. Spectre EDS de l'échantillon obtenus par la pulvérisation ultrasonique en utilisant du méthanol comme solvant : cas des échantillons CIS2. (La tension d'accélération $E_0 = 15$ keV, Les énergies critiques d'ionisation E_c sont les suivantes: $E_c(\text{Cu}) = 8.979$ keV, $E_c(\text{In}) = 4.237$ keV, $E_c(\text{S}) = 2.472$ keV, $E_c(\text{Cl}) = 2.822$ keV)

Tableau 4-8. Comparaison semi-quantitative (ratio d'intensité I%) des éléments cuivre, indium et soufre présents dans les couches minces obtenues par la pulvérisation ultrasonique en utilisant du méthanol comme solvant. .

Cu:In:S (ratio des précurseurs)	Échantillon	S	In	Cu	Cu:In:S
1 : 1 : 4	CIS1	53	30.3	16.7	0.55 : 1 : 1.75
	CIS2	48.24	28.64	23.12	0.81 : 1 : 1.68

La détermination du type de conduction des couches minces obtenues a été réalisée grâce à la technique de potentiométrie. La réponse électrique des échantillons, c'est à dire le potentiel en circuit ouvert, est montrée à la figure 4-31. Il découle de cette courbe que la variation de potentiel entre l'illumination et l'obscurité est environ égale à -12.5 mV. Le signe négatif indique que les

porteurs de charge se déplacent en sens contraire c'est-à-dire de la cathode vers l'anode. Ils sont alors de signe positif. Il en découle que les porteurs de charges sont les trous d'où on peut conclure que les films obtenus sont des semi-conducteurs de type p.

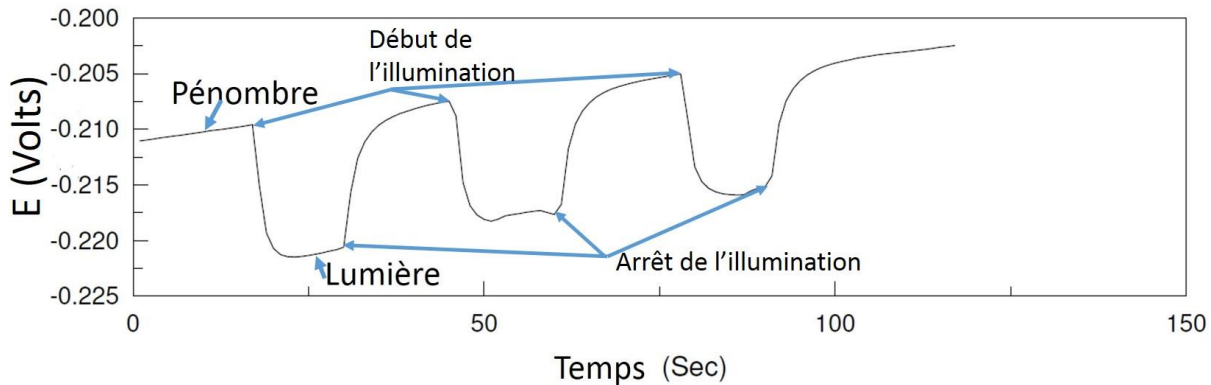


Figure 4-31. Réponse électrique des échantillons de CuInS_2 obtenus par la pulvérisation ultrasonique en utilisant du méthanol comme solvant : cas des échantillons CIS2 sous alternance obscurité/illumination.

Par analogie à l'équation 1 du point 3.4.7, dans notre cas, le photopotential V_{ph} (valeur absolue de la variation de potentiel) est donné par la relation :

$$V_{ph} = E_{oc}^{dark} - E_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \frac{p_v}{p_{v,dark}} \quad (1)$$

Où p_v et $p_{v,dark}$ sont des concentrations de trous de la bande de valence lors de l'illumination et dans l'obscurité, q la charge. La valeur de $p_{v,dark}$ sera donnée par la relation :

$$p_{v,dark} = N_v e^{\frac{(E_{oc}^{dark} - E_v)q}{kT}} \quad (2)$$

où N_v est la densité effective des états de bande de valence, E_v est le potentiel correspondant à l'énergie du sommet de la bande de valence, et $E_{oc,dark}$ est le potentiel en circuit ouvert (potentiel de repos) de l'électrode nanocristalline.

En considérant que la distribution de Boltzmann s'applique et que notre matériau est non dégénéré, alors la concentration des trous photogénérés de la bande de valence est donnée par la relation :

$$p_{v,ph} = p_v - p_{v,dark}, \quad (3)$$

d'où

$$V_{ph} = E_{oc}^{dark} - E_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(1 + \frac{p_{v,ph}}{p_{v,dark}}\right) \quad (4)$$

D'où

$$p_{v,ph} = p_{v,dark} \left(e^{\frac{qV_{ph}}{kT}} - 1\right) = 0.62p_{v,dark} \quad (5)$$

On obtient donc une augmentation de la densité des porteurs de charge de l'ordre de 62%. Cependant la relation (5) ne tient pas compte des phénomènes de recombinaison d'où la nécessité de développer une équation (en cours de développement) qui fait intervenir une constante de réaction qui tient compte du processus de recombinaison.

Les courbes de variation du courant en fonction du voltage (figure 4-32) ont été obtenues en soumettant la cellule photoélectrochimique à une variation de potentiel (-0.4 à 0.4V) dans la pénombre et ensuite sous illumination et en mesurant la valeur du courant subséquemment. On dénote une augmentation significative du courant lors de l'illumination par rapport au courant d'obscurité. Ceci confirme la nature de type p des films obtenus CuInS₂.

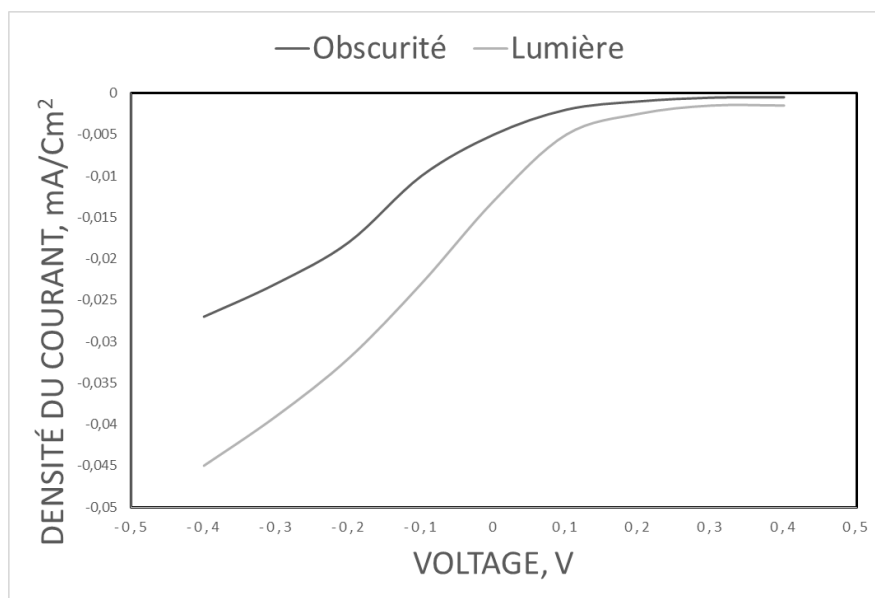


Figure 4-32. Caractérisation Courant-tension sous obscurité et illumination de la cellule photoélectrochimique (PEC) à base de CuInS₂ de type p obtenu par la pulvérisation ultrasonique en utilisant du méthanol comme solvant : cas des échantillons CIS2.

La caractérisation optique s'est faite à l'aide de la spectroscopie uv-visible (figure 4-33). Elle a permis de déterminer la largeur de la bande interdite optique selon le principe du tracé de Tauc (Füchsel et al., 2008; Shimadzu; Stenzel, 2005; Tauc, J. et al., 1966). En considérant le début de l'absorption comme indiquant la valeur de la bande interdite optique, la valeur moyenne trouvée pour tous les échantillons présents est $E_G = 1.40 \pm 0.1\text{eV}$ (figure 4-34).

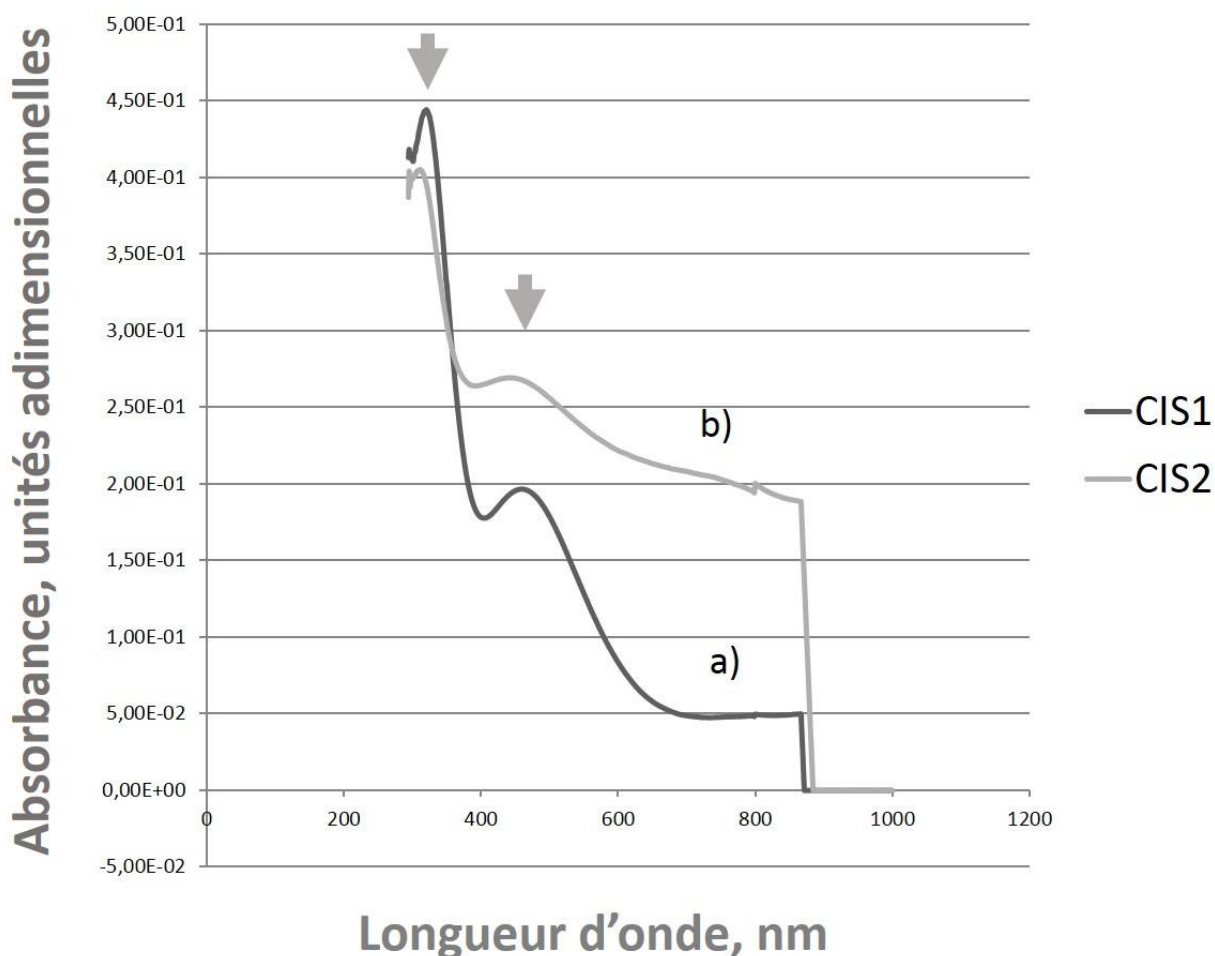


Figure 4-33. Spectre d'absorbance des échantillons de CuInS₂ obtenus par la pulvérisation ultrasonique en utilisant du méthanol comme solvant : a) CIS1 représente les échantillons de CuInS₂ préparés en humidifiant la surface du substrat pendant 3 minutes. b) CIS2 représente les échantillons de CuInS₂ préparés en humidifiant la surface du substrat pendant 7 minutes.

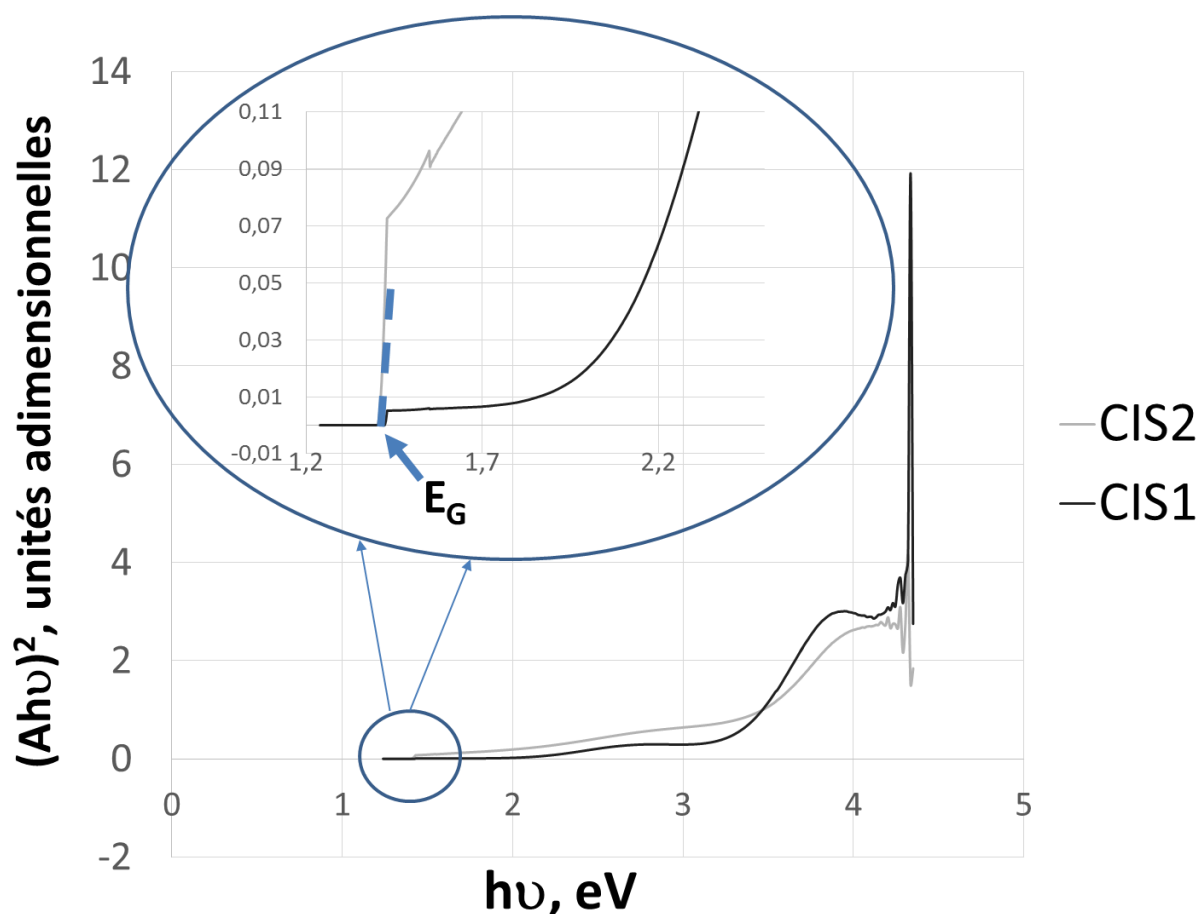


Figure 4-34. Tracés des courbes de Tauc des échantillons de CuInS₂ obtenus par la pulvérisation ultrasonique en utilisant du méthanol comme solvant: a) CIS1 représente les échantillons de CuInS₂ préparés en humidifiant la surface du substrat pendant 3 minutes. b) CIS2 représente les échantillons de CuInS₂ préparés en humidifiant la surface du substrat pendant 7 minutes.

La hauteur du plateau d'absorption indiquerait que les échantillons CIS2 sont plus épais que les échantillons CIS1 d'autant plus que leur rapport stœchiométrique indique une proportion en cuivre plus grande, d'où la possibilité d'une plus grande probabilité de formation du matériau CuInS₂. Ainsi une humidification plus longue permettrait d'augmenter la quantité de cuivre dans la couche mince pendant le processus de croissance, ce qui diminuerait la concentration de lacunes de cuivre et augmenterait l'épaisseur de la couche déposée.

On dénote aussi deux autres pics d'absorption, aux positions 2.8 ± 0.1 eV et 3.9 ± 0.1 eV (figure 4-33), qui pourraient être associés aux sous-bandes $B^{III}-X^{VI}$ et X^{VI} et ainsi corroborer la description de la structure électronique du CIS faite par Jaffe et Zunger (Jaffe & Zunger, 1983).

La densité des trous dans la bande de valence est déterminée par le produit de la densité équivalente d'états N_v et la probabilité d'occupation (Peter, 2007) d'après l'expression :

$$p = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{k_B T}\right) \quad (6)$$

Dans l'obscurité, le niveau de Fermi est égal au niveau de Fermi redox, $E_{F,redox}$ (Peter, 2007) et la densité des trous est déterminée par la relation :

$$p_{v,dark} = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_{F,redox}}{k_B T}\right) \quad (7)$$

Dans le modèle de recombinaison-génération, le taux de recombinaison est à son maximum quand $n = p$, ou environ quand $E_F = (E_v + E_c)/2$ (Klenk, Reiner, 2001; Neisser, 2002),

$$p_{v,dark} = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_{F,redox}}{k_B T}\right) = N_v \exp\left(\frac{2E_v - E_v - E_c}{2k_B T}\right) = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_c}{k_B T}\right) = N_v \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (8)$$

Ainsi, la durée de vie de porteurs minoritaires est égale à celle du surplus de porteurs de charge, c'est-à-dire les porteurs photogénérés (Colinge & Colinge, 2002) d'où,

$$R = \frac{n_e - n_{e,dark}}{\tau_n} = G = \alpha \frac{P_{opt}}{E_{ph} S} \quad (\text{Van Zeghbroeck, 2011}), \quad (9)$$

où R est le taux de recombinaison, n_e – la concentration des électrons sous illumination, $n_{e,dark}$ – la concentration des électrons dans l'obscurité, τ_n – la durée de vie des porteurs de charge minoritaires, G – le taux de génération, P_{opt} – la puissance de l'illumination, S – l'aire de la surface de l'échantillon et E_{ph} – l'énergie des photons correspondant au coefficient d'absorption α ($\alpha = 2.303A/t$, où A est l'absorbance et t – l'épaisseur de la couche mince (Al-Jabery, Abbas, & Al-Jumaili, 2012).

$$n_e - n_{e,dark} = p_v - p_{v,dark} = 62\% p_{v,dark} \quad (10)$$

où p_v est la concentration des trous sous illumination. Cependant la relation (10) ne tient pas compte des phénomènes de recombinaison d'où la nécessité de développer une équation (en cours de

développement) qui fait intervenir une constante de réaction qui tient compte du processus de recombinaison.

Pour estimation, si on néglige cette constante de réaction, alors

$$\tau_n = \frac{0.62 p_{v,dark} E_{ph} S t}{2.303 A P_{opt}}, \quad (11)$$

À la température ambiante (T=300K),

$$N_v = 2 \frac{(2\pi m_p^* k_B T)}{h^2} = 2 \frac{(2\pi 1.3 \times 9.11 \times 10^{-31} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300)}{(6.626 \times 10^{-34})^2} = 3.72 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ (Van Zeghbroeck, 2011)}$$

Sachant que $m_p^* = 1.3 m_0$ (Landolt-Börnstein, 2000) avec $m_0 = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ – masse au repos de l'électron libre (Van Zeghbroeck, 2011).

De là on trouve $p_{v,dark} = 3.72 \times 10^{19} \exp(-1.4/(2 \times 8.62 \times 10^{-5} \times 300)) = 6.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$.

Pour estimation, en se référant à la figure 4-33 et en considérant la variation de l'absorbance de l'échantillon CIS2, pour $A = 0.2$, on a $E_{ph} = 800 \text{ nm} = 1.55 \text{ eV}$.

Il en résulte donc que $\tau_n = 1.297 \times 10^{-14} \text{ s}$.

Cette valeur est plus faible que celles obtenues ailleurs dans la littérature (Opanowicz & Kóscielniak-Mucha, 1988; Van Zeghbroeck, 2011; Warriar, Deepa, Sebastian, Kartha, & Vijayakumar, 2010), mais pourrait être expliquée par le fait que l'on ne considère pas les phénomènes de recombinaison et que l'on suppose que le niveau de Fermi est à la position où la concentration de trous (p) est égale à la concentration de les électrons (n), donc la vitesse de recombinaison est à son maximum.

4.4.3 Conclusion

La pyrolyse par pulvérisation ultrasonique avec solution alcoolique de précurseurs pour croissance de CuInS_2 a permis de faire d'élaborer plusieurs échantillons de couches minces de CuInS_2 déposées sur des substrats en verre conducteur. Cependant, une humidification de la surface au préalable est nécessaire pour la croissance d'une telle couche. Pour ce faire, le chauffage du substrat doit débuter au moins 3 minutes après le début de la pulvérisation. Les couches minces de

CuInS₂ obtenues présentent une surface homogène, ont une épaisseur de l'ordre de 600 nm qui est indiquée pour l'utilisation de ce matériau pour les applications PV (Fischer et al., 2003). Elles sont polycristallines avec des cristallites dont la taille moyenne est de 110 Å. Elles sont semi-conductrices de type p et ont une largeur de bande interdite égale à 1.40 ± 0.1 eV.

CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE

L'un des atouts de la technologie photovoltaïque est la possibilité de réduire les coûts de production. Les voies étudiées sont celles de l'utilisation des techniques à faible coût et/ou de matériaux « bon marché ». Le CuInS_2 fait partie de ces matériaux « bon marché » prometteur pour les différentes raisons présentées précédemment. Les couches minces de CuInS_2 sont généralement déposées à l'aide de la technique de pulvérisation pyrolyse. D'un point de vue industriel, l'attrait de cette méthode est lié à la simplicité de son équipement et à son applicabilité pour la production de masse en continu (Bang et al., 2012). De plus, elle est économiquement plus intéressante que les autres méthodes qui ont été utilisées pour produire des films minces de CuInS_2 stables (Bouzouita et al., 1999).

Pourtant jusqu'à présent la pulvérisation par pyrolyse n'est pas utilisée pour la réalisation des réseaux interpénétrant lors de l'élaboration des cellules solaires tridimensionnelles intégrant le concept d'absorbeur extrêmement mince.

La réalisation de réseaux interpénétrants dans le concept d'AEM requiert des processus autolimitants, apanage des procédés tels que l'ALCVD et ILGAR. Les principes de la pyrolyse par pulvérisation et ILGAR étant assez similaires, la pyrolyse par pulvérisation devrait donc, en principe, permettre la réalisation de ces réseaux. La question est donc de savoir si la pulvérisation par pyrolyse est capable de réaliser des processus autolimitants. De plus, le dépôt de CuInS_2 sur du TiO_2 poreux doit se faire de telle manière que les pores ne soient pas détruites ou bouchées. C'est la deuxième raison pour laquelle l'ALCVD et ILGAR peuvent et sont utilisés pour la réalisation de ces réseaux. En effet, le caractère séquentiel de ces procédés confère un aspect autorégulé au processus de dépôt.

Le choix d'utiliser la technique de pulvérisation aérosol a une incidence sur le type et la qualité des couches à déposer. Selon Perednis et Gauckler, dans le procédé de pyrolyse par pulvérisation, il est souhaitable que les gouttelettes frappent la plupart du substrat et s'étalent tel qu'illustré à la figure 5-1 (Perednis & Gauckler, 2005).

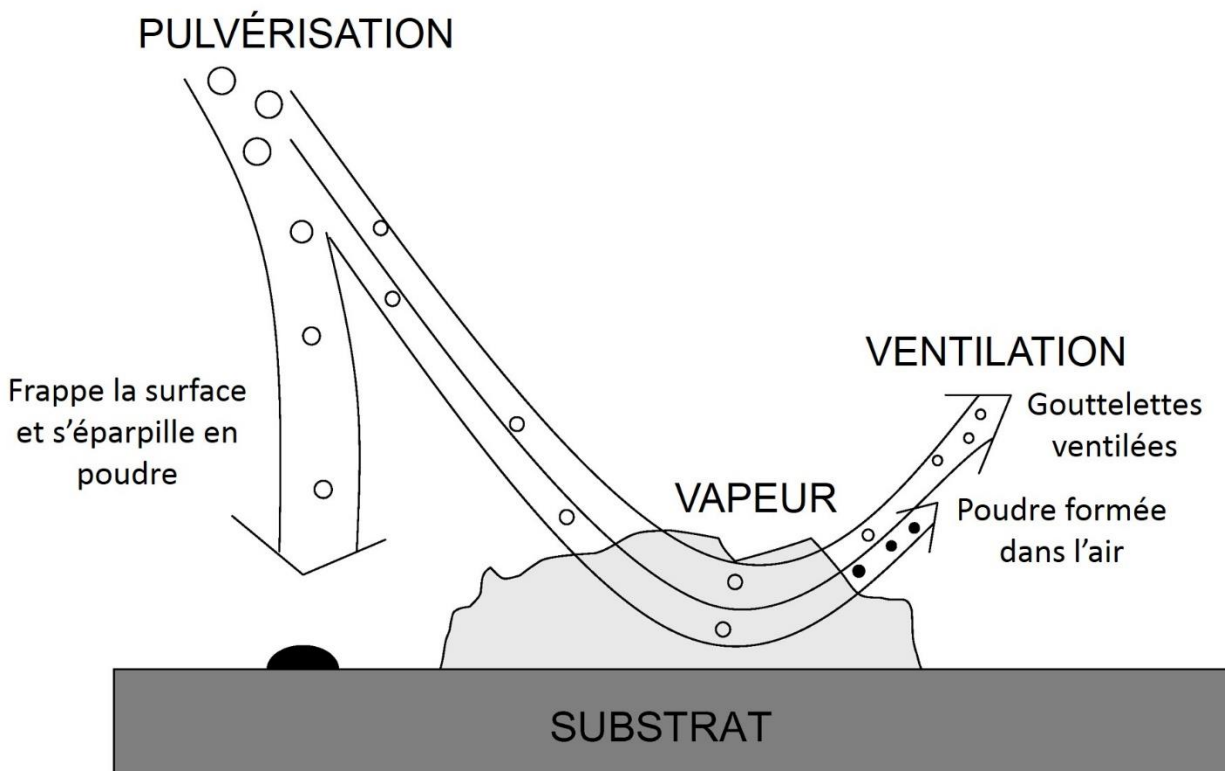


Figure 5-1. Transport de l'aérosol (Perednis & Gauckler, 2005).

La pyrolyse par pulvérisation à gaz pulsé peine à souscrire à ce critère du fait de la vitesse du jet. En effet, la pulvérisation étant basée sur le principe de l'effet Venturi, une certaine pression minimale est nécessaire pour l'absorption et la pulvérisation de la solution. Bien que minimale, la force de propulsion est suffisante pour que les gouttelettes atteignent la surface du substrat avec une certaine force qui ne peut entraîner que des éclaboussures. C'est pourquoi la distance entre l'ajutage (extrémité du système de pulvérisation d'où sort le jet) et la surface du substrat est choisie de telle sorte que les gouttelettes atteignent la surface avant l'évaporation du solvant si bien que les éclaboussures sont humides et l'évaporation du solvant a lieu à la surface. Ce processus est donc fortement influencé par la variation de la température à la surface du substrat.

L'aspect « flottant » de la pulvérisation ultrasonique à base de transducteur permet à la méthode TBUSP de souscrire au critère énoncé par Perednis et Gauckler. Pour la réaliser trois solvants, à savoir l'eau, l'éthanol et le méthanol ont été utilisés séparément pour élaborer trois différents types de solutions de précurseurs.

Des trois solvants, l'éthanol est celui qui a la plus petite tension de surface, celui qui permet d'avoir les plus petites tailles de gouttelettes et, de plus, est le plus volatile. Ces caractéristiques ont rendu impossible, selon les paramètres des expériences (distance buse - substrat : 7 cm, flux gazeux : 7 ml/s, température du substrat : 300 °C), la croissance d'une couche mince. Par contre, l'utilisation de l'eau et du méthanol comme solvant a permis de faire croître des couches minces.

Il résulte de la caractérisation des échantillons ainsi obtenus que seul le méthanol nous a permis d'obtenir des couches minces de CuInS_2 tandis que la solution aqueuse nous a permis d'obtenir des agrégats de In_2S_3 de dimension nanométrique.

En comparant l'aspect morphologique de la surface des différents échantillons de CuInS_2 obtenus par la pyrolyse par pulvérisation à gaz pulsé avec solution aqueuse de précurseurs (figures 4-23, 4-24), on constate une hétérogénéité de la surface illustrée par la présence de « pinhole » et de craquelures. On dénote aussi la présence de précipités dans certains cas. Cela peut s'expliquer par la variation de température qui résulte de la différence de température entre le jet qui arrive avec une certaine vitesse à la surface du substrat et la température de la surface de ce même substrat. Le processus de croissance nuit aussi grandement à l'homogénéité de la couche déposée. En effet, lors de nos expériences de pulvérisation par gaz pulsé, on a constaté que le substrat doit être humidifié au préalable de la manière suivante : la solution est pulvérisée pendant 3 à 5 minutes, ensuite il y a une interruption pour permettre au substrat de s'assécher un peu afin qu'il y ait début de croissance d'une couche et ensuite reprise de la pulvérisation. La variation de température rend difficile le contrôle de la croissance de la couche qui se trouve être finalement un mélange de précipité, poudre et couche mince d'où la rugosité de surface observée. On obtient de plus une disparité dans l'aspect des surfaces des différents échantillons bien que préparés à partir des mêmes conditions initiales (précurseurs, températures, débit). Cependant, les échantillons obtenus et recuits présentent une meilleure cristallinité par rapport à ceux que nous avons obtenus par la pulvérisation ultrasonique.

Concernant la pulvérisation ultrasonique, elle se fait de manière continue. Après un temps d'humidification (3 min et 7 min pour nos expériences) la température de chauffage est graduellement augmentée de la température ambiante (25°C) à 340 °C en moins de 5 minutes. La

surface étant légèrement humidifiée, l'augmentation graduelle de la température engendre une croissance graduelle de couche mince. La faiblesse de la vitesse du jet minimise le gradient de température et les gouttelettes. Ainsi, grâce à la pesanteur, elles surpassent les forces thermophorétiques et atteignent la surface du substrat dans un mouvement flottant qui leur permet de se répandre et de s'étaler doucement sur la surface, contrairement à la pulvérisation par gaz pulsé où la solution heurte la surface. On obtient donc une couche mince présentant une surface homogène et dépourvue d'aspérités. Un paramètre important est le monitoring du flux gazeux pour maintenir une distribution harmonisée de jet (figure 4-14b), la valeur des forces thermophorétiques s'intensifiant avec l'augmentation de la température du substrat, ce qui nécessite la présence d'une caméra in-situ. Dans le cas d'espèce, la croissance de la couche s'est faite avec un aérosol similaire à celui de la figure 4-14a. De plus, on constate qu'on obtient des échantillons avec une morphologie de surface semblable malgré une variation des conditions de dépôt (durée de l'humidification), bien que les échantillons ayant une durée d'humidification plus élevée présentent quelques "pinholes" ou de petites craquelures.

Un autre fait notable de la pulvérisation ultrasonique est qu'elle favorise une participation de la température du substrat vu que, au contraire de la méthode à gaz pulsé, elle ne crée pas une forte variation de température à la surface du substrat. En effet, lors de la croissance de la couche mince, la partie la plus basse (ou la plus proche de la surface du substrat) est constamment chauffée tout au long du processus du dépôt ce qui entraîne une amélioration de la cristallinité illustrée par la rétrécissement des pics de diffraction. Ainsi, le cristal croît et se comporte comme une meilleure couche initiale servant de base pour le matériau déposé ensuite comme l'observent Fischer et al dans leurs travaux (Fischer et al., 2003).

La morphologie des couches minces obtenues par la pyrolyse par pulvérisation à gaz pulsé témoigne du caractère agressif de cette méthode de dépôt. La force de la pulvérisation concède à la solution une vitesse telle que la destruction des pores du dioxyde de titane est probable. Si ces pores ne sont pas éclatés, le principe de croissance de la couche mince tel que décrit entraînera certainement alors le colmatage des pores. On peut donc en conclure que seule la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique à base de transducteur peut suppléer l'ALCVD et l'ILGAR. De plus, il présente l'avantage que son caractère « doux » n'est pas lié à une caractéristique séquentielle

de son processus. Il est donc plus rapide, ce qui implique la possibilité de faire croître de larges surfaces de couches minces de plus grandes épaisseurs en un temps relativement court. C'est un aspect qui importe en technologie solaire photovoltaïque où des couches d'épaisseurs micrométriques sont aussi requise pour application en tant qu'absorbeur ou fenêtre (Fischer et al., 2003).

Un fait remarquable est que le ratio d'indium dans les couches minces, obtenues à partir du même ratio de concentration de précurseurs dans la solution de pulvérisation, à savoir $\text{Cu:In:S} = 1:1:4$, est similaire pour les deux méthodes (gaz pulsé et ultrasonique), de l'ordre de 30% selon la caractérisation semi-quantitative. Concernant celle du soufre et du cuivre, on a moins de cuivre dans le cas de la pulvérisation ultrasonique lorsque la durée d'humidification est moins longue. De plus, le ratio $\text{Cu:In:S} = 1:1:4$ de la solution de précurseur, indispensable pour pouvoir faire le dépôt à l'aide de la méthode ultrasonique, permet aussi, dans le cas de la méthode à gaz pulsé, d'avoir une augmentation de la durée du dépôt et par là de l'épaisseur des couches minces obtenues.

Il en découle donc que l'utilisation de la PPGP et de la PPUT, l'une à la suite de l'autre, permettrait de faire croître du CIS comme absorbeur nanocomposite. L'utilisation de la PPUT permettrait de mieux recouvrir une surface présentant des aspérités. Ensuite l'utilisation de la PPGP permettrait d'augmenter l'épaisseur de la couche mince de CIS afin de réduire la recombinaison des porteurs de charge.

- **Perspective :**

On peut envisager comme perspective, concernant la « *depleted-heterojunction colloidal quantum dot (QD) solar cells (cq-d-SC)* » (Dittrich et al., 2011), que la substitution progressive du solvant (de la solution aqueuse vers la solution alcoolique) pourrait permettre d'obtenir des points quantiques absorbants. En effet, en débutant le dépôt avec une solution aqueuse, on obtiendra des nanosphères de In_2S_3 . En substituant progressivement la solution aqueuse par la solution alcoolique, on pourra donc recouvrir ces nanosphères avec du CuInS_2 pour obtenir à la fin des particules noyau-enveloppe de $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ (« core-shell particle ») tel que représentés à la figure 5-2.

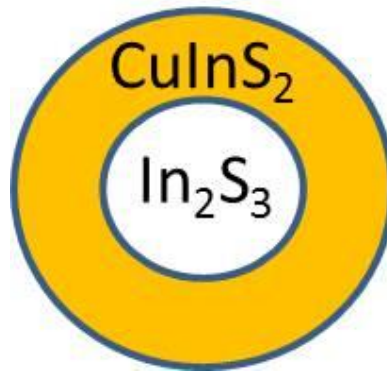


Figure 5-2. Représentation schématique d'un point quantique à base de $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$.

Ce procédé permettrait tout aussi de faire croître un système où le sulfure d'indium jouerait plutôt le rôle d'une couche tampon pour augmenter la longueur de diffusion et ainsi réduire les risques de recombinaison tout en évitant la formation d'une barrière énergétique (figure 5-3).

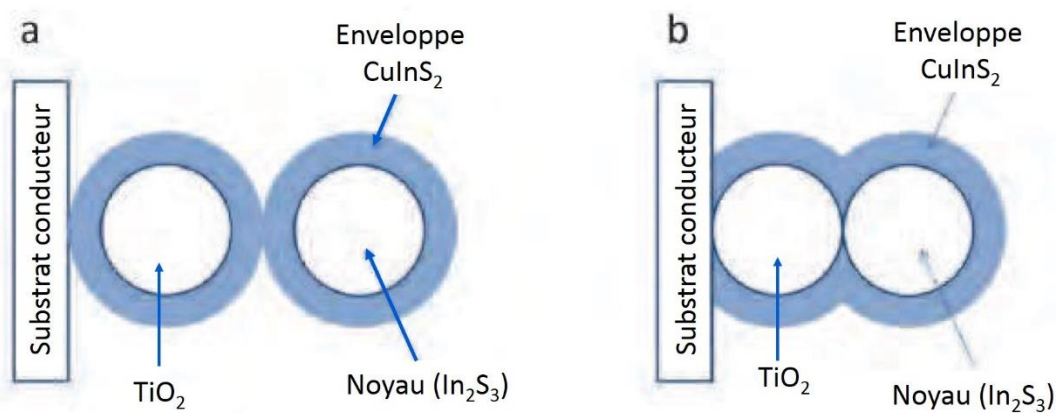


Figure 5-3. Structures « Core-shell ». (a) la couche d'enveloppe est formée avant le dépôt de la couche mince ce qui crée une barrière énergétique, (b) la couche d'enveloppe est revêtue après le dépôt de de la couche mince (Chen, Hu, Tang, & Tian, 2011; Zhang & Cao, 2011).

Ainsi la pulvérisation aérosol ultrasonique permettrait d'obtenir des couches minces de CuInS_2 pour applications solaires autant dans les rôles de nanocomposite absorbeur ultra mince et d'absorbeur extrêmement mince que dans celui de point quantique absorbeur et de structure « core-shell ».

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

6.1 Conclusion

Dans cette thèse est présentée une étude des mécanismes de déposition de la pyrolyse à pulvérisation pour faire croître du CuInS_2 en vue d'élaborer des cellules solaires tridimensionnelles dans lesquelles le CuInS_2 jouerait le rôle d'absorbeur extrêmement mince.

Deux techniques de pyrolyse par pulvérisation ont été utilisées, à savoir la pyrolyse par pulvérisation à gaz pulsé et la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique à base de transducteur.

- La pyrolyse par pulvérisation à gaz pulsé utilise le principe de l'effet Venturi pour la pulvérisation de gouttelettes vers un substrat. Le gaz porteur dans notre cas est l'azote.
- La pyrolyse par pulvérisation ultrasonique à base de transducteur utilise un système piézoélectrique pour atomiser la solution en brume. Ces gouttelettes sont ensuite transportées par un gaz porteur (l'azote) en un mouvement flottant vers le substrat.

L'analyse du comportement des précurseurs en fonction du solvant dans lequel ils sont dilués et mélangés a été réalisée. Trois solvants ont été utilisés : l'eau, l'éthanol et le méthanol.

- L'éthanol et le méthanol agissent à titre d'inhibiteur de réaction. Ils permettent de retarder les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, empêchant ainsi les différents composants de précipiter à des temps différents. On peut donc conserver la solution de précurseurs à température et atmosphère ambiants pendant 3 à 4 jours avant l'apparition de précipités.
- La solution aqueuse se sature après un temps relativement court de précipités denses, ce qui nuit à la pulvérisation et ainsi au dépôt du matériau visé.
- L'étude de la décomposition thermique des précurseurs a montré que la perte de masse la plus grande arrive aux échantillons élaborés avec pour solvant l'éthanol. Les échantillons élaborés à partir du méthanol connaissent la plus petite perte de masse.
- L'analyse EDS des échantillons élaborés à partir de l'eau et de l'éthanol indiquent, après recuit, une diminution de la proportion des éléments cuivre et soufre (drastique pour ce dernier) dans le volume et une augmentation de celle de l'indium. Cela suggère une

migration du cuivre et du soufre vers la surface aboutissant à la formation de divers composés tel que le montre le diffractogramme et l'imagerie MEB.

- L'analyse EDS des échantillons élaborés à partir du méthanol montre une constance dans la proportion du cuivre avant et après recuit. La proportion du soufre diminue aussi drastiquement et celle de l'indium augmente. Cela indique que c'est le cuivre en surface qui entre dans la formation des différents composés reflétés le diffractogramme et l'imagerie MEB. Le méthanol favorise sûrement une meilleure distribution du cuivre.
- Les échantillons recuits, obtenus à partir de précurseurs dissouts dans l'eau, l'éthanol et le méthanol respectivement présentent une morphologie de la surface et un diffractogramme semblables.

Suite à cela, la croissance de couches minces à partir de précurseurs dilués dans ces différents solvants a été étudiée.

Les travaux ont porté sur l'identification du principe du processus de déposition et sur la détermination des conditions optimales de dépôt en fonction des caractéristiques des systèmes expérimentaux de conception « fait maison ».

- La PPGP requiert le dépôt d'une couche à l'aspect gélatineux qui doit ensuite être recuite pour obtenir la couche polycristalline désirée et ayant une bonne adhérence au substrat.
- La PPUT nécessite une adéquation flux gazeux – température du substrat afin de réaliser, en adéquation avec les forces thermophorétiques, une zone de diffusion homogène à la surface du substrat, permettant de ce fait la croissance d'une couche homogène et ayant une bonne adhérence au substrat.

Les différents échantillons obtenus ont été caractérisés. Il en ressort que :

1. La PPGP permet de faire croître du CuInS_2 en utilisant de l'eau comme solvant.
- Le ratio de concentration des éléments précurseurs, $\text{Cu:In:S} = 1:1:4$, pour une concentration d'indium égale à $3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ permet d'obtenir des couches minces dont l'épaisseur dépend de la durée du dépôt.
 - Les surface des couches minces obtenues ont une morphologie aléatoire (homogène, hétérogène, piquûre, porosité, rugosité, craquelures), variable d'un échantillon à l'autre. Cela

témoigne de l'impact qu'a la variation de température générée par le flux gazeux à la surface du substrat.

- Les couches minces obtenues sont polycristallines et opaques. La taille des cristallites est de l'ordre de 550 Å.
2. La PPUT permet de faire croître de l' In_2S_3 en utilisant de l'eau comme solvant.
- La croissance d'une couche mince n'a lieu que si le ratio des concentrations des précurseurs remplit les conditions suivantes : $\text{Cu/In} \geq 1.3$ et $\text{S/Cu} \leq 3$.
 - Lorsque ces conditions ne sont pas remplies, le cuivre réagit avec le soufre pour former un précipité dense qui nuit à la vibration du système piézoélectrique donc empêche l'atomisation de la solution.
 - Les couches minces obtenues sont polycristallines et composées de micro-agrégats dont la taille varie de 3 à 20 μm pour une taille de cristallites de l'ordre de 220 Å.
3. La PPUT permet de faire croître du CuInS_2 en utilisant du méthanol comme solvant.
- La croissance d'une couche mince n'a lieu que si le ratio des concentrations des précurseurs remplit la condition suivante : $\text{Cu:In:S} = 1:1:4$.
 - Lorsque cette condition ne sont pas remplie, le cuivre réagit avec le soufre pour former un précipité dense saturant complètement la solution. Elle perd de sa fluidité et ne peut donc plus être atomisée.
 - Les couches minces obtenues présentent une surface homogène et sont uniformes, transparentes et polycristallines.
 - L'épaisseur des couches minces obtenue est en moyenne égale à 600 nm pour une durée de dépôt de 20 min.
 - La taille des cristallites est de l'ordre de 110 Å.
 - Le CuInS_2 obtenu est un matériau de type p.
 - La largeur de la bande interdite est égale à 1.40 ± 0.1 eV.
 - Les positions des sous bandes sous-bandes $\text{B}^{\text{III}}\text{-X}^{\text{VI}}$ et X^{VI} sont suggérées à 2.8 ± 0.1 eV et 3.9 ± 0.1 eV respectivement.

- La durée de vie des porteurs minoritaires estimée pour un taux maximal de recombinaison et une énergie des photons incidents égale à 1.55 eV est de $\tau_n = 1.297 \times 10^{-14}$ s.

Il découle de tous ces résultats que la pulvérisation aérosol ultrasonique permettrait d'obtenir des couches minces de CuInS_2 pour applications solaires autant dans les rôles de nanocomposite absorbeur ultra mince et d'absorbeur extrêmement mince que dans celui de point quantique absorbeur et de structure « core-shell ».

La réalisation de réseaux interpénétrants dans le concept d'AEM nécessite un processus autolimitant, prérogative des techniques telles qu'ALCVD et ILGAR. Les principes de la pyrolyse par pulvérisation et ILGAR étant assez similaires, l'apparence flottante de l'aérosol généré par la pulvérisation ultrasonique permet d'exercer un processus rendant possible la réalisation de réseaux interpénétrants tout en faisant fi de l'aspect séquentiel de l'ILGAR. Cette méthode devrait donc présenter un atout pour la possibilité de réaliser de façon continue la croissance de couches minces pour application comme AEM, ce qui serait un avantage certain sur les autres méthodes de préparation de réseaux interpénétrants.

6.2 Recommandations

Pour pouvoir occuper la place que doit être la sienne dans le processus de réalisation des réseaux interpénétrants, la PPUT doit encore parcourir du chemin. Pour ce faire, je recommanderai :

1. La conception d'un système automatisé avec contrôle in-situ qui permettrait de réaliser une adéquation parfaite entre le flux de l'aérosol et les forces thermophorétiques.
 - a. La hauteur de la chambre d'atomisation devra être déterminée en fonction de la fréquence du système piézoélectrique. Cette fréquence détermine la hauteur de projection de la solution dans le processus d'atomisation. La connaître permettra d'éviter le transport de grosses gouttes, néfastes au processus du dépôt.

- b. La fréquence d'approvisionnement de la chambre d'atomisation devra être synchrone de la fréquence de sortie de l'aérosol.
2. Suite à la réalisation d'un tel système, la croissance d'une couche mince de CuInS_2 devra être alors réalisée et les paramètres optimaux d'élaboration déterminés.
 - a. Pour ce faire, la cinétique des réactions entre les différents éléments précurseurs en fonction de la température de dépôt devra être mieux analysée.
 - b. L'étude de l'impact du solvant devra être faite en partant d'une solution aqueuse et en substituant progressivement le pourcentage d'eau par de l'alcool (éthanol et/ou méthanol). Cette étude devra se faire conjointement en analysant le comportement thermique des précurseurs et en réalisant un dépôt.
3. Les couches minces ainsi obtenues devront être caractérisées, leur type de conductivité devra être déterminé ainsi que la densité des porteurs de charge. La faible réponse électrique et la faible épaisseur des couches obtenues ne nous ont pas permis de réaliser la caractérisation par effet Hall, qui nous aurait permis d'avoir une idée de ces notions.
4. Une fois toutes ces étapes franchies, alors la réalisation de réseaux interpénétrants pourra être faite et caractérisée. Mais il faudra d'abord réaliser par cette méthode une jonction pn et la caractériser.
5. Faire une étude de la croissance d'une couche mince chalcogène en substituant progressivement l'eau de la solution par de l'alcool.

BIBLIOGRAPHIE

- Abaab, M., Kanzari, M., Rezig, B., & Brunel, M. (1999). Structural and optical properties of sulfur-annealed CuInS₂ thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 59(4), 299-307.
- Al-Jabery, M. N., Abbas, Q. A., & Al-Jumaili, H. S. (2012). Study the optical properties of CuInS₂ non stoichiometric thin films prepared by chemical spray pyrolysis method. *Iraqi Journal of Physics*, 10(19), 70-75.
- Allsop, N. A., Schönmann, A., Belaidi, A., Muffler, H. J., Mertesacker, B., Böhne, W., . . . Fischer, C. H. (2006). Indium sulfide thin films deposited by the spray ion layer gas reaction technique. *Thin Solid Films*, 513(1-2), 52-56.
- Angmo, D. (2014). UV-vis spectroscopy. Tiré de <http://plasticphotovoltaics.org/lc/characterization/lc-advanced-c/lc-uvvis.html>
- Atwater, H. A., & Polman, A. (2010). Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nat Mater*, 9(3), 205-213. Tiré de <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2629>
- Auclair, J. J.). Fontionnement du MEB - Principe de la microanalyse EDX. Tiré de <http://jean-jacques.auclair.pagesperso-orange.fr/meb/meb.htm>
- Bang, J. H., Didenko, Y. T., Helmich, R. J., & Suslick, K. S. (2012). Nanostructured Materials Through Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Material Matters. Functional Inorganic Materials: From Precursors to Applications*, 7(2), 15-20.
- Barron, A. (2011). *Chemistry of Electronic Materials* A. Barron (Édit.).
- Beard, M. C., Luther, J. M., & Nozik, A. J. (2014). The promise and challenge of nanostructured solar cells. *Nat Nano*, 9(12), 951-954.
- Belaidi, A., Bayón, R., Dloczik, L., Ernst, K., Lux-Steiner, M. C., & Könenkamp, R. (2003). Comparison of different thin film absorbers used in eta-solar cells. *Thin Solid Films*, 431-432(0), 488-491.
- Beneq. (2010). Atomic Layer Deposition.
- Bourton, P. (2003, 06/ 12/ 2014). La spectrophotométrie. Tiré de <http://montblancsciences.free.fr/terms/chimie/cours/c04.htm>
- Bouzouita, H., Bouguila, N., & Dhoubi, A. (1999). Spray pyrolysis of CuInS₂. *Renewable Energy*, 17(1), 85-93.
- Braunger, D., Hariskos, D., Walter, T., & Schock, H. W. (1996). An 11.4% efficient polycrystalline thin film solar cell based on CuInS₂ with a Cd-free buffer layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 40(2), 97-102.
- Briscoe, J., & Dunn, S. (2011). Extremely thin absorber solar cells based on nanostructured semiconductors. *Materials Science and Technology*, 27(12), 1741-1756.
- Ceperley, D. (1978). Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte Carlo study in two and three dimensions. *Physical Review B*, 18(7), 3126.

- Ceperley, D. M., & Alder, B. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7), 566.
- Chamberlin, R. R., & Skarman, J. S. (1966). Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 113(1), 86-89. doi: 10.1149/1.2423871
- Chandler, D. L. (2013). New solar-cell design based on dots and wires - MIT researchers improve efficiency of quantum-dot photovoltaic system by adding a forest of nanowires. *MIT News*.
- Chen, Z., Hu, J., Tang, M., & Tian, Q. (2011). *The Application of Inorganic Nanomaterials in Dye-Sensitized Solar Cells*: INTECH Open Access Publisher.
- Colinge, J.-P., & Colinge, C. A. (2002). *Physics of Semiconductor Devices*: Springer.
- Davis, E., & Mott, N. (1970). Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *Philosophical Magazine*, 22(179), 0903-0922.
- Delft, T.). 3D solar cells with nanocomposites of TiO₂ and CuInS₂. Tiré de <http://www.tnw.tudelft.nl/en/about-faculty/departments/chemical-engineering/research/opto-electronic-materials/major-areas-of-research/researchtopic-6/>
- Dittrich, T., Belaidi, A., & Ennaoui, A. (2011). Concepts of inorganic solid-state nanostructured solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6), 1527-1536.
- Dow Corning Corporation.). Chemical Vapor Deposition. Tiré de https://www.dowcorning.com/content/etronics/etronicschem/etronics_newcvd_tutorial3.asp?DCWS=Electronics&DCWSS=Chemical%20Vapor%20Deposition
- Dross, F., Labat, A., Antonio Perez Lopez, M., Antonio Perez Lopez, M., Raudez, R., Bruce, A., . . . Komp, R. (2006). Vacuum-free, cost-effective, developing-country-material-available solar cell encapsulation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(14), 2159-2166. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2006.02.011>
- Dudita, M., Isac, L., & Duta, A. (2012). Influence of solvents on properties of solar selective coatings obtained by spray pyrolysis. *Bulletin of Materials Science*, 35(6), 997-1002.
- EAG. (2015a). Analyse thermogravimétrique (TGA) / analyse thermique différenciée (DTA). Tiré de <http://www.eaglabs.fr/cm/analyse-thermique.html>
- EAG. (2015b). Diffraction des rayons X, analyse XRD. Tiré de <http://www.eaglabs.fr/cm/xrd.html>
- Efficiency, E. (2004). What is the energy payback for PV? *National Renewable Energy Laboratory*.
- Emmanuel, W., Fabien, G., & Christophe, M. (2014). Thermogravimétrie. *Techniques de l'ingénieur Méthodes thermiques d'analyse, base documentaire : TIB384DUO*(ref. article : p1260).
- Ernst, K., & et al. (2003). Solar cell with extremely thin absorber on highly structured substrate. *Semiconductor Science and Technology*, 18(6), 475.
- Ferry, V. E., Polman, A., & Atwater, H. A. (2011). Modeling Light Trapping in Nanostructured Solar Cells. *ACS Nano*, 5(12), 10055-10064. doi: 10.1021/nn203906t

- Filipovic, L. (2012). *Topography Simulation of Novel Processing Techniques*. (Technischen Universität Wien).
- Filipovic, L., Selberherr, S., Mutinati, G. C., Brunet, E., Steinhauer, S., Köck, A., . . . Schrank, F. (2013). *Modeling spray pyrolysis deposition*. Communication présentée à Proceedings of the World Congress on Engineering (vol. 2, p. 987-992).
- Fischer, C.-H., Allsop, N. A., Gledhill, S. E., Köhler, T., Krüger, M., Sáez-Araoz, R., . . . Lux-Steiner, M. C. (2011). The spray-ILGAR® (ion layer gas reaction) method for the deposition of thin semiconductor layers: Process and applications for thin film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6), 1518-1526.
- Fischer, C.-H., Muffler, H.-J., Bär, M., Kropp, T., Schönmann, A., Fiechter, S., . . . Lux-Steiner, M. C. (2003). Spray-Ion Layer Gas Reaction (ILGAR) - a Novel Low-Cost Process for the Deposition of Chalcopyrite Layers up to the Micrometer Range for Photovoltaic Applications†. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(30), 7516-7521. doi: 10.1021/jp034911h
- Füchsel, K., Schulz, U., Kaiser, N., & Tünnermann, A. (2008). Low temperature deposition of indium tin oxide films by plasma ion-assisted evaporation. *Applied Optics*, 47(13), C297-C302.
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238(37 - 38).
- Garnett, E., & Yang, P. (2010). Light Trapping in Silicon Nanowire Solar Cells. *Nano Letters*, 10(3), 1082-1087.
- Gérard, D. (2010). Potentiométrie Définitions et principes généraux. *Techniques de l'ingénieur Méthodes électrochimiques, base documentaire : TIB388DUO*(ref. article : p2115).
- Gledhill, S., Allison, R., Allsop, N., Fu, Y., Kanaki, E., Sáez-Araoz, R., . . . Fischer, C.-H. (2011). The reaction mechanism of the spray Ion Layer Gas Reaction process to deposit In₂S₃ thin films. *Thin Solid Films*, 519(19), 6413-6419.
- Gledhill, S. E. (2002). *Spray Deposition of Thin Semiconducting Thins Films for use as Buffer layer in CuInS₂ Solar Cells*. (Oxford University).
- Gómez, R., & Salvador, P. (2005). Photovoltage dependence on film thickness and type of illumination in nanoporous thin film electrodes according to a simple diffusion model. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 88(4), 377-388.
- Goossens, A., & Hofhuis, J. (2008). Spray-deposited CuInS₂ solar cells. *Nanotechnology*, 19(42), 424018.
- Graetzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414 338–344.
- Grätzel, M., & Durrant, J. R. (2008). Dye-Sensitised Mesoscopic Solar Cells. Dans M. D. Archer & A. J. Nozik (Édit.), *Series on Photoconversion of Solar Energy - Vol. 3. Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion* (p. 503 - 536).
- Guanajuato, L. Aerografia sobre tela Paso a paso, princesa Disney Bella. Tiré de <http://www.taringa.net/posts/arte/16888766/Aerografia-sobre-tela-Paso-a-paso-princesa-Disney-Bella.html>

- Guedira (Réalisateur). (2013, 15/01/2015). Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible. Tiré de <http://www.fsr.um5a.ac.ma/cours/chimie/GUEDIRA/SMC4-cours%20de%20Spectroscopie-PDF/Chapitre%20III-Spectroscopie%20d'absorption%20dans%20l'UV-visible.pdf>
- Gupta, N., Alapatt, G. F., Podila, R., Singh, R., & Poole, K. F. (2009). Prospects of Nanostructure-Based Solar Cells for Manufacturing Future Generations of Photovoltaic Modules. *International Journal of Photoenergy*, 2009.
- Herzog, C., Belaidi, A., Ogacho, A., & Dittrich, T. (2009). Inorganic solid state solar cell with ultra-thin nanocomposite absorber based on nanoporous TiO₂ and In₂S₃. *Energy & Environmental Science*, 2(9), 962-964.
- Hobbies, T. (2014). Iwata-Medea Nozzle .5mm. <http://www.swisssolarcharger.com/>. Tiré de <http://www.swisssolarcharger.com/data/html/solar-wirkungsgrad-g.jpg>
- Hussain, K. M. A., Podder, J., & Saha, D. K. (2013). Synthesis of CuInS₂ thin films by spray pyrolysis deposition system. *Indian Journal of Physics*, 87(2), 141-146.
- Ikeda, S., Nonogaki, M., Septina, W., Gunawan, G., Harada, T., & Matsumura, M. (2013). Fabrication of CuInS₂ and Cu(In,Ga)S₂ thin films by a facile spray pyrolysis and their photovoltaic and photoelectrochemical properties. *Catalysis Science & Technology*, 3(7), 1849-1854.
- Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie.). Dépôts de couches atomiques. Tiré de <http://exploit.iemn.univ-lille1.fr/les-moyens/centrale-de-technologie/ses-equipements/croissances-et-depots-couches-minces/depots-de-couches-atomiques>
- Institut_NEEL. (2012, 07/01/2015). Diffraction X. Tiré de <http://neel.cnrs.fr/spip.php?article1010>
- Institute of Applied Synthetic Chemistry.). Atomic Layer Deposition. Tiré de <http://www.ias.tuwien.ac.at/research-divisions/inorganic-chemistry/physical-inorganic-chemistry/research-topics/atomic-layer-deposition/>
- ITC (Réalisateur). (2010, 05/03/2015). Differential Scanning Calorimetry (DSC) - Thermogravimetric Analysis (TGA). Tiré de <http://www.itc.tu-bs.de/Abteilungen/Makro/Methods/dsc.htm>
- Jaffe, J. E., & Zunger, A. (1983). Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, CuAlSe₂, CuGaSe₂, and CuInSe₂. *Physical Review B*, 28(10), 5822-5847.
- Jager-Waldau, A. (2011). Progress in chalcopyrite compound semiconductor research for photovoltaic applications and transfer of results into actual solar cell production. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6), 1509-1517.
- Jean, G., & Bernard, L. (2010). Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). *Techniques de l'ingénieur Méthodes thermiques d'analyse, base documentaire : TIB384DUO*(ref. article : p1205).

- Jiang, C., Koh, W. L., Leung, M. Y., Hong, W., Li, Y., & Zhang, J. (2013). Influences of alcoholic solvents on spray pyrolysis deposition of TiO₂ blocking layer films for solid-state dye-sensitized solar cells. *Journal of Solid State Chemistry*, 198(0), 197-202.
- Kaiser, I., Ernst, K., Fischer, C. H., Könenkamp, R., Rost, C., Sieber, I., & Lux-Steiner, M. C. (2001). The eta-solar cell with CuInS₂: A photovoltaic cell concept using an extremely thin absorber (eta). *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 67(1-4), 89-96.
- Kazmerski, L. L., & Sanborn, G. A. (1977). CuInS₂ thin-film homojunction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 48(7), 3178-3180.
- Kelly, A. J. (1990). Charge injection electrostatic atomizer modeling. *Aerosol Science and Technology*, 12(3), 526-537.
- Kelzenberg, M. D., Boettcher, S. W., Petykiewicz, J. A., Turner-Evans, D. B., Putnam, M. C., Warren, E. L., . . . Atwater, H. A. (2010). Enhanced absorption and carrier collection in Si wire arrays for photovoltaic applications. *Nat Mater*, 9(3), 239-244.
- Khan, M. M., Kumar, S., & AlSalhi, M. S. (2013). Synthesis and characteristics of spray deposited CuInS₂ nanocrystals thin films for photovoltaic applications. *Materials Research Bulletin*, 48(10), 4277-4282.
- Kijatkina, O., Krunk, M., Mere, A., Mahrov, B., & Dloczik, L. (2003). CuInS₂ sprayed films on different metal oxide underlayers. *Thin Solid Films*, 431-432 105-109.
- Kirchartz, T., Bisquert, J., Mora-Sero, I., & Garcia-Belmonte, G. (2015). Classification of solar cells according to mechanisms of charge separation and charge collection. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(6), 4007-4014.
- Klaer, J., Bruns, J., Henninger, R., Siemer, K., Klenk, R., Ellmer, K., & Bräunig, D. (1998). Efficient CuInS₂ thin-film solar cells prepared by a sequential process. *Semiconductor Science and Technology*, 13(12), 1456.
- Klenk, R. (2001). Characterisation and modelling of chalcopyrite solar cells. *Thin Solid Films*, 387(1-2), 135-140.
- Klenk, R., Klaer, J., Köble, C., Mainz, R., Merdes, S., Rodriguez-Alvarez, H., . . . Schock, H. W. (2011). Development of CuInS₂-based solar cells and modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6), 1441-1445.
- Klenk, R., Luck, I., Klaer, J., Scheer, R., Dobson, P., Falz, M., . . . Romano-Rodríguez, T. E. (2000). *SULFURCELL: Efficient thin film solar cells based on CuInS₂*. Communication présentée à 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference (p. 1-5).
- Kodigala, S. R. (2010). *Thin Films and Nanostructures, Volume 35 : Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Based Thin Film Solar Cells*. Saint Louis, MO, USA: Academic Press.
- Krunk, M., Mikli, V., Bijakina, O., Rebane, H., Mere, A., Varema, T., & Mellikov, E. (2000). Composition and structure of CuInS₂ films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 361-362(0), 61-64.
- Landolt-Börnstein. (2000). Copper indium sulfide (roquesite, CuInS₂) electronic properties. Dans O. Madelung, U. Rössler & M. Schulz (Édit.), *Ternary Compounds, Organic Semiconductors* (vol. 41E, p. 1-13): Springer Berlin Heidelberg.

- Leskelä, M., & Ritala, M. (2003). Atomic layer deposition chemistry: recent developments and future challenges. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(45), 5548-5554.
- Lewerenz, H. J., Goslowsky, H., Husemann, K. D., & Fiechter, S. (1986). Efficient solar energy conversion with CuInS₂. *Nature*, 321(6071), 687-688.
- Lin, C.-S. (2014). What's about TCO? Tiré de <http://www.materialsnet.com.tw/eng/TCO.html>
- Loferski, J. J. (1956). Theoretical Considerations Governing the Choice of the Optimum Semiconductor for Photovoltaic Solar Energy Conversion. *Journal of Applied Physics*, 27(7), 777-784.
- Majidi, H. (2012). *Extremely Thin Absorber Solar Cells*. (Ph.D., Drexel University, Ann Arbor). Accessible par ProQuest Dissertations & Theses A&I; ProQuest Dissertations & Theses Global.
- Marsillac, S., Zouaghi, M. C., Bernède, J. C., Ben Nasrallah, T., & Belgacem, S. (2003). Evolution of the properties of spray-deposited CuInS₂ thin films with post-annealing treatment. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 76(2), 125-134.
- Merdes, S., Mainz, R., Klaer, J., Meeder, A., Rodriguez-Alvarez, H., Schock, H. W., . . . Klenk, R. (2011). 12.6% efficient CdS/Cu(In,Ga)S₂-based solar cell with an open circuit voltage of 879 mV prepared by a rapid thermal process. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(3), 864-869.
- Möller, J., Fischer, C.-H., Siebentritt, S., Könenkamp, R., & LuxSteiner, M. (1998). *CuInS₂ as an extremely thin absorber in an eta solar cell*. Communication présentée à 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion (p. 6-10).
- Möller, J., Fischer, C. H., Muffler, H. J., Könenkamp, R., Kaiser, I., Kelch, C., & Lux-Steiner, M. C. (2000). A novel deposition technique for compound semiconductors on highly porous substrates: ILGAR. *Thin Solid Films*, 361-362(0), 113-117. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00797-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00797-X)
- Monllor-Satoca, D., & Gómez, R. (2008). Electrochemical Method for Studying the Kinetics of Electron Recombination and Transfer Reactions in Heterogeneous Photocatalysis: The Effect of Fluorination on TiO₂ Nanoporous Layers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(1), 139-147. doi: 10.1021/jp075672r
- Morosanu, C. E. (1990). *Thin films by chemical vapour deposition*: Elsevier Amsterdam etc.
- Murray, C. B., Kagan, C., & Bawendi, M. (2000). Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *Annual Review of Materials Science*, 30(1), 545-610.
- Nanu, M., Reijnen, L., Meester, B., Goossens, A., & Schoonman, J. (2003). CuInS₂-TiO₂ heterojunctions solar cells obtained by atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, 431-432(0), 492-496.
- Nanu, M., Reijnen, L., Meester, B., Schoonman, J., & Goossens, A. (2004). CuInS₂ Thin Films Deposited by ALD. *Chemical Vapor Deposition*, 10(1), 45-49. doi: 10.1002/cvde.200306262

- Nanu, M., Schoonman, J., & Goossens, A. (2004). Inorganic Nanocomposites of n- and p-Type Semiconductors: A New Type of Three-Dimensional Solar Cell. *Advanced Materials*, 16(5), 453-456.
- Nanu, M., Schoonman, J., & Goossens, A. (2005a). Nanocomposite Three-Dimensional Solar Cells Obtained by Chemical Spray Deposition. *Nano Letters*, 5(9), 1716-1719.
- Nanu, M., Schoonman, J., & Goossens, A. (2005b). Solar-Energy Conversion in TiO₂/CuInS₂ Nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, 15(1), 95-100.
- Neisser, A. (2002). *Gallium as an isovalent substitution in CuInS₂ absorber layers for photovoltaic applications*. (Freie Universität Berlin, Germany).
- Nicolau, Y., Dupuy, M., & Brunel, M. (1990). ZnS, CdS, and Zn_{1-x}Cd_xS Thin Films Deposited by the Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Process. *Journal of the Electrochemical Society*, 137(9), 2915-2924.
- Norris, D. J. (1995). *Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in cadmium selenide (CdSe) quantum dots*. (Massachusetts Institute of Technology).
- O'Regan, B. C., & Lenzmann, F. (2004). Charge transport and recombination in a nanoscale interpenetrating network of n-type and p-type semiconductors: transient photocurrent and photovoltage studies of TiO₂/Dye/CuSCN photovoltaic cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(14), 4342-4350.
- O'Regan, B., & Grätzel, M. (1991). A Low-cost, High-efficiency Solar-cell Based on Dye-sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature*, 353 737-740.
- O'Regan, B., & Schwartz, D. T. (1997). Solid state photoelectrochemical cells based on dye sensitization. *AIP Conference Proceedings*, 404 129-136.
- Oh, J., Yuan, H.-C., & Branz, H. M. (2012). An 18.2%-efficient black-silicon solar cell achieved through control of carrier recombination in nanostructures. *Nat Nano*, 7(11), 743-748.
- Ohring, M. (2002). Chapter 10 - Characterization of thin films and surfaces. Dans M. Ohring (Édit.), *Materials Science of Thin Films (Second Edition)* (p. 559-640). San Diego: Academic Press.
- Oku, T., Takeda, A., Nagata, A., Fujimoto, K., Akiyama, T., & Suzuki, A. (2012). *Microstructures and photovoltaic properties of fullerene-based organic-inorganic hybrid solar cells*. Communication présentée à Journal of Physics: Conference Series (vol. 352, p. 012024).
- Okuyama, K. (2002). Aerosol Particles. Tiré de <http://aerosols.wustl.edu/AAARworkshop08/materials/Okuyama/index.htm>
- Opanowicz, A., & Kóscielniak-Mucha, B. (1988). Determination of the electron lifetime in p-CuInS₂ from a photovoltaic study of in/p-CuInS₂ schottky barrier diodes. *physica status solidi (a)*, 105(2), K135-K139. doi: 10.1002/pssa.2211050255
- Patterson, A. L. (1939). The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review*, 56(10), 978-982.
- Perdew, J. P., & Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10), 5048.

- Perednis, D., & Gauckler, L. J. (2005). Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. *Journal of Electroceramics*, 14(2), 103-111.
- Peter, L. M. (2007). Dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(21), 2630-2642. doi: 10.1039/B617073K
- Reijnen, L., Feddes, B., Vredenberg, A. M., Schoonman, J., & Goossens, A. (2004). Rutherford Backscattering Spectroscopy Study of TiO₂/Cu_{1.8}S Nanocomposites Obtained by Atomic Layer Deposition. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(26), 9133-9137.
- Robbins, M., Bachmann, K. J., Lambrecht, V. G., Thiel, F. A., Thomson, J., Vadimsky, R. G., . . . Miller, B. (1978). CuInS₂ Liquid Junction Solar Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 125(5), 831-832.
- Robitaille, P.-M. (2009). Kirchhoff's law of thermal emission: 150 years. *Progr. Phys*, 4 3-13.
- Romney, B. (2015). Une révolution pour le photovoltaïque. *La Recherche*, 495.
- Roncallo, S. (2009). *A study of electrostatically sprayed CuInS₂ and ZnS thin films*. (Cranfield University).
- Roozeboom, F. (2000). *Rapid Thermal and Other Short-time Processing Technologies: Proceedings of the International Symposium*.
- Rost, C., Sieber, I., Siebentritt, S., Lux-Steiner, M. C., & Konenkamp, R. (1999). Spatially distributed p-n heterojunction based on nanoporous TiO₂ and CuSCN. *Applied Physics Letters*, 75(5), 692-694.
- Saeed, T. (1995). *New routes to II-VI materials*.
- Sariciftci, N. S., Smilowitz, L., Heeger, A. J., & Wudl, F. (1992). Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science*, 258(5087), 1474-1476.
- Sarkar, M. (1986). An approximate approach to ZAF factor in electron-probe microanalysis. *physica status solidi (a)*, 97(2), 343-346. doi: 10.1002/pssa.2210970202
- Savadogo, O. (1998). Chemically and electrochemically deposited thin films for solar energy materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 52(3), 361-388.
- Savadogo, O. (2010). Thin-Film Semiconductors Deposited in Nanometric Scales by Electrochemical and Wet Chemical Methods for Photovoltaic Solar Cell Applications. Dans *Photoelectrochemical Materials and Energy Conversion Processes* (p. 277-350): Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Shimadzu. *Measurements of Band Gap in Compound Semiconductors - Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Spectra*. Shimadzu Corporation.
- Shirakata, S., Kannaka, Y., Hasegawa, H., Kariya, T., & Isomura, S. (1999). Properties of Cu (In, Ga) Se₂ Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis. *Jpn. J. Appl. Phys*, 38 4997-5002.
- Siemer, K., Klaer, J., Luck, I., Bruns, J., Klenk, R., & Bräunig, D. (2001). Efficient CuInS₂ solar cells from a rapid thermal process (RTP). *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 67(1), 159-166.

- Solanki, C. S. (2011). *Solar photovoltaics: fundamentals, technologies and applications*: PHI Learning Pvt. Ltd.
- SPIN (Réalisateur). (2015-02-02). Spectrophotométrie UV-VIS. [Ressources de formation] Tiré de <http://www.emse.fr/fr/transfert/spin/formation/ressources/uvvis.html>
<http://www.emse.fr/fr/transfert/spin/formation/ressources/sam96/fichierspdf/uv-vis2.pdf>
- Stenzel, O. (2005). *The physics of thin film optical spectra: an introduction* (vol. 44): Springer.
- Tauc, J., & Abeles, F. (1972). *Optical properties of solids* (vol. 372): North-Holland, Amsterdam.
- Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A. (1966). Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *physica status solidi (b)*, 15(2), 627-637. doi: 10.1002/pssb.19660150224
- Technology Backgrounder. (2006). Atomic Layer Deposition. Tiré de www.icknowledge.com/misc_technology/Atomic%20Layer%20Deposition%20Briefing.pdf
- Tennakone, K., Kumara, G. R. R. A., Kumarasinghe, A. R., Wijayantha, K. G. U., & Sirimanne, P. M. (1995). A Dye-sensitized Nanoporous Solid-state Photovoltaic Cell. *Semiconductor Science and Technology*, 10(12), 1689–1693.
- Thein, M. M. (2006). *Atomic Layer Deposition (ALD)*. Penn State University.
- Tiginyanu, I., Langa, S., Foell, H., & Ursachi, V. (2009). Electrochemical Cells and Potentiostats. Dans *Porous III-V Semiconductors*.
- Van Delft, J. A., Garcia-Alonso, D., & Kessels, W. M. M. (2012). Atomic layer deposition for photovoltaics: applications and prospects for solar cell manufacturing. *Semiconductor Science and Technology*, 27(7), 074002.
- Van Zeghbroeck, B. (2011). Principles of electronic devices. *University of Colorado*.
- Wadia, C., Alivisatos, A. P., & Kammen, D. M. (2009). Materials Availability Expands the Opportunity for Large-Scale Photovoltaics Deployment. *Environmental Science & Technology*, 43(6), 2072-2077. doi: 10.1021/es8019534
- Warrier, A. R., Deepa, K., Sebastian, T., Kartha, C. S., & Vijayakumar, K. (2010). Non-destructive evaluation of carrier transport properties in CuInS₂ and CuInSe₂ thin films using photothermal deflection technique. *Thin Solid Films*, 518(7), 1767-1773.
- Wei, S.-H., Zhang, S. B., & Zunger, A. (1999). Band structure and stability of zinc-blende-based semiconductor polytypes. *Physical Review B*, 59(4), R2478-R2481.
- Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F., & Heeger, A. J. (1995). Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*, 270(5243), 1789-1791.
- Zhang, Q., & Cao, G. (2011). Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Today*, 6 91-109.

ANNEXES

ARTICLE 1: ELABORATION AND CHARACTERIZATION OF CuInS_2 THIN FILMS GROWN BY TRANSDUCER-BASED ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS FOR PV SOLAR CELLS APPLICATIONS

Eric Nguwuo Petuenju and Oumarou Savadogo*

Laboratory of New Materials for Energy and Electrochemistry systems (LaNoMat),

Metallurgical Program, Ecole Polytechnique of Montreal

2900, boul. Édouard-Montpetit

Campus de l'Université de Montréal

2500, chemin de Polytechnique

Montréal (Québec), H3T 1J4

E-mail(s): eric.nguwuo-petuenju@polymtl.ca; oumarou.savadogo@polymtl.ca

ABSTRACT

The elaboration of CuInS_2 thin films using for the first time transducer-based ultrasonic spray pyrolysis, with respectively water and methanol was achieved for the first time. The various experimental conditions of the film deposition were determined. Precursor solutions were prepared with copper dichloride dihydrate $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, indium (III) chloride tetrahydrate $[\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ and thiourea $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]$ at different ratios. In_2S_3 clusters (μdots) were obtained from an aqueous solution with precursors ratio $\text{Cu}:\text{In}:\text{S} = 1.3:1:3.9, 1.4:1:3.9, 1.5:1:3.9$. CuInS_2 thin films were obtained from a solution of methanol with precursors ratio $\text{Cu}:\text{In}:\text{S} = 1:1:4$. The In concentration was $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. The crystalline structure and their morphology was characterised by SEM and their chemical composition by EDAX, The bandgap of CuInS_2 , equals to 1.40 eV, was determined by spectrophotometry.

Keywords: ultrasonic spray pyrolysis, thin films, copper indium disulphide, extremely thin absorbers (ETA), micro-dots, solar cell

INTRODUCTION

Chalcogenide photovoltaic materials are highly relevant candidates for the future of the thin film solar cells technology due to their specific advantages: 1) Their synthesis process can be done at low temperature; 2) they exhibit high tolerance to defects and impurities and; 3) they are more environmentally friendly than other thin films cells.

The other aspects related to the advantages of this type of materials like CuInS₂ (CIS) which is a ternary compounds I-III-VI₂ semiconductor with a chalcopyrite structure presents a big interest as an absorber layer for photovoltaic solar cell technology applications are [1]: i) it's high chemical and thermal stability, ii) the value of its optical gap between 1.45 – 1.53 eV, which is close to the optimal theoretical value for the conversion of solar energy (1.5 eV), ii) it exhibits a direct band structure with a high absorption coefficient $\alpha = 5 \times 10^2 - 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ with allowed direct electronic transitions.

The heterojunctions of this material with n-type TiO₂ gave very good results in the 3D solar cells technology [2] with a surface active efficiency in the order of 12.5% [3]. But there is a big challenge in the realisation of a nanoscale interpenetrating Network of n-type and p-type Semiconductors by the “deposition of the p-type material inside the n-type nanoporous matrix” [4]. The realisation of that network is an important aspect in the research on ETA (extremely thin absorber) for the application in the technology of 3D solar cells.

The deposition of p-type CuInS₂ inside n-type TiO₂ pores has been realised using Atomic Layer Chemical Vapor Deposition (ALCVD) [5] and Ion Layer Gas Reaction (ILGAR) [6] without clogging the pores. However, there is a technique that doesn't need vacuum like ALCVD or sulfurization like ILGAR. That technique has the same principle like them but is more environmentally friendly, and can be used in an open air, is low-cost and easy to use. That technique is the transducer-based ultrasonic spray pyrolysis method [7, 8].

Among the low-cost methods used to grow chalcogenide thin films, chemical “spray pyrolysis technique is one of the best-investigated non-vacuum deposition processes” [9]. It is very effective for the preparation of a wide array of materials and has the advantage of being highly scalable and continuous [10]. There are three types of spray pyrolysis: air blasting, ultrasonic and electric field assisted SP [11]. They are based on the use of different types of nebulizers: pneumatic, ultrasonic and electrostatic respectively. Ultrasonic nebulizer has been favored by its outstanding energy

efficiency in aerosol generation, affordability and the inherent low velocity of the initially formed aerosol [10]. There are two types of ultrasonic spray pyrolysis: impact nozzle and actuator. The deposition of thin films, like CuInS_2 , by impact nozzle-based ultrasonic spray pyrolysis (INUSP) has already been reported elsewhere [12] as well as the growth of thin films, like In_2S_3 , by actuator-based ultrasonic spray pyrolysis (AUSP) [7, 13]. These techniques are differentiated by the droplets sizes, the droplets distribution and droplet delivery. The droplets sizes, generated by INUSP technique, are in the range of 10 to 1000 μm with a medium distribution and a medium to high delivery, while those generated by the AUSP technique are in the range of 1 to 10 μm with a narrow distribution and a medium delivery [10]. It has been shown that the droplet size [14] as well as the solvent [15, 16] have a big impact on the quality of the film grown by spray pyrolysis.

In the present work, chalcogenide films have been deposited by ultrasonic spray pyrolysis. The obtained thin films have been characterized. The influence of the nature of the solvent on the nature of the grown films has been investigated.

EXPERIMENTAL ASPECT

The experiments were achieved on a custom-made transducer-based ultrasonic spray pyrolysis (TUSP) system (figure 1). The experimental setup consists of a container in which is introduced the solution containing the precursors. This chamber is placed above an ultrasonic transducer from piezoelectric system (TDK nebulizer unit NB-80E-01) which transforms the solution into mist that will be transported through a Teflon pipe by a carrier gas, the nitrogen, to the substrate in a floating movement. The substrate is placed on a heater within the so-called spray chamber. The precursors solution consists of copper dichloride dihydrate [$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], indium (III) chloride tetrahydrate [$\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] and thiourea [$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$] dissolved and mixed in different solvents such as water and methanol. For the aqueous solution the precursors ratio concentrations was $\text{Cu}:\text{In}:\text{S} = 1.2:1:3.6$, $1.3:1:3.9$, $1.4:1:3.9$, $1.5:1:3.9$. For the methanol solution, the precursor ratio was $\text{Cu}:\text{In}:\text{S} = 1:1:4$. The In concentration was $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, the carrier gas flow was 7 ml/sec. The distance nozzle-substrate takes different values such as 30, 50, 70 and 90 mm. The heater temperature was 340°C so that the substrate has a temperature of $300^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$.

The precursor's solution is sprayed for three minutes (sample CIS1) and seven minutes (sample CIS2) at room temperature to wet the surface prior to the deposition process. That allows the growth process to take place because it facilitates the adherence of the elements at the surface so that the growth can start. Then the substrate heating starts and it takes to the heater about seven to eight minutes to reach 340° C. At this temperature, we pursue the spraying for 20 more minutes and we succeeded in growing thin films. The total deposition time was around 30 minutes.

The substrate were cleaned by immersion in ultrasonic acetone bath for 15 min, then in ultrasonic deionised water bath for 15 min also and, after, dried with air.

The structural and chemical characterizations were done using a Philips X'PERT X-ray diffract meter for structural analysis; on a scanning electron microscope equipped with Energy-dispersive X-ray spectrometer, the JEOL JSM840, for the chemical and morphological analysis. The optical analysis was pursued with a spectrophotometer, the Varian Cary 6000i model. The spectrophotometer scans all light wavelengths in the range from 200 to 1000 nm, compares the incident intensity with the transmitted intensity through the sample. Then the spectrophotometer displays the results in a plot of absorbance versus wavelength which is called the absorption spectrum.

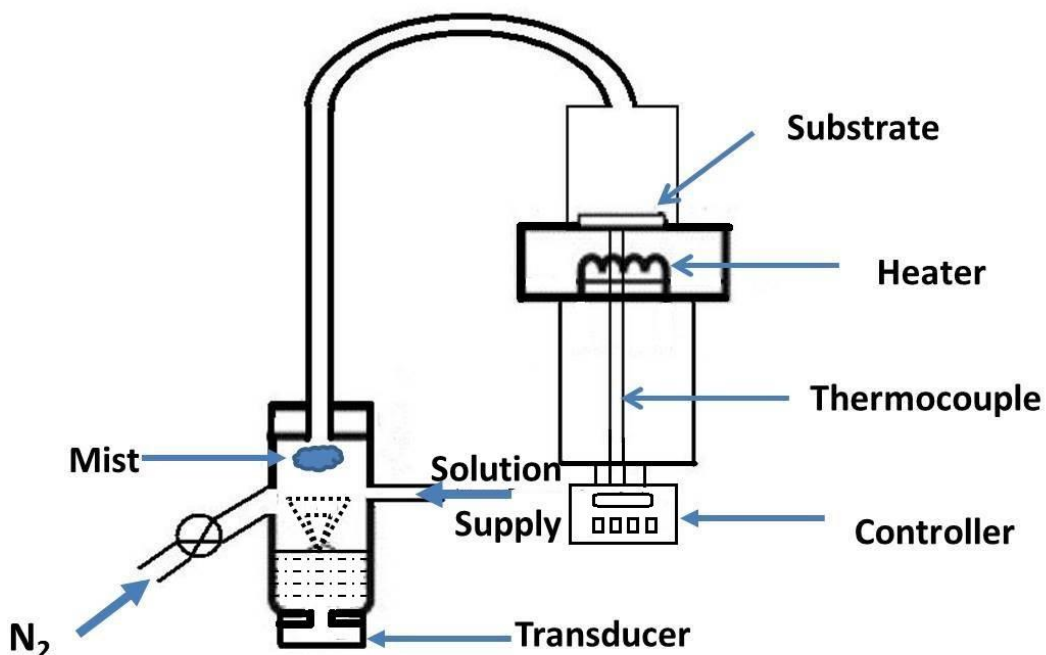


Fig. 1. Scheme of the experimental setup for TUSP

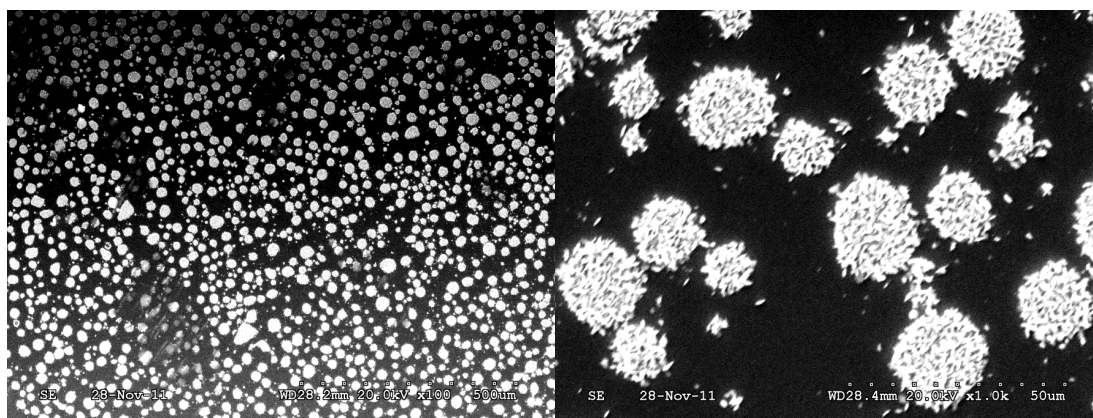
Results and discussion:

Based on various deposition conditions, the experimental results have shown that when the aqueous (only water) precursor solution contains a Cu/In ratio equal or lower than 1.2, there is no film growth. For an S/Cu ratio upper than 3, there is also no film growth. The growth of films start with precursor solution containing a ratio Cu:In:S = 1.2:1:3.6. It is illustrated by an immediate response during the simultaneous mixing of three precursor solutions (rapid formation of a white solution). That response indicates that the concentration ratios are appropriate for obtaining a thin layer.

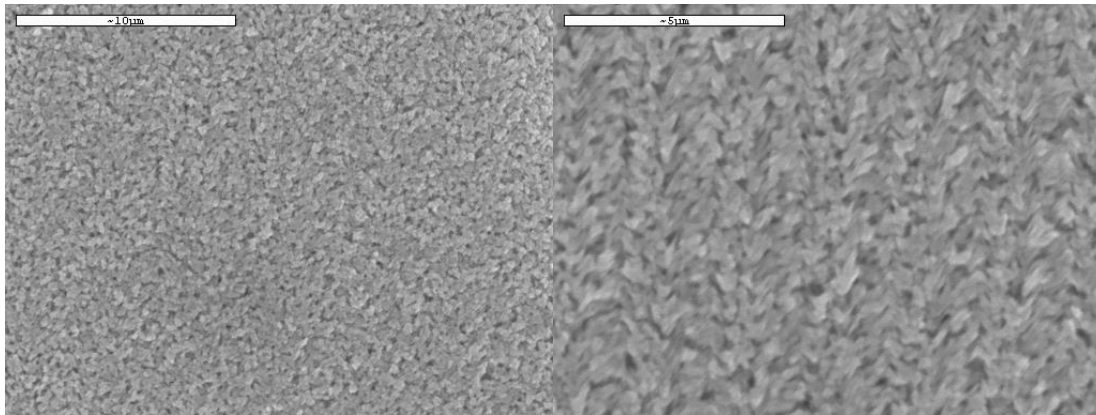
In the case of the alcoholic precursor solution, for $Cu/In = 1$ and $S/Cu < 4$, there is an immediate and irreversible reaction between Cu and S that lead to a solution saturated with Cu_xS_y precipitate. Due to the resulting density, supply of container in solution becomes difficult as well the precursor solution transformation in mist becomes impossible. For the $S/Cu \geq 4$, there is also a formation of with Cu_xS_y precipitate. But in this case, the reaction is reversible by stirring the solution for less than 1 minute. After then, the solution remains stable and can be stored for several days. The precursors ratio, in the following of the work, was Cu:In:S = 1:1:4.

The gas flow was chosen equal to 7 ml/sec because it allows an aerosol with a buoyant aspect. Keeping the gas flow equals to 7 ml/sec, for a distance nozzle-substrate $d \leq 50$ mm and $d \geq 90$ mm, there is no film growth. The reason is: for $d \leq 50$ mm, the spray jet is strong enough to expel precursor from the surface. In the case of $d \geq 90$ mm, the gravity of the drops is overcome by thermophoretic forces so that the reaction between precursors occurs before the substrate's surface and the resulting powder is vented from the surface. The film growth occurs for $60 \text{ mm} \leq d \leq 80$ mm. In this work, the nozzle-substrate distance was chosen $d = 70$ mm.

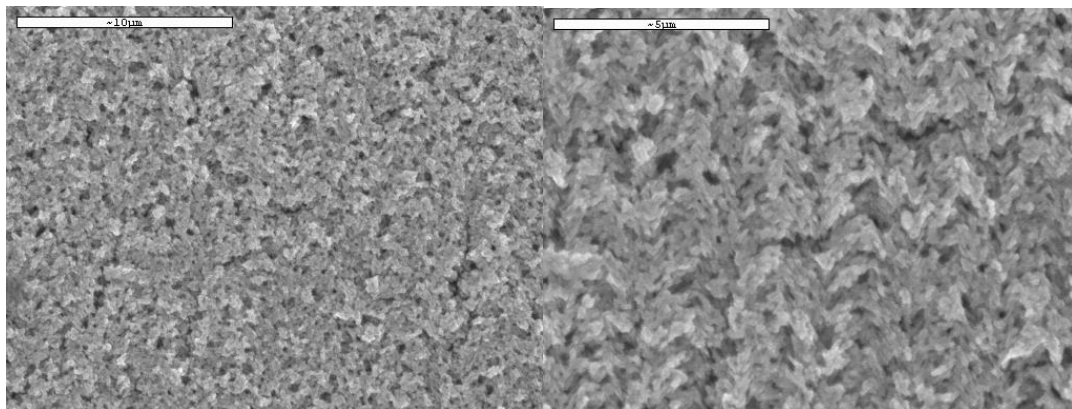
Fig.2 shows the SEM images of the deposited films with water (Fig.2a) solvent and methanol (Fig.2b and 2.c), respectively. Their morphology depends on the solvent used for the deposition of the obtained thin films. As seen in the figure 2.a, the deposit from the aqueous precursor solution are clusters (μ -dot), with an average diameter of few micrometers (3 to 20 μm) while the deposit from the alcoholic (methanol) precursor solution is a non-porous thin film (figure 2.b (with 3 minutes of wetting the substrate surface CIS1), 2.c (with 7 minutes of wetting the substrate surface CIS2)). The sample CIS1 exhibits a good homogeneous morphology while sample CIS2 presents some cracks or pinholes at her surface. This is a clear indication that the uniformity of the film is related to the surface relative humidity conditions; and consequently it is related to the surface tension which impacts the droplets diameter as we are showing below.



a)



b)



c)

Fig. 2. SEM pictures of obtained samples: a) from aqueous precursor solution, b) with methanol as solvent with 3 minutes of wetting the substrate surface (CIS1), c) with methanol as solvent with 7 minutes of wetting the substrate surface (CIS2).

In the spray pyrolysis process, it is desired that the most droplets strike the substrate and spread [11]. The droplets size and the spreading behavior of the droplets on the surface are determined by the surface tension of the solvent. Accordingly, using the Lang's correlation between droplets diameter and the surface tension and solvent density at a constant fraction of the capillary wavelength in the exiting frequency, we can estimate the value of each parameter on this diameter with following equation [11] [17, 18]:

$$D = 0.34 \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (1),$$

where D (m) is the droplets size, 0.34 is the empirically found constant fraction, σ (N/m) - the surface tension of the solvent ρ (kg/m³) - the density of the solvent and f (Hz) is the excitation frequency.

Table 1 shows that the surface tension of water (71.97×10^{-3} N/m) is more than 3 times superior to the surface tension of methanol (22.5×10^{-3} N/m). Also the density of water (1 ton/m^3) is superior to the density of methanol (791 kg/m^3).

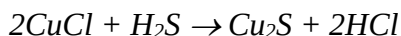
The calculated droplets sizes, using equation (1) at a temperature of 25°C, are listed in table 1. For the same experimental conditions, the droplet diameter of deposits done with water solvent is higher than those obtained with methanol.

Table 1. Overview of solvents parameters for ultrasonic spray pyrolysis at 25°C.

Solvent	σ [N/m]	ρ [kg/m ³]	f [Hz]	D [m]
Water	71.97×10^{-3}	1×10^3	2.35×10^6	2.34×10^{-6}
			2.6×10^6	2.19×10^{-6}
Methanol	22.5×10^{-3}	0.791×10^3	2.35×10^6	1.72×10^{-6}
			2.6×10^6	1.6×10^{-6}

If we consider that the substrate has a temperature of 300°C during the experiments, methanol may evaporate faster than water and considering the surface tension, it seems that the water droplets spend more time on the surface those of methanol which might spread and evaporate rapidly. Due to the volatility of methanol, before the droplets reach the substrate, the concentrations of precursors in the solvent increase as the quantity of methanol decreases. Then the final reaction between precursors occurs at the surface, facilitating agglomeration and the growth of a thin film. With water, the reaction occurs in the solvent at the substrate's surface and lead to a deposition of isolated clusters (figure 2.a), after the evaporation of water. Then, the difference in the obtained materials is linked to the nature of the solvents and the incidence of the transducer. Methanol acts like an inhibitor and reduces the kinetic of the reaction between copper and sulfur. With the aqueous

solvent, the vibrations of the piezoelectric in the transducer stimulate that reaction. There is a presence of a dense precipitate of Cu_xS_y at the surface of the transducer after the experiments. It seems that copper reacts with sulphur to form a Cu_2S precipitate at the transducer surface according to the reaction:



This indicates that there is less copper and sulfur in the droplets which form the mist from the aqueous precursors solution.

The characterization of the CIS1 (thin films prepared prior to 3 minutes of wetting the substrate surface) and CIS2 (thin films prepared prior to 7 minutes of wetting the substrate surface) samples, obtained from the aqueous precursors solutions, shows similar results. The characterization of the CIS1 and CIS2 samples, obtained from the alcoholic precursors solutions, shows some differences. Therefore CIS1 and CIS2 will be related only to samples prepared from alcoholic precursor solution.

Fig. 3 shows the XRD diffraction patterns of the grown films from aqueous precursors solution for the samples prepared with precursors ratio of C:In:S equals to 1.2:1:3.6. Some XRD patterns are observed. It has been shown experimentally that if the S/Cu is higher than 3 no significant XRD peak of CuInS related compounds are detected. This is an indication that the deposit of thin film clusters begins when the ratio of precursors equals $\text{Cu:In:S} = 1.2:1:3.6$. As the copper and sulfur amount are increased to maintain a ratio $\text{S/Cu} = 3$, the XRD pattern peaks became more intensive. The highest peak intensity is reached with a Cu:In:S ratio of 1.4:1:3.9. Then, as the amount of copper increases in the solution, its peak intensity decreases. From XRD characterization, it seems that thin films are obtained with the following conditions: $\text{Cu/In} \geq 1.2$; $\text{S/Cu} \leq 3$ and $\text{S/In} \geq 3$. The growth of a layer begins when the concentration ratio of Cu: In: S equals to 1.2: 1: 3.6. The X-ray diffraction patterns of Fig.3 indicates the presence of a crystalline layer having diffraction peaks at $2\theta = 27.29^\circ$ and 32.97° . Keeping the concentration ratio $\text{S/In} = 1:3.9$ and varying the ratio of Cu/In from 1.3 to 1.5, there is the presence of two peaks at $2\theta = 17.2^\circ$ and at $2\theta = 23.5^\circ$. These peaks do not appear when $\text{Cu/In} = 1.5$ and are sharp for $\text{Cu/In} = 1.4$. The thin films obtained with a concentration ratio of Cu: In: S equals 1.4:1:3.9 are those which exhibit the best distinct diffraction peaks that have more marked intensities. Comparing the positions of these peaks with the XRD

database suggests that this thin layer is either indium sulfide (In_2S_3) - referring to JCPDS No. 25-0390 and more specifically the $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (JCPDS no. 65-0459) or a ternary compound I-III-VI₂ consisting of copper-indium-sulfur (CIS). The various CIS that could match are CuInS_2 , CuIn_5S_8 and $\text{CuIn}_{11}\text{S}_{17}$. However only the CuInS_2 has a diffraction peak around $2\theta = 17.5^\circ$ (JCPDS no. 27-0159). In this case, if one refers to the literature [19-21], one might assume that the deposited thin layer consists of CuInS_2 with chalcopyrite structure, CuInS_2 with a structure similar to that of the CuAu and minor phases of CuIn_5S_8 from excess indium probably caused by the segregation of $\text{Cu}_x\text{S}_{1-x}$ phases during the deposition process. Thereby increasing the concentration of copper and sulfur in the precursor solution results in the decrease of the intensity of the diffraction peaks CuInS_2 . This leads to the increase of CuIn_5S_8 or $\text{CuIn}_{11}\text{S}_{17}$ phases, and is a probable indication of the increase of the $\text{Cu}_x\text{S}_{1-x}$ phases in the sample. This may be justified by the number of other existing peaks. The peaks located at $2\theta = (21.2^\circ, 30.5^\circ, 35.5^\circ)$ referred to ITO. It may be concluded that no CuInS_2 sample was produced using water solvent.

Fig.4 shows the Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDAX) spectra of the deposited sample. Indium and sulphur are detected in the samples obtained from an aqueous precursors solution. No copper was detected in the thin films whatever the precursor ratios contains copper. It looks like all the copper reacted with sulphur to form that white precipitate that stayed at the surface of the transducer. These spectra confirm that the obtained thin films are In_2S_3 .

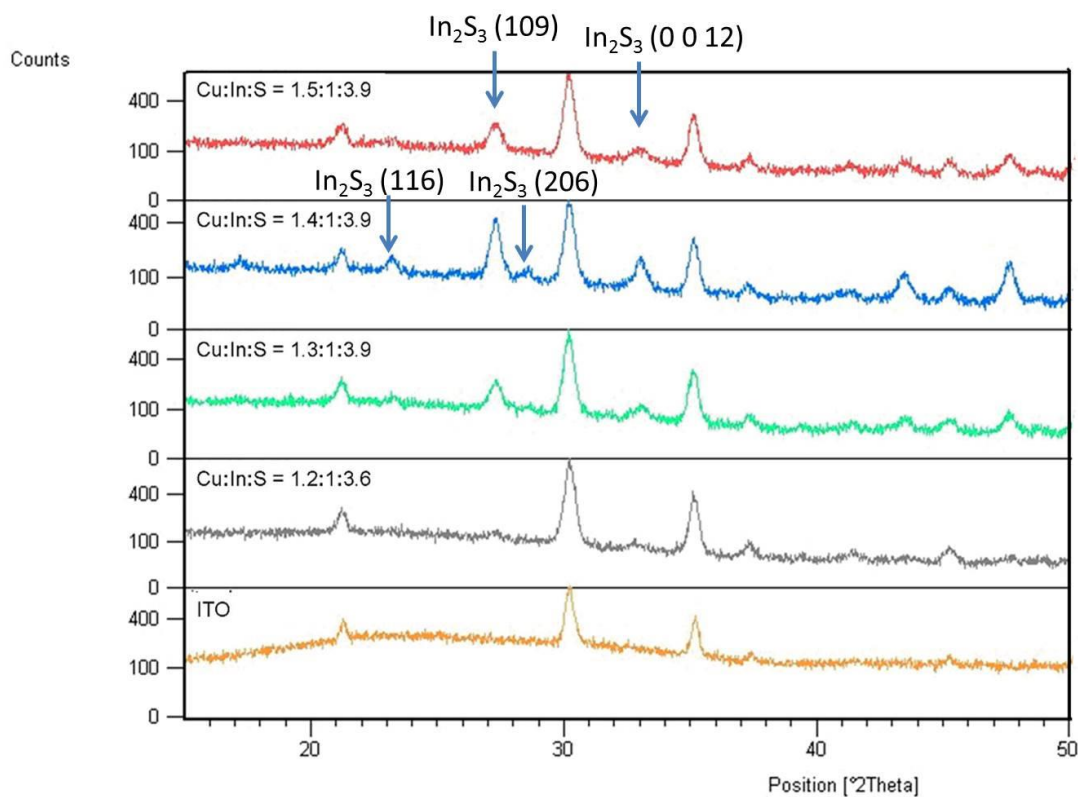


Fig. 3. XRD spectra of ITO substrate and films deposited from aqueous precursors solution with different precursors' ratio of copper, indium and sulphur.

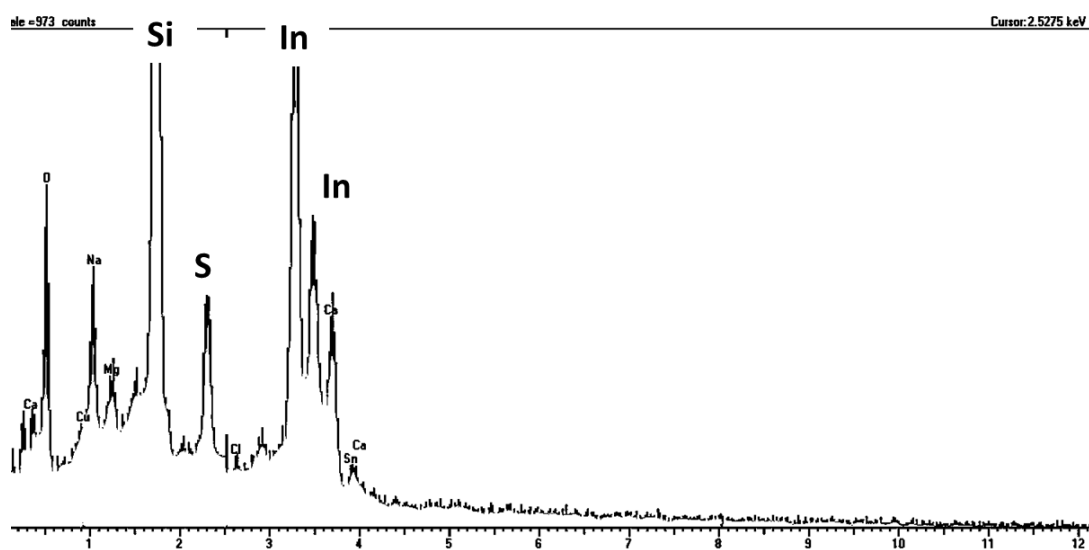


Figure 4. EDAX spectra of obtained samples from an aqueous precursors solution.

The particle sizes were determined by Scherrer equation ($D = K\lambda/(\beta \cos \theta)$) [22], where D is the crystallites size, K is a dimensionless shape factor, λ is the X-ray wavelength, θ is the Bragg angle and β is the line broadening at half the maximum intensity (FWHM), in radians. The average crystallites size is of the order of 220 Å.

Fig. 5 shows the XRD spectra, in figure 5, show that the obtained films from alcoholic precursors solution (CIS1 and CIS2) are CuInS_2 grown with a preferred orientation of (112). The average crystallites size is found to be of the order of 110 Å. The average thickness, determined with the Keyence 3D Laser Scanning Microscope, was 600 ± 15 nm.

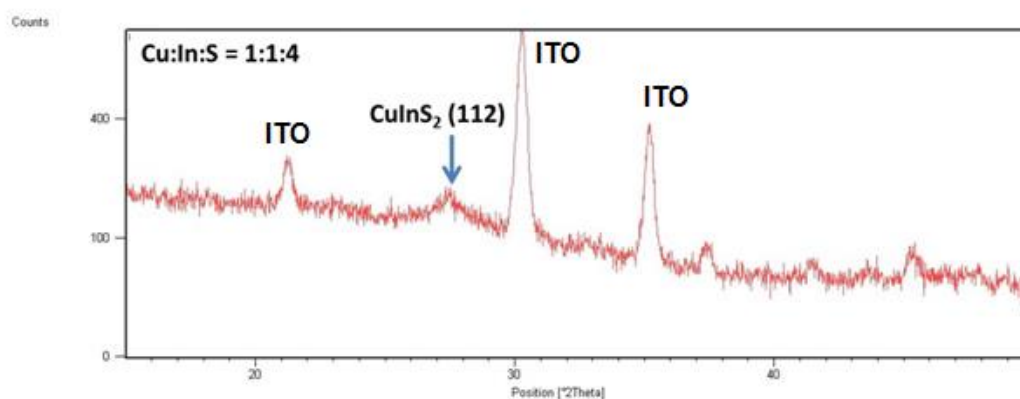
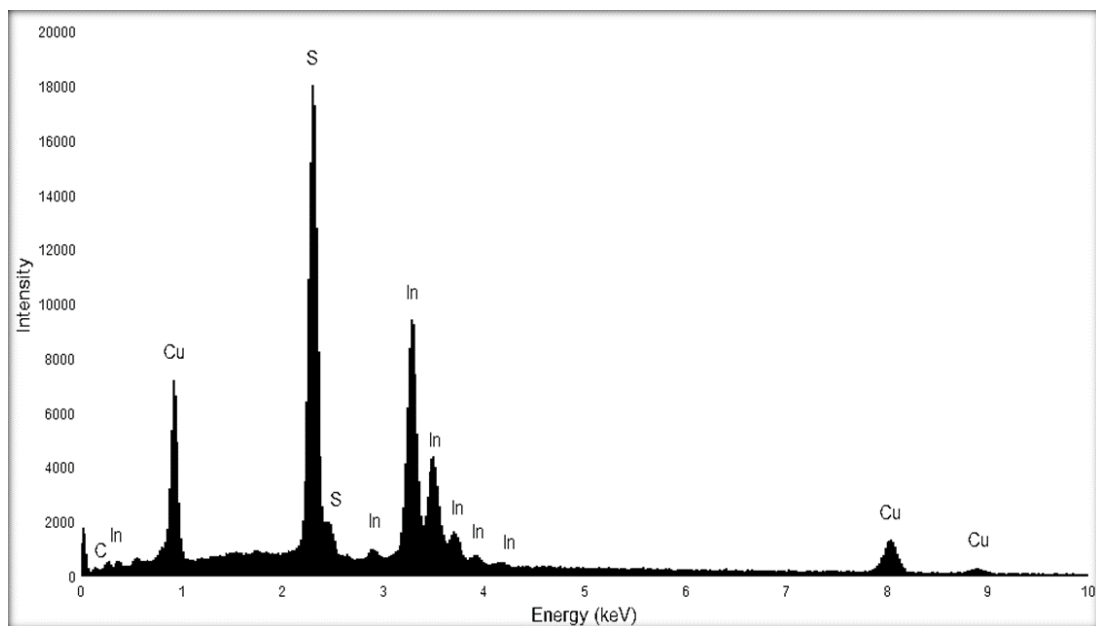
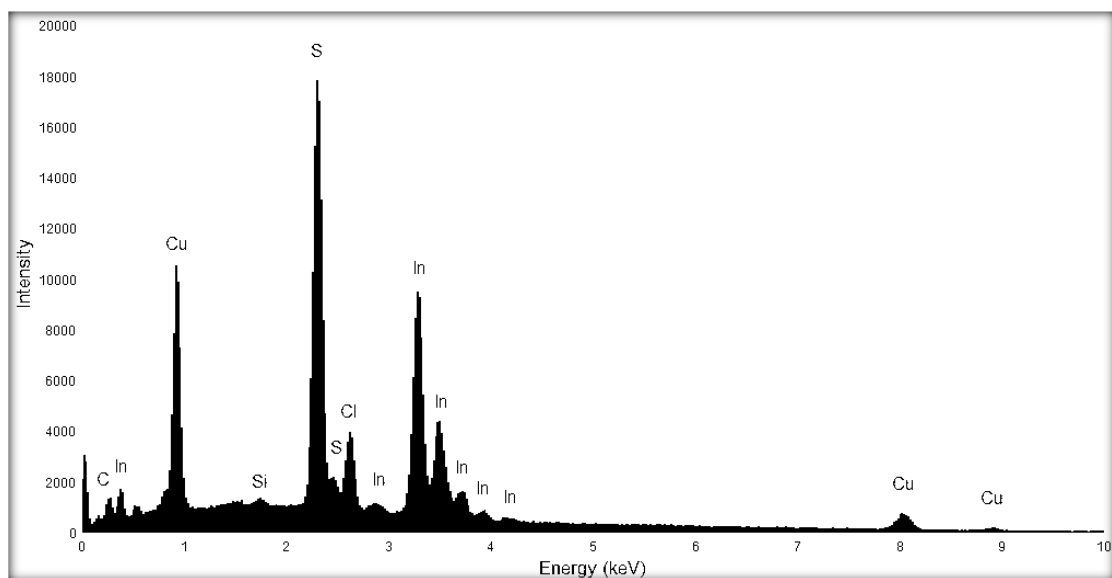


Fig. 5. XRD spectrum of obtained samples from alcoholic precursors solution.

The nature of the obtained film, determined by XRD, is confirmed to be a CuInS_2 by the Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDAX). Figs. 6a and 6b show the EDAX spectra of the sample which indicate the presence of indium, sulfur and copper in the films prepared from alcoholic precursor's solution. However, the chlorine is detected on CIS2 samples, as seen in figure 6.b. we assumed that wetting the surface substrate during 7 minutes gives may promote the presence of this specie, which comes from the precursor, at the surface of the substrate.



a)



b)

Figure 6. EDX spectrum of obtained samples with methanol as solvent; a) CIS1 for CuInS_2 prepared with 3 minutes of wetting the substrate surface, and: b) CIS2 for CuInS_2 with 7 minutes of wetting the substrate surface.

The chemical composition of the sample obtained from EDAX semiquantitative analysis is shown in table 1. It shows that the duration of the wetting process allows the bonding of more copper and sulphur elements at the surface.

Table.1 Semiquantitative comparison of the elements copper, indium and sulfur present in obtained thin layers.

Cu:In:S precursor ratio	Sample	S	In	Cu	Cu : In : S
1:1:4	CIS1	53	30.3	16.7	1 : 1.8 : 3.2
	CIS2	48.24	28.64	23.12	1 : 1.2 : 2

To determine the conducting type of obtained films, using a potentiometer, we studied their electrical behaviour under dark and under illumination. The conductivity type of the films was determined by photocurrent characterization. Princeton Applied Research potentiostat was used for photocurrent measurements. The characterization was carried out in a custom built photo electrochemical cell with a Platinum mesh, Ag/AgCl reference electrode, and the CuInS₂ sample as the counter, reference, and working electrode, respectively. The electrolyte was an aqueous solution of 1 M NaOH. The illumination of the semiconductor electrolyte interface was realised using a xenon lamp through the electrolyte with an incident light of 100 mW/cm². The lamp switch was manually controlled to chop the light in certain time intervals. The electrical response of the samples is shown in the picture 7. From there, we can determine that for each chopped light, the difference (V_{ph}) of the value of the potential between illumination and the darkness is approximately -12.5 mV. The values of the potential in the dark are more positive those under illumination. This is an agreement with the conclusion that CuInS₂ films obtained in this work are p-type semiconductors.

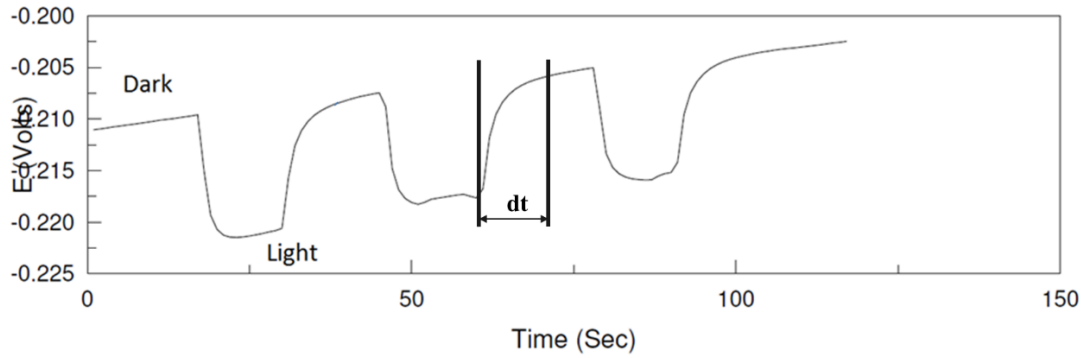


Figure 7. Effect of the chopped illumination with 100mW/cm² Xenon lamp on the response of the interface of 1M NaOH/CuInS₂ of the voltage vs time.

For a p-type semiconductor electrode, the photopotential obtained under illumination, is related to a shift in the Fermi level of the nanoporous film substrate [23]. This photopotential is the absolute value of the difference between the potential in the illumination and those under dark. In this case, the free holes contribute in the relative value of this response. In an ideal case, the relation between the photopotential and the concentrations of charge carriers can be expressed as [23-25]:

$$V_{ph} = E_{oc}^{dark} - E_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(1 + \frac{p_{v,ph}}{p_{v,dark}}\right) \quad (2),$$

Where where $p_{v,ph}$ and $p_{v,dark}$ are the valence band hole concentrations upon illumination and in the dark. The value of $p_{v,ph}$ will be given by

$$p_{v,ph} = p_{v,dark} \left(e^{\frac{qV_{ph}}{kT}} - 1 \right) = 0.62p_{v,dark} \quad (3),$$

Thus upon illumination, we have an increase of the concentration of charge carriers, i.e. holes, of the order of 62% with a voltage decay time (dt) of approximately 10 s. However the relation (3) does not include recombination phenomena hence it is mandatory to develop an equation (in development) which involves a constant reaction that takes into account the recombination process.

The figure 8 shows a significant increase of the current upon illumination compared to the dark current. This confirms the p-type nature of the obtained CuInS₂ films.

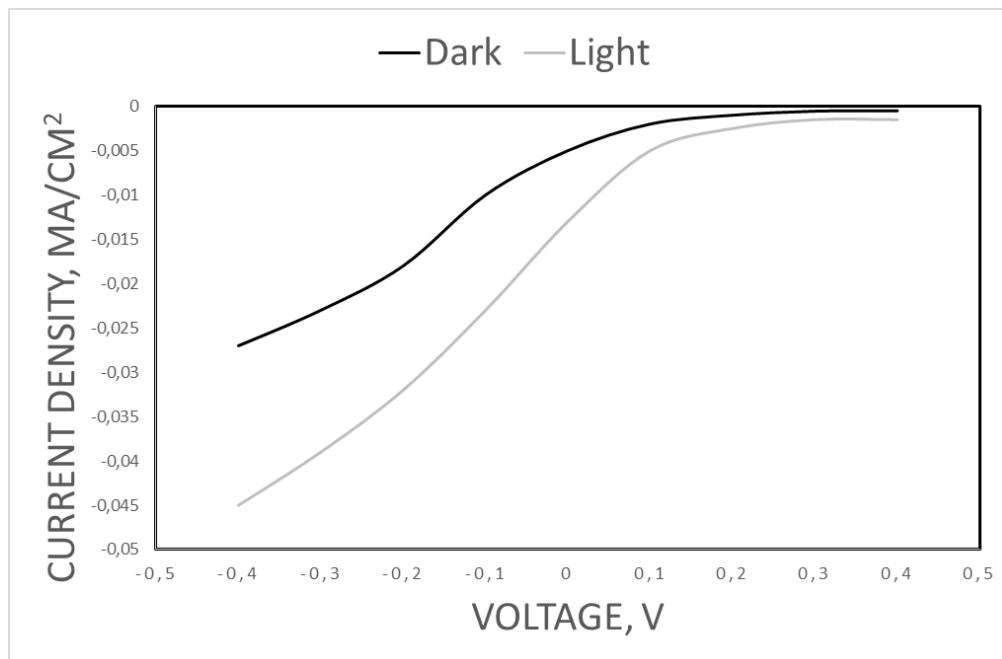


Figure 8. Current-voltage characterization under dark and illumination of the 1 M NaOH/p-CuInS₂ based photoelectrochemical cell (PEC)

The absorption spectra e.g the variation of the absorbance with the monochromatic wave long are illustrated on figure 9 for both CIS1 (CuInS₂ prepared with 3 minutes of wetting the substrate surface) and CIS2 (CuInS₂ with 7 minutes of wetting the substrate surface). The absorbance of the CIS1 sample is lower than those of the CIS2 sample. Referring to the Beer-Lambert law [26] where the absorbance is related to the thickness by the relation:

$$A = \epsilon t C \quad (4),$$

Where A is the absorbance, ϵ ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) - the molar extinction coefficient, t the thickness (cm) and C ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) is the molarity.

Then, the difference in the absorbance spectra might be related to the sample thickness i.e CIS1 is thinner than CIS2. The two spectra exhibit the same cut-off at the wave long (λ_c) of 890 nm. Using the classical relation:

$$\lambda(\text{nm}) = \frac{1.24}{h\nu(\text{eV})} \quad (5),$$

where λ is the wavelength and $h\nu$ the incident photon energy, we can determine that the obtained material is a semiconductor with a band-gap value for both samples equals to 1.40 eV, according to Tauc plot method [27-30]. Figure 10 was obtained using Tauc relation for direct band gap transition for direct band gap transition:

$$(\alpha h\nu)^2 = K(h\nu - E_G) \quad (6),$$

Where α is the absorption coefficient, K – a constant and E_G (eV) is the band gap energy. The absorption coefficient is related to the absorbance by the relation

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \quad (7),$$

where A is the absorbance and t – the thickness of the film [31]. Then we can plot a $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ curve and, by drawing a line tangent to the point of inflection on the curve, we can determine the optical or Tauc band-gap as the $h\nu$ value at the point of intersection of the tangent line and the horizontal axis.

This value is in the range (1.45-1.53 eV) obtained elsewhere for CuInS_2 samples [32]. The slight difference of 0.05 eV obtained here in comparison those of the literature might be due to the presence of intermediate states in the material. It also denotes two absorption peaks at positions ± 2.8 and 3.9 ± 0.1 eV, which might be associated with sub-bands $B^{\text{III}}\text{-}X^{\text{VI}}$ and X^{VI} and thus corroborate the description of the electronic structure CIS made by Jaffe and Zunger [32].

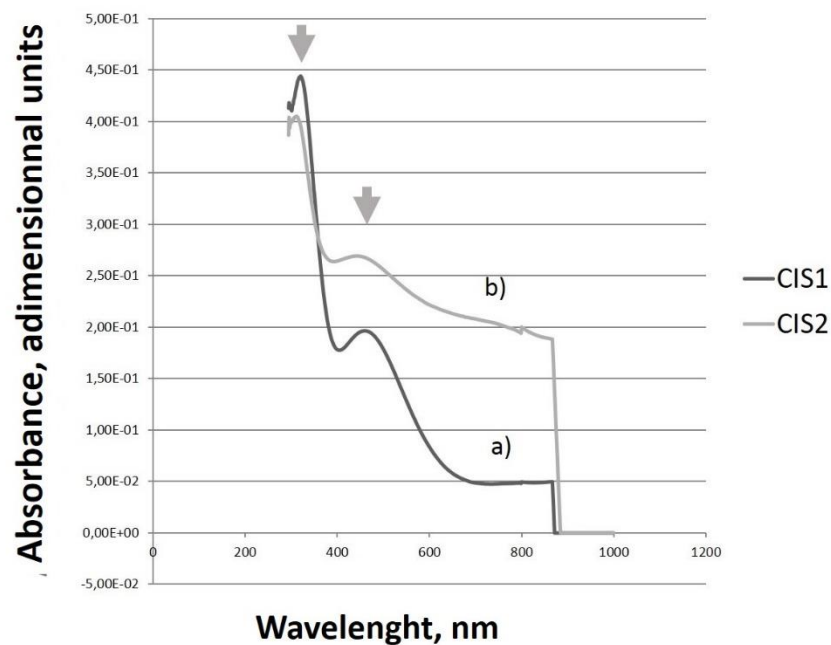


Fig. 9. Absorbance spectra of CuInS₂ samples: a) CIS1 for CuInS₂ prepared with 3 minutes of wetting the substrate surface, and: b) CIS2 for CuInS₂ with 7 minutes of wetting the substrate surface.

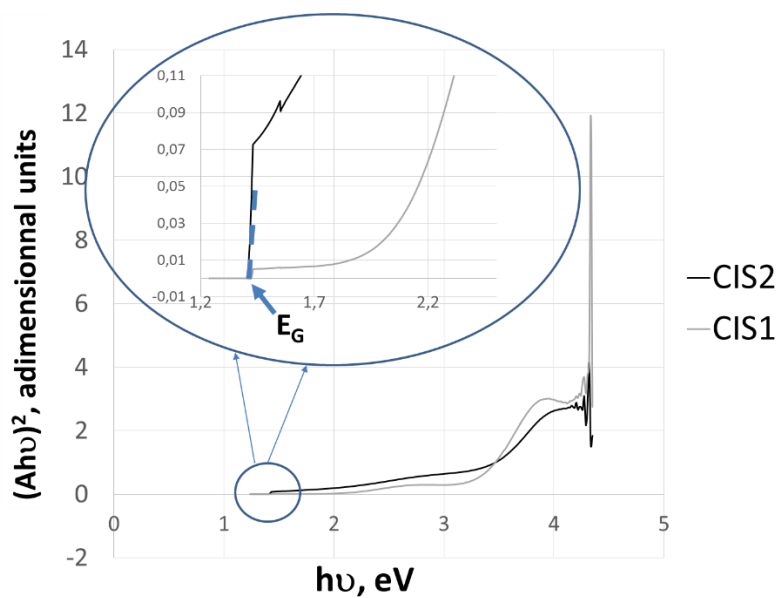


Figure 10. Tauc plot of CuInS₂ samples: a) CIS1 for CuInS₂ prepared with 3 minutes of wetting the substrate surface, and: b) CIS2 for CuInS₂ with 7 minutes of wetting the substrate surface.

The density of holes in the valence band is determined by the product of the density of states, N_v , and their occupation probability [25], so that

$$p = N_v \exp\left(\frac{E_V - E_F}{k_B T}\right) \quad (8),$$

In the dark, the Fermi level is equal to the redox Fermi level, $E_{F,redox}$ [25] and the hole density is determined by

$$p_{v,dark} = N_v \exp\left(\frac{E_V - E_{F,redox}}{k_B T}\right) \quad (9),$$

Using the recombination-generation model, the recombination rate has its maximum where $n = p$, or approximately where $E_F = (E_V + E_C)/2$ [33, 34],

$$\begin{aligned} p_{v,dark} &= N_v \exp\left(\frac{E_V - E_{F,redox}}{k_B T}\right) = N_v \exp\left(\frac{2E_V - E_V - E_C}{2k_B T}\right) = N_v \exp\left(\frac{E_V - E_C}{k_B T}\right) \\ &= N_v \exp\left(-\frac{E_G}{2k_B T}\right) \end{aligned} \quad (10),$$

Thus the life time of minority carrier (the electrons in p-CuInS₂) is equal to that of the excess photogenerated carrier [35], i.e

$$R = \frac{n_e - n_{e,dark}}{\tau_n} = G = \alpha \frac{P_{opt}}{E_{ph} S}, [36] \quad (11)$$

Where R is the recombination rate, n_e – electron concentration under illumination, $n_{e,dark}$ – the electron concentration in the dark, τ_n – the minority carrier lifetime, G the generation rate, P_{opt} – the illumination power, S the surface sample area and E_{ph} – the photo energy obtained at the absorption coefficient α .

$$n_e - n_{e,dark} = p_v - p_{v,dark} = 62\% p_{v,dark} \quad (12)$$

where (p_v is the holes concentration upon illumination)

However the relation (12) does not include recombination phenomena hence it is mandatory to develop an equation (in development) which involves a constant reaction that takes into account the recombination process. To estimate, if one neglects this constant reaction, then

$$\tau_n = \frac{0.62 p_{v,dark} E_{ph} S t}{2.303 A P_{opt}}, \quad (13)$$

At room temperature,

$$N_v = 2 \frac{(2\pi m_p^* k_B T)}{h^2} [36] \quad (14)$$

$$= 2 \frac{(2\pi \times 1.3 \times 9.11 \times 10^{-31} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300)}{(6.626 \times 10^{-34})^2} = 3.72 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

$m_p^* = 1.3 m_0$ [37] where $m_0 = 9.11 \times 10^{-31}$ kg is the free electron rest mass [36].

Then from eq. 10: $p_{v,dark} = 3.72 \times 10^{19} \exp(-1.4/(2 \times 8.62 \times 10^{-5} \times 300)) = 6.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$.

According to figure 10 for $A = 0.2$, $E_{ph} = 1.55$ eV for 800 nm; $\tau_n = 1.297 \times 10^{-14}$ s.

This value is lower than those obtained elsewhere in the literature [36, 38, 39] but might be explained by the fact that we assume that the Fermi level was at the position where the concentration of holes (p) is equal to the concentration of electrons (n), therefore the recombination rate is at its maximum.

Conclusion

The EDS and XRD spectra indicate that In_2S_3 clusters were grown from aqueous precursor solution and CuInS_2 thin films were grown from alcoholic (methanol) precursor solution. The lack of copper in the samples prepared from the aqueous solution may be linked to the formation of Cu_xS_y precipitate in the piezoelectric system at the vibrating surface of the transducer. Accordingly the concentration of the copper in the deposition mist at the surface is significantly decreased and the copper in the deposit at the surface is so low, it cannot be detectable. Secondly, the difference of the type and composition of the deposits, cluster and thin film, are related to the solvent type and composition at the temperature of the deposition. Methanol inhibits the reaction between precursor and evaporates very fast so that the reaction between the precursor takes place at the substrate's surface and allow the growth of a film. Water evaporates more slowly than methanol so that the reaction between precursors occurs in the solvent, while in the droplet state and then a cluster is deposited. So, when used with alcoholic solvent, Transducer-based ultrasonic spray pyrolysis (TUSP) is a technique that allows the deposition of p- CuInS_2 very thin and transparent films with a band-gap value of 1.40 eV and a smooth homogenous surface. The minority carrier life time was also estimated. Thus TUSP might be suitable for the deposition of CuInS_2 on a nanoporous

semiconducting materials without clogging or blasting the pores. Indeed, TUSP can be used for the growth of CuInS₂ thin film as extremely thin absorber for application in 3D solar cells technology.

References

1. Neisser, A., *Gallium as an isovalent substitution in CuInS₂ absorber layers for photovoltaic applications*. 2001, Ph. D. dissertation (Freie Universität Berlin, Germany, 2001).
2. Goossens, A. and J. Hofhuis, *Spray-deposited CuInS₂ solar cells*. Nanotechnology, 2008. **19**(42): p. 424018.
3. Klaer, J., et al., *Efficient CuInS₂ thin-film solar cells prepared by a sequential process*. Semiconductor Science and Technology, 1998. **13**(12): p. 1456.
4. Reijnen, L., et al., *Rutherford Backscattering Spectroscopy Study of TiO₂/Cu_{1.8}S Nanocomposites Obtained by Atomic Layer Deposition*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(26): p. 9133-9137.
5. Nanu, M., J. Schoonman, and A. Goossens, *Inorganic Nanocomposites of n- and p-Type Semiconductors: A New Type of Three-Dimensional Solar Cell*. Advanced Materials, 2004. **16**(5): p. 453-456.
6. Kaiser, I., et al., *The eta-solar cell with CuInS₂: A photovoltaic cell concept using an extremely thin absorber (eta)*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001. **67**(1-4): p. 89-96.
7. Ernits, K., et al. *Ultrasonically Sprayed In₂S₃ Films for Cu (In, Ga) Se₂ Solar Cells*. in *Proceedings of 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition: 21th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Dresden, Germany*. 2006.
8. Buecheler, S.F., *Investigation of compound semiconductors as buffer-layer in thin film solar cells*. 2010: ETH Zürich. p. 153.
9. Kaelin, M., D. Rudmann, and A.N. Tiwari, *Low cost processing of CIGS thin film solar cells*. Solar Energy, 2004. **77**(6): p. 749-756.
10. Bang, J.H., et al., *Nanostructured Materials Through Ultrasonic Spray Pyrolysis*. Material Matters. Functional Inorganic Materials: From Precursors to Applications, 2012. **7**(2): p. 15-20.
11. Perednis, D. and L.J. Gauckler, *Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis*. Journal of Electroceramics, 2005. **14**(2): p. 103-111.
12. Aydin, E. and N.D. Sankir, *Ultrasonic Spray Deposition of CuInS₂ Absorber Thin Films: Effect of Nozzle Frequency*. JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS, 2013. **15**(1-2): p. 14-21.
13. Buecheler, S., et al., *Ultrasonically sprayed indium sulfide buffer layers for Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin-film solar cells*. Thin Solid Films, 2009. **517**(7): p. 2312-2315.
14. Saeed, T., *New routes to II-VI materials*. 1995.

15. Jiang, C., et al., *Influences of alcoholic solvents on spray pyrolysis deposition of TiO₂ blocking layer films for solid-state dye-sensitized solar cells*. Journal of Solid State Chemistry, 2013. **198**(0): p. 197-202.
16. Dudita, M., L. Isac, and A. Duta, *Influence of solvents on properties of solar selective coatings obtained by spray pyrolysis*. Bulletin of Materials Science, 2012. **35**(6): p. 997-1002.
17. Chemical Rubber, C. *CRC handbook of chemistry and physics*.
18. Vazquez, G., E. Alvarez, and J.M. Navaza, *Surface Tension of Alcohol Water + Water from 20 to 50 .degree.C*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1995. **40**(3): p. 611-614.
19. Guillen, C., et al., *Structure, morphology and optical properties of CuInS₂ thin films prepared by modulated flux deposition*. Thin Solid Films, 2005. **480-481**(0): p. 19-23.
20. Metzner, H., et al., *Structural and electronic properties of epitaxially grown CuInS₂ films*. Thin Solid Films, 2000. **361-362**(0): p. 504-508.
21. Su, D.S., W. Neumann, and M. Giersig, *Structure modifications in chalcopyrite semiconductors*. Thin Solid Films, 2000. **361-362**(0): p. 218-222.
22. Patterson, A.L., *The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination*. Physical Review, 1939. **56**(10): p. 978-982.
23. Monllor-Satoca, D. and R. Gómez, *Electrochemical Method for Studying the Kinetics of Electron Recombination and Transfer Reactions in Heterogeneous Photocatalysis: The Effect of Fluorination on TiO₂ Nanoporous Layers*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(1): p. 139-147.
24. Gómez, R. and P. Salvador, *Photovoltage dependence on film thickness and type of illumination in nanoporous thin film electrodes according to a simple diffusion model*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2005. **88**(4): p. 377-388.
25. Peter, L.M., *Dye-sensitized nanocrystalline solar cells*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007. **9**(21): p. 2630-2642.
26. Guedira, *Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible*. 2013, Faculté des Sciences de Rabat Université Mohammed V.
27. Füchsel, K., et al., *Low temperature deposition of indium tin oxide films by plasma ion-assisted evaporation*. Applied Optics, 2008. **47**(13): p. C297-C302.
28. Stenzel, O., *The physics of thin film optical spectra: an introduction*. Vol. 44. 2005: Springer.
29. Tauc, J. and F. Abeles, *Optical properties of solids*. Vol. 372. 1972: North-Holland, Amsterdam.
30. Tauc, J., R. Grigorovici, and A. Vancu, *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*. physica status solidi (b), 1966. **15**(2): p. 627-637.
31. Al-Jabery, M.N., Q.A. Abbas, and H.S. Al-Jumaili, *Study the optical properties of CuInS₂ non stoichiometric thin films prepared by chemical spray pyrolysis method*. Iraqi Journal of Physics, 2012. **10**(19): p. 70-75.

32. Jaffe, J.E. and A. Zunger, *Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, CuAlSe₂, CuGaSe₂, and CuInSe₂*. Physical Review B, 1983. **28**(10): p. 5822-5847.
33. Klenk, R., *Characterisation and modelling of chalcopyrite solar cells*. Thin Solid Films, 2001. **387**(1–2): p. 135-140.
34. Neisser, A., *Gallium as an isovalent substitution in CuInS₂ absorber layers for photovoltaic applications*. 2002, Freie Universität Berlin, Germany.
35. Colinge, J.-P. and C.A. Colinge, *Physics of Semiconductor Devices*. 2002: Springer.
36. Van Zeghbroeck, B., *Principles of electronic devices*. University of Colorado, 2011.
37. Landolt-Börnstein, *Copper indium sulfide (roquesite, CuInS₂) electronic properties*, in *Ternary Compounds, Organic Semiconductors*, O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, Editors. 2000, Springer Berlin Heidelberg. p. 1-13.
38. Warriar, A.R., et al., *Non-destructive evaluation of carrier transport properties in CuInS₂ and CuInSe₂ thin films using photothermal deflection technique*. Thin Solid Films, 2010. **518**(7): p. 1767-1773.
39. Opanowicz, A. and B. Kóscielniak-Mucha, *Determination of the electron lifetime in p-CuInS₂ from a photovoltaic study of in/p-CuInS₂ schottky barrier diodes*. physica status solidi (a), 1988. **105**(2): p. K135-K139.