

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR ANNABA UNIVERSITY

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Année 2018

Faculté des Sciences

Département de Physique

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat

*Elaborations et caractérisations des couches minces
de semi-conducteurs absorbeurs pour les applications
photovoltaïques*

Option: Etude des Surfaces et Interfaces nano structurées et matériaux émergents

Par

HAMDANI Khalida

Directeur de thèse :

BECHIRI Lakhder

Pr.

Université d'Annaba

Devant le jury

Président

BELKHIR Hafid

Pr.

Université d'Annaba

Examineurs

KABIR Abdenour

Pr.

Université de Skikda

ZEGADI Ameer

Pr.

Université de Sétif

DRICI Abdlelaziz

Pr.

Université d'Annaba

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Bechiri Lakhdar, Professeur au département de physique faculté des sciences Annaba, avec qui j'ai eu le grand plaisir de travailler tout au long de cette thèse. Je lui adresse ma gratitude pour sa disponibilité, les conseils, l'encouragement, la patience et l'amabilité dont il a fait preuve tout au long de notre collaboration. Je le remercie de m'avoir laissé la liberté d'aborder mon sujet de recherche et de développer ainsi mon sens de l'autonomie.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Belkheir Hafid, Professeur à l'Université de Annaba et directeur du laboratoire LESIMS, pour avoir assuré la présidence de mon jury de thèse.

Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur Zegadi Ameer, Professeur à l'Université FERHAT ABBAS – Sétif, et à Monsieur Drici Abdelaziz, Professeur à l'Université de Annaba, pour avoir accepté de juger ce travail en tant qu'examineurs.

Que Monsieur le professeur Kabir Abdenour de l'Université du 20 Août 1955 Skikda soit vivement remercié pour m'avoir bien voulu siéger à la commission d'examen.

Ce travail de recherche repose sur un grand nombre de fructueuses et sympathiques collaborations :

A ce titre j'exprime toute mon amitié à Portier Xavier, Professeur CIMAP, à Chateigner, Professeur et à Gascoin Stéphanie, Ingénieur d'études au CRISMAT, En sica en Université de Caen Normandie France, pour le dynamisme et l'intérêt qu'ils ont portés aux observations de nos échantillons par microscopie électronique à transmission, par microscopie électronique à balayage et pour leurs analyses par RX.

Je souhaiterais remercier Djekoun Abdelmalik, Professeur à l'université d'Annaba pour la préparation des poudres.

Je tiens à remercier Messieur Bououdina Mohamed, Professeur au département de physique, College of Science, University of Bahrain pour les caractérisations optiques des couches minces Rien de tout cela n'aurait été possible sans Benslim Nour-Eddine Professeur au département de physique, qui a toujours su trouver du temps pour l'élaboration des couches minces.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Benabdeslam Mohamed pour sa disponibilité, son amabilité et son analyse critique de mon travail lors des nombreuses et fructueuses discussions sur l'indice de réfraction.

Mes remerciements vont également à ma mère et mon père pour leurs exprimer toute ma gratitude, le respect et la reconnaissance que je leur dois, lesquels m'ont comblé avec la tendresse et l'affection tout le long de mon parcours. Aussi je remercie à mon frère Ala eddine, mes deux sœurs Wafa et Khaoula, ma nièce Loudjaine et mon neveu Mouhamed adem.

Enfin, j'aimerai remercier à tous mes collègues du département de physique dont la collaboration m'a été précieuse, et en particulier à Chaouche Mouna, Bouzitoune Razika, Ayad Hamida, Boudinar Naouam.

ملخص

أساس العمل في هذه المذكرة يتركز على تحضير و تمييز الطبقات الرقيقة لأنصاف نواقل تحتوي على نحاس وذات بنية تكعيبية، لإستعمالها كطبقات ممتصة في الخلايا الشمسية.

تم تحضير مسحوق Cu_2SnSe_3 بطريقة السحق الميكانيكي العالي باستعمال الساحق الميكانيكي .بالنسبة لعملية تشكيل المركبات، تم الاحتفاظ بفترات طحن تبلغ 60, 90, و180 دقيقة. تمت دراسة الخصائص الفيزيائية باستخدام تقنيات مختلفة للدراسة التجريبية استخدمنا عدة تقنيات، تقنية حيود الأشعة السينية، مسح المجهر الإلكتروني ، تحليل الأشعة السينية بواسطة تشتت الطاقة.

التحليل بواسطة الأشعة السينية سمح بتحديد الثوابت البلورية والخطوط الأساسية للمرحلة التكعيبية وتحديد معامل الشبكة وكذلك حجم الجسيمات. تم تأكيد هذا التركيب بواسطة المجهر الإلكتروني (MET) للمسحوق المطحون. المعامل البلوري المحدد من نمط الانعراج هو 5.69\AA ، وتبين الصور المجهرية (SEM) للمساحيق أن جسيماتها تشكل تكتلات. ظهر التحليل الطيفي للطاقة المشتتة (EDS) أن التركيبية النهائية للعينات قريبة من التركيب الستوكيومترية. وأظهرت القياسات البصرية أن قيم الفجوة التي تم الحصول عليها تراوحت بين 0.94 إلى 1.02 eV مع معامل امتصاص كبير يزيد عن 10^4 أما الخصائص الكهربائية للأشعة كشفت أن المقاومة وتركيب الحفرة (trou) هي $5.12 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ و $5.21 \text{cm}^{-1} \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$ على الترتيب.

الكلمات المفتاحية

ميكانيكية الانتشار, Cu_2SnSe_3 , السحق الميكانيكي , الطبقات الرقيقة, القياسات البصرية.

RESUME

Ces dernières années, de nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont montré qu'il était possible de modifier grandement les rendements d'une cellule photovoltaïque à base de Cu_2SnSe_3 . Dans cette étude des poudres nanocristallines de Cu_2SnSe_3 ont été élaborées par mécanosynthèse à l'aide d'un broyeur planétaire à haute énergie. Pour le processus de formation des composés, des périodes de broyage de 60, 90 et 180 min ont été retenues. Les propriétés physiques ont été étudiées au moyen de techniques variées.

Dans la partie expérimentale, on a utilisé les techniques de Diffraction des rayons X (DRX), Microscopie Electronique à Balayage (MEB), analyse des rayons X par Dispersion d'Energie (EDX) et microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR). L'analyse par la diffraction RX a révélé la présence des raies essentielles de la phase cubique et a permis de déterminer le paramètre de la maille ainsi que la taille des particules. Cette structure a été confirmée par microscopie électronique en transmission pour la poudre broyée, le paramètre cristallin déterminé à partir du diagramme de diffraction est de $5,69 \text{ \AA}$. Les micrographies MEB des poudres des deux séries montrent que leurs particules se présentent sous forme d'agglomérats. La spectroscopie en énergie dispersive (EDX) a montré que la composition finale des échantillons est proche de la stœchiométrie. Les mesures optiques ont montré que les valeurs du gap obtenues varient entre $0,94$ to $1,02 \text{ eV}$ avec un grand coefficient d'absorption plus de 10^4 cm^{-1} . Les propriétés électriques de la couche déposée de la première série ont révélé que la résistivité, la concentration des trous et les valeurs de mobilité Hall sont $5,12 \cdot 10^{17} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$; $5,21 \text{ (cm}^2\text{V}^{-1} \text{ S}^{-1}\text{)}$ et $1,01 \text{ (\Omega cm)}$ respectivement.

Mots clés : Cu_2SnSe_3 , mécanosynthèse, couches minces, évaporation thermique, microstructure, propriétés optiques.

ABSTRACT

The nanocrystalline powders of Cu_2SnSe_3 were synthesized by mechanical alloying process using a high energy planetary mill. For the compound formation, process grinding periods of 60, 90 and 180 min were retained. Physical properties have been studied using various techniques.

In the experimental part, we have used, X-Ray Diffraction (XRD) techniques, Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Analysis by Energy Dispersion (EDX). The X-ray diffraction analysis revealed the presence of the main peaks of the cubic phase and allowed us to determine the lattice parameter as well as the size of the particles. This powder structure was confirmed by transmission electron microscopy (TEM), the crystalline parameter determined from the diffraction pattern is 5.69\AA . The SEM micrographs of the powders of the two series show that their particles are in the form of agglomerates. The dispersive energy spectroscopy (EDX) showed that the final composition of the samples is close to stoichiometric. Optical measurements have shown that the gap values obtained are varied from 0.94 to 1.02 eV with a large absorption coefficient of more than 10^4 cm^{-1} . The electrical properties of the films revealed that the resistivity, the hole concentration and the Hall mobility values of the deposited layer are respectively $5.12 \times 10^{17}\text{ cm}^{-1}$; $5.21\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{ S}^{-1}$ and $1.01\text{ }\Omega\text{ cm}$.

Key words: Cu_2SnSe_3 , mechano-synthesis, thin films, thermal evaporation, microstructure, optical properties.

Liste des figures

Figure I.1	Evolution de la capacité photovoltaïque totale installée et cumulée, avec des subdivisions régionales. De : Rapport photovoltaïque 2017, ISEF raunhofer [9]	5
Figure I.2	Coefficient d'absorption de matériaux pour photopiles en couches minces d'après [10]	7
Figure I.3	Rayonnement solaire mesuré au sommet de l'atmosphère et au niveau de la mer [12]	8
Figure I.4	Les rendements en fonction de l'énergie du gap des matériaux photovoltaïques en couche mince [10]	9
Figure I.5	Répartition des matériaux sur le marché mondial du photovoltaïque	11
Figure I.6	Vue schématique de la composition de la cellule à multijonction.	13
Figure I.7	l'évolution des meilleurs rendements des cellules photovoltaïques en laboratoire [36]	16
Figure I.8	Schéma simplifié des composants d'une cellule Photovoltaïque en Couches minces	19
Figure I.9	Abondance dans la croûte terrestre et coût des éléments constitutants des matériaux absorbants CIGS, CdTe et CZTS(Se) pour cellules solaires en couches minces.[52]	20
Figure I.10	La structure cristalline de composés Cu_2SnSe_3 : (a) : Monoclinique avec symétrie Cc, (b) : Cubique avec symétrie $F4\bar{3}m$, (C) structure cellulaire unitaire et coordination atomique de la CTSe tétragonale	23
Figure I.11	Diagramme de phase de la ligne quasi-binaire $Cu_2Se-SnSe_2$: (1) L, (2) L+ Cu_2Se , (3) L+ $SnSe_2$, (4) L+ Cu_2SnSe_3 , (5) $SnSe_2+Cu_2SnSe_3$, (6) $Cu_2SnSe_3+Cu_2Sn$.	24
Figure II.1	Différentes étapes dans l'évolution des poudres élémentaires pendant le broyage [15].	31

Figure II.2	Différentes étapes d'agglomération au cours du co-broyage : (a) soudure, (b) enrobage et (c) agglomérations	31
Figure II.3	Les trois types de broyeurs utilisés en mécanosynthèse (a) Attriteur, (b) Spex et (c) Planétaire.	33
Figure II.4	Principe de l'évaporation thermique.	37
Figure II.5	Principe d'installation de dépôt par pulvérisation	39
Figure II.6	Les éléments chimiques utilisés pour la mécanosynthèse.	40
Figure II.7	Broyeur planétaire de type Frisch P7	41
Figure II.8	Mouvement des billes à l'intérieur de la jarre	42
Figure II.9	L'évaporation thermique	45
Figure II.10	Principe de fonctionnement du diffractomètre en mode $\theta-2\theta$	47
Figure II.11	Principe de la diffraction des rayons X et de la loi de Bragg, d'après [34].	48
Figure II.12	Les radiations résultantes lors de l'interaction des électrons primaires issus de la colonne avec la surface de l'échantillon.	51
Figure II.13	Schéma d'un microscope électronique à transmission.	54
Figure II.14	Formation de l'image à l'aide d'une lentille convergente illustrant le principe d'imagerie en M.E.T des matériaux cristallins	55
Figure II.15	Formation du diagramme de diffraction	55

Figure II.16	Particule cristalline (a) : image en champ clair formée avec le faisceau transmis (b) : image champ sombre formée avec un faisceau diffracté hkl. En bas la position du diaphragme objectif situé dans le même plan que le diagramme de diffraction.	56
Figure II.17	Formation d'un faisceau diffracté, schéma simplifié (longueur de caméra)	57
Figure II.18	Principe du spectrophotomètre double faisceaux	60
Figure II.19	Coefficient correcteur pour la relation entre la résistivité et les résistances de Van Der Pauw.	63
Figure II.20	Différentes étapes de mesure de la résistivité et la mobilité.	63
Figure III.1	Diagrammes de diffraction de rayons X de la poudre de Cu_2SnSe_3 à différentes temps de broyage	70
Figure III.2	Courbes de Hall-Williamson en fonction de $4\sin\theta$	74
Figure III.3	Evolution des morphologies de la poudre de Cu_2SnSe_3 en fonction du temps de broyage ((A) : 60 mn ; (B) : 90 mn ; (C) : 120 mn). et (D) Une image MEB agrandie de la pelote Cu_2SnSe_3 (t=120mn).	77
Figure III.4	Histogramme des nombres des cristallites en fonction de la taille cristallite des trois poudres Cu_2SnSe_3	78
Figure III.5	Image MEB, spectres d'analyses quantitatives par EDS et compositions atomiques des particules de la poudre CTSe I	81
Figure III.6	Image MEB, spectres d'analyses quantitatives par EDS et compositions atomiques des particules de la poudre CTSe II	83
Figure III.7	Image MEB, spectres d'analyses quantitatives par EDS et compositions atomiques des particules de la poudre CTSe III	84
Figure III.8	(a)Image à microscopie électronique à transmission de champ clair (TEM) et (b) diagramme de distribution de taille	86

Figure III.9	le spectre de diffraction d'électrons (SAED) correspondant à la zone sélectionnée	87
Figure III.10	Image TEM haute résolution d'un grain suivant un axe de zone [110]	87
Figure III.11	La transformée de Fourier correspondante de l'image HREM confirmant la structure cubique du grain.	88
Figure III.12	Diagrammes de diffraction de rayons X de la couche mince de Cu_2SnSe_3	89
Figure III.13	Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde.	90
Figure III.14	Le spectre d'absorption de la couche mince Cu_2SnSe_3 .	91
Figure III.15	Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ de la poudre Cu_2SnSe_3	92
Figure III.16	La variation de Coefficient d'extinction en fonction de longueur d'onde	93
Figure III.17	Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X du mélange Cu_2SnSe_3 en fonction de la composition chimique	95
Figure III.18	Superposition de la réflexion de Bragg la plus intense (111) pour les deux compositions chimiques	96
Figure III.19	Courbes de Hall-Williamson en fonction de $4\sin\theta$	98
Figure III.20	Images MEB des composés Cu_2SnSe_3 pour différentes composition chimique	100
Figure III.21	Spectres EDS des couches minces de Cu_2SnSe_3	101
Figure III.22	Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X du mélange Cu_2SnSe_3 en fonction de la composition chimique	102
Figure III.23	Micrographies de la surface des deux Couches de Cu_2SnSe_3 élaborés sur verre à $T_s = 300^\circ\text{C}$	103

Figure III.24	Spectres de transmittance et la réflexion des films Cu_2SnSe_3 préparés à différentes compositions chimiques en fonction de la longueur d'onde.	105
Figure III.25	Variation de l'absorption α en fonction de l'énergie $h\nu$ pour les deux films minces.	106
Figure III.26	Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$	108

Liste des tableaux

Tableau I.1	Résultats obtenus par différents groupes de travail	15
Tableau I.2	Listes des composés rencontrés dans le ternaire Cu_2SnSe_3	22
Tableau I.3	Les différentes structures de ternaire Cu_2SnSe_3	22
Tableau II.1	Caractéristiques des différents types de broyeurs	34
Tableau II. 2	Résultats des pesées expérimentales	40
Tableau II.3	Dureté des matériaux à broyer et des éléments de broyage	43
Tableau II.4	Caractéristique des MET conventionnel et à haute résolution utilisés	58
Tableau III.1	Récapitulatif des échantillons étudiés	67
Tableau III.2	position des pics de diffraction et identification des phases pour les trois poudres	72
Tableau III.3	Paramètres cristallins a, et plans (hkl)	72
Tableau III.4	Valeurs de la taille des grains D, de la contrainte ε et de la densité des dislocations δ de la poudre Cu_2SnSe_3 à $t=120$ min	74
Tableau III.5	Indice de réfraction et pourcentage de déviation de Cu_2SnSe_3 calculé par des différentes relations.	94
Tableau III.6	Paramètre cristallin (a) et plans (hkl).	97
Tableau III.7	Valeurs de la taille des grains D, de la contrainte ε et de la densité des dislocations δ du composé Cu_2SnSe_3 à différentes composition chimique	99
Tableau III.8	Compositions des films du système Cu_2SnSe_3	100
Tableau III.9	Indice de réfraction n et pourcentage de déviation Δn de Cu_2SnSe_3 calculé par des différentes relations.	108

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Recherche Bibliographique	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Histoire de l'énergie photovoltaïque.....	3
I.3. Principe de la conversion photovoltaïque.....	5
I.4. Les candidats actuels.....	6
I.5. Gisement solaire.....	7
I.6 Les différentes filières du photovoltaïque.....	9
I.6.1. Première génération.....	10
❖ Silicium monocristallin.....	10
❖ Le silicium polycristallin.....	10
I.6.2. Deuxième génération : filière couches minces.....	11
❖ Silicium nanocristallin et amorphe.....	11
❖ Cellules à base de tellure de cadmium CdTe.....	11
❖ Matériaux à base de séléniure de cuivre indium gallium.....	12
I.6.3. Troisième génération.....	12
❖ Les cellules multijonctions.....	12
❖ Les cellules nanocristallines à colorant ou cellules de Grätzel.....	13
❖ Cellules organiques.....	13
I.7. Les applications de l'énergie photovoltaïque.....	13
I.7.1. Les générateurs autonomes.....	14
I.7.2. Les centrales photovoltaïques.....	14
I.8. Principaux résultats.....	14
I.9. Rendements des cellules photovoltaïques en laboratoire.....	16
I.10. Structure de la photopile à base de Cu-III-VI ₂	17
❖ Le substrat.....	17
❖ Le contact ohmique inférieur.....	17
❖ La couche absorbeur.....	18
❖ La couche tampon.....	18
❖ Une couche d'oxyde transparent conducteur (TCO).....	18
❖ Un contact ohmique supérieur (grille métallique).....	18

I.11. Abondance dans la croûte terrestre et coût des éléments constituant l'absorbeur CIGS CdTe CZTS(Se) et CTSe.....	19
I.12. Généralités sur le ternaire I ₂ -IV-VI ₃	20
I.13. Structures cristallines rencontrées.....	21
I.14. La Structure Cu ₂ SnSe ₃	22
I.15 Le diagramme de phase Cu ₂ Se - SnSe ₂	24
I.16. Conclusion.....	24
Référence chapitre I.....	25

Chapitre I : Techniques d'élaboration et de caractérisations de nos échantillons

II.1. Elaboration des poudres nanostructurées obtenues par mécanosynthèse.....	30
II.1.1. Types de matériaux soumis au broyage.....	30
II.1.2. Mécanisme physique de broyage et formation des phases.....	30
II.1.3. Les différents broyeurs mécaniques.....	32
II.1.3.1. Les broyeurs Attriteurs.....	32
II.1.3.2. Les broyeurs à vibrations.....	33
II.1.3.3. Les broyeurs planétaires.....	33
II.1.4. Paramètres influençant la nature du produit obtenu par mécanosynthèse.....	34
II.1.4.1. Nature des poudres.....	34
II.1.4.2. Le broyeur.....	35
II.1.4.3. Temps de broyage.....	35
II.1.4.4. Rapport massique billes/poudre.....	35
II.1.4.5. Atmosphère de broyage.....	35
II.1.4.6. Température de broyage.....	36
II.2. Techniques d'élaboration des matériaux chalcogénures en couches minces.....	36
II.2.1. L'évaporation thermique.....	36
II.2.2. L'évaporation flash.....	37
II.2.3. La coévaporation.....	37
II.2.4. La sélénisation.....	37
II.2.5. La pulvérisation cathodique.....	38

II.5.3.2. Spectre de transmission.....	61
II.5.4. Mesure des propriétés électriques.....	61
Référence chapitre II.....	64

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 : L'influence du temps de broyage.....	68
III.1.1 : étude des trois poudres.....	68
III.1.1.1 : Analyse structurale de la poudre de Cu_2SnSe_3	68
III.1.1.1.a : Identification de phases.....	68
III.1.1.1.b : Détermination le paramètre cristallin.....	72
III.1.1.1.c : Taille des cristallites et déformation.....	73
III.1.2 : Analyse morphologique.....	75
III.1.3 : Analyse de la composition des trois poudres.....	79
III.1.3.1 : Poudre CTSe I.....	80
III.1.3.2 : Poudre CTSe II.....	81
III.1.3.2 : Poudre CTSe III.....	84
III.1.4 : Caractérisation par microscopie électronique en transmission (MET).....	85
III.1.2 : Etude de la couche.....	88
III.1.2.1 : Propriétés structurales de la couche Cu_2SnSe_3	88
III.1.2.1.a : Identification des phases.....	88
III.1.2.2 : Mesures optiques sur l'échantillon de Cu_2SnSe_3	89
III.1.2.2.a : Spectres de transmission et la réflexion.....	89
III.1.2.2.b : Coefficient d'absorption.....	91
III.1.2.2 c : Le gap d'énergie.....	91
III.1.2.2 d : Coefficient d'extinction.....	92
III.1.2.2.e : Indice de réfraction.....	93
III.1.2.3 : Les propriétés électriques.....	94

III.2 : L'influence de la composition chimique

III.2.1. étude des deux poudres.....	95
III.2.1.1 : Analyse structurale.....	95
III.2.1.1.a : Calcul le paramètre cristallin.....	96
III.2.1.1.b : Taille des cristallites et déformations.....	97
III.2.1.2 : Etude morphologique et analyse par EDX de la composition chimique.....	99
III.2.1.2.a : La morphologie.....	99
III.2.1.2.b : La Composition.....	100
III.2.2 : Etude des deux couches mince.....	102
III.2.2.1 : Analyse Structurale des couches mince.....	102
III.2.2.2 : Etude morphologique des couches.....	103
III.2.2.2.a : La morphologie.....	103
III.2.2.3 : Propriétés optiques des deux couches minces.....	104
III.2.2.3.a : Transmittance, Réflexion et Absorbance.....	104
III.2.2.3.b : Coefficient d'absorption.....	106
III.2.2.4.C : Gap optique.....	107
III.2.2.5.d : Indice de réfraction.....	108
III.3 : Conclusion.....	109
Référence chapitre II.....	110
Conclusions générales.....	112

Introduction générale

Introduction générale

La science des matériaux et la recherche d'harmonie avec l'environnement sont les deux pôles où se situe l'effet photovoltaïque. Certes, actuellement la société prend conscience que la nature ne doit pas être remplacée par la technologie, mais cette dernière doit être complémentaire.

Les années quarante furent la période où l'utilisation des cellules solaires débute dans le domaine spatiale. Les recherches ont permis d'améliorer leur taille et leur performance, mais pour que les industries et les gouvernements investissent dans la technologie photovoltaïque et ses applications terrestres, il a fallu attendre la crise énergétique des années soixante-dix notamment la crise du pétrole en automne 1973. Un intérêt s'est porté vers l'énergie solaire et l'émergence de nouveaux matériaux photovoltaïques.

Un des principaux obstacles pour que le photovoltaïque devienne plus populaire, est le coût par watt d'électricité produite par le photovoltaïque qui est dans la plupart des cas non concurrentiel au celui produit par les méthodes conventionnelles. L'un des moyens proposés pour la diminution du coût par watt, est de diminuer le coût de fabrication de la cellule photovoltaïque ; autrement dit, diminuer considérablement la quantité de matériaux semi-conducteurs entrants dans la composition de chaque cellule et augmenter sa durée de vie. Afin de réduire ces problèmes, plusieurs types de semi-conducteurs ternaires et quaternaires peuvent être proposés sous forme des couches minces. Parmi les semi-conducteurs ternaires en couches minces, le diséléniure de cuivre et d'indium CuInSe_2 , noté CIS ou bien CISE, sous sa forme chalcopyrite. Les cellules solaires à base de ce matériau ont donné des rendements très élevés 19 %, elles sont très stables et leur durée de vie est très élevée.

De nos jours, un grand intérêt est porté sur les chalcogénides multinaires composés d'éléments très abondants dans la croûte terrestre et moins coûteux et moins nocifs que l'indium ou le soufre utilisé dans le ternaire CuInSe_2 ou quaternaire CuInGaSe_2 et CuInGaS_2 . Ces matériaux sont utilisés dans les composants optoélectronique tel que les Lasers et les cellules solaires. Les chalcogénides ternaires I-IV-VI, composés de Cu-Sn-X ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) sont des semiconducteurs avec des bandes interdites étroites. Dans le groupe $\text{I}_2\text{-IV-VI}_3$, le semiconducteur Cu_2SnSe_3 (CTSe) est utilisé comme électrodes des batteries en lithium, dispositifs photovoltaïques, guides d'ondes en couches minces et comme diode électroluminescentes. Cu_2SnSe_3 avec un point de fusion (863°K ou à 869°K), une densité massique faibles et un indice de réfraction élevé est un candidat potentiel qui peut être utilisé en acousto-optique dans le domaine infrarouge. Cu_2SnSe_3 est également considéré aussi bien comme un matériau thermoélectrique avec un rendement élevé ou comme le précurseur le

Introduction générale

plus important pour la croissance des cellules solaires en couches minces de CuZnSnSe_4 (structure kastérite). à partir de la réaction de l'état solide de Cu_2SnSe_3 avec ZnSe . Obtenir un monocristal de Cu_2SnSe_3 n'est pas une chose facile, plusieurs techniques de préparation de Cu_2SnSe_3 ont été développées.

Dans cette étude, on a élaboré des poudres Cu_2SnSe_3 par mécanosynthés.

Le plan de ce mémoire de thèse se présente de la façon suivante :

- ❖ Le premier chapitre est une synthèse de ma recherche bibliographique axée principalement sur. ;
 - i. les notions de base relatives aux cellules solaire avec leurs principes. de fonctionnement ainsi que les familles des matériaux connus dans du photovoltaïque.
 - ii. Généralité sur le ternaire Cu_2SnSe_3
- ❖ Le second chapitre, est consacré à la présentation des équipements d'élaboration employés dans ce travail de recherche, l'élaboration commence par l'opération de broyage à l'aide d'un broyeur planétaire. Les poudres seront évaporées sous vide pour obtenir des couches minces. Les techniques d'analyses seront détaillées à la fin.
- ❖ Dans le troisième chapitre, nous avons présenté l'ensemble de nos résultats suivi d'un dépouillement détaillé. Nous avons proposé à chaque résultat une interprétation avec discussion et confirmations aux résultats déjà publiés dans la littérature.

Nous avons terminé le manuscrit avec des perspectives qu'on projette réaliser à l'avenir.

Chapitre I: Recherche
Bibliographique

I.1. Introduction

Selon les prévisions actuelles disponibles, la consommation d'énergie primaire commerciale devrait doubler d'ici 2030, puis tripler aux environs de 2050 [1]. Il est bien connu que pratiquement toute l'énergie électrique est produite par combustion des ressources non renouvelables à savoir le pétrole (34%), le charbon (26.5%), le gaz naturel (20.9%) et le nucléaire (5.9%) [2]. De plus, ce type de production d'électricité est principalement responsable de la production de CO₂ rejeté dans l'atmosphère engendrant le phénomène de l'effet de serre responsable des phénomènes du réchauffement climatique à l'échelle planétaire [3]. C'est pour cette raison que la production d'énergie demeure la principale préoccupation de l'humanité.

Actuellement, une croissance active des parts du marché des énergies renouvelables est observée. Parmi ces sources d'énergies, on cite l'énergie hydroélectrique, l'énergie géothermique, l'énergie éolienne, l'énergie de la biomasse et l'énergie photovoltaïque.

Une des formes d'énergie renouvelable non polluante, très sollicitée de nos jours est le solaire photovoltaïque issu de la conversion directe de l'énergie solaire en électricité. Outre la puissance remarquable du rayonnement solaire au niveau du sol d'environ 950 Watt/m² [4].

Jusqu'à ce jour, la technologie du silicium est la plus prépondérante dans les cellules solaires commercialisées. Ces systèmes photovoltaïques peuvent atteindre des rendements photovoltaïques de l'ordre de 24,7 % [5]. Cependant, les inconvénients majeurs de ces dispositifs résident dans le coût élevé du silicium et la forte consommation d'énergie durant la phase de production de ce matériau semi-conducteur. La filière du silicium cristallin reste cependant la mieux adaptée sur le plan technologique et revêt un intérêt croissant de la part des industriels [6].

I.2. Histoire de l'énergie photovoltaïque

L'énergie photovoltaïque provient de la conversion de la lumière du soleil en électricité. Cette conversion de produit au sein de matériaux semiconducteurs, qui ont comme propriété de libérer leurs porteurs de charge sous l'influence d'une excitation extérieure. La conversion de la lumière en électricité, appelée effet photovoltaïque, a été découverte par le Français Edmand de Becquerel en 1839 [7]. Il a découvert l'effet photovoltaïque par l'apparition d'un potentiel électrique entre deux électrodes lorsqu'elles sont illuminées.

Le mot photovoltaïque trouve ses racines dans le mot grec ; photos, qui signifie lumière (photon) et dans ; Volta, nom du physicien italien qui découvrit la pile électrique en 1800.

En 1875, Werner Von Siemens expose devant l'Académie des Sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semiconducteurs. Mais jusqu'à la seconde guerre mondiale, cette découverte reste comme une curiosité scientifique dans les laboratoires. En 1954, la première cellule photovoltaïque en silicium avec un rendement de 4,5 % a été mise au point par des chercheurs du laboratoire Belle aux USA [8]. Par la suite, lors des premiers lancements des satellites et les missions lunaires, les cellules solaires ont eu un regain d'intérêt et elles sont considérées comme une meilleure solution pour l'alimentation électrique des satellites. En 1958, une cellule avec un rendement de 9 % est mise au point et les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace. D'autre part, suite à la crise économique des années 1970, la flambée des prix du pétrole en 1973 et les accidents des installations nucléaires Three Mile Island (USA 1979), Tchernobyl (URSS 1986) et plus récemment la catastrophe nucléaire de Fukushima (Japon 2011), ce qui renforce l'intérêt du grand public envers les énergies renouvelables. En 1973, l'Université de Delaware installe la première maison alimentée par des cellules photovoltaïques. En 1983, la première voiture alimentée par l'énergie photovoltaïque parcourt une distance de 4000 km en Australie. En 1995, des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés, au Japon et en Allemagne, et se généralisent depuis 2001. La forte pression du programme spatial engendre des progrès très rapides en termes de rendement des cellules photovoltaïques (Voir figure I.1). De 8 % en 1957, et 9 % en 1958, on atteint 10 % en 1959 pour arriver à 14 % en 1960. Les années soixante voient un ralentissement de l'évolution du rendement des cellules au silicium mais des progrès rapides en ce qui concerne les cellules à base de CdS, qui sont au nombre de deux ; les cellules $\text{Cu}_2\text{S-CdS}$ et les cellules CdTe-CdS . En 1973, les rendements record en laboratoire pour le silicium cristallin étaient déjà de 15 %. Entre 1973 et 1976 débutèrent aussi des couches minces à base de CuInSe_2 et à base de silicium amorphe.

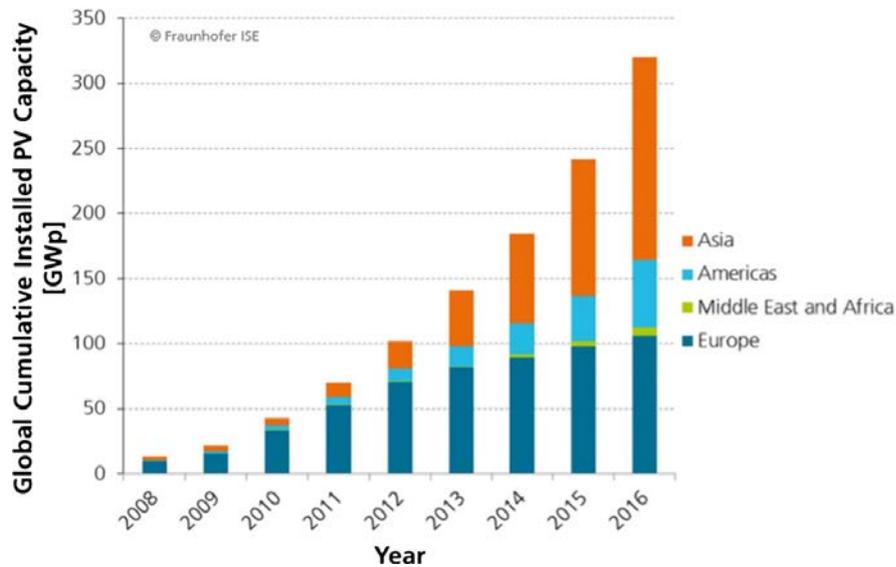


Figure. I.1 : Evolution de la capacité photovoltaïque totale installée et cumulée, avec des subdivisions régionales. De : Rapport photovoltaïque 2017, ISEF raunhofer [9].

I.3. Principe de la conversion photovoltaïque

La cellule photovoltaïque est composée d'un matériau semi-conducteur qui absorbe l'énergie lumineuse et la transforme directement en courant électrique. Le principe de fonctionnement de cette cellule fait appel aux propriétés du rayonnement et à celles des semi-conducteurs. Un semi-conducteur est un matériau dont la concentration en charges libres est très faible par rapport aux métaux. Pour qu'un électron lié à son atome (bande de valence) devienne libre dans un semi-conducteur et participe à la conduction du courant, il faut lui fournir une énergie minimum (seuil) pour qu'il puisse atteindre les niveaux énergétiques supérieurs (bande de conduction). C'est l'énergie de la bande interdite, E_g (eV). Cette valeur seuil qui est propre à chaque matériau semi-conducteur se situe entre 1,0 et 1,8 eV pour les applications photovoltaïques. Elle est de 1,04 eV pour le ternaire CuInSe_2 et de 1,7 eV pour le silicium amorphe (a-Si). Le rayonnement arrivant sur la cellule solaire sera en partie réfléchi, une autre partie sera absorbée et le reste passera au travers de l'épaisseur de la cellule.

Les photons absorbés dont l'énergie est supérieure à l'énergie de la bande interdite vont libérer un électron négatif, laissant un "trou" positif derrière lui. Pour séparer cette paire de charges électriques de signes opposés (positive et négative) et recueillir un courant électrique, il faut introduire un champ électrique, E , de part et d'autre de la cellule. La méthode utilisée pour créer ce champ est celle du "dopage" par des impuretés. Deux types de dopage sont possibles :

Le dopage de type n (négatif) consiste à introduire dans la structure cristalline semi-conductrice des atomes étrangers qui ont la propriété de donner chacun un ou plusieurs électrons excédentaires (charge négative), libre de se mouvoir dans le cristal. C'est le cas du phosphore (P) dans le silicium (Si). Dans un matériau de type n, on augmente fortement la concentration en électrons libres. Le dopage de type p (positif) utilise des atomes dont l'insertion dans le réseau cristallin donnera un trou excédentaire. Le bore (B) est le dopant de type p le plus couramment utilisé pour le silicium. Lorsque l'on effectue deux dopages différents (type n et type p) de part et d'autre de la cellule, il en résulte, après recombinaison des charges libres (électrons et trous), un champ électrique constant créé par la présence d'ions fixes positifs et négatifs. Les charges électriques générées par l'absorption du rayonnement pourront contribuer au courant de la cellule photovoltaïque. Lorsque l'énergie de la bande augmente, le courant diminue mais la tension est plus élevée.

I.4. Les candidats actuels

Les caractéristiques essentielles des matériaux susceptibles de convertir l'énergie solaire en énergie électrique sont nombreuses. Les semi-conducteurs doivent :

- ❖ être adaptés au spectre solaire avec une valeur de bande interdite ou gap (E_g) situé dans la région du proche infrarouge afin d'absorber toutes les longueurs d'onde du domaine du visible,
- ❖ présenter de plus un coefficient d'absorption de la lumière élevé dans ces régions,
- ❖ avoir une certaine stabilité physique et ne pas se dégrader pour assurer la fiabilité des photopiles au cours du temps.

Sur la figure I-2 sont présentés, en fonction de l'énergie incidente, les coefficients d'absorption de certains semi-conducteurs polycristallins utilisés comme absorbeur en couches minces, ainsi que ceux du silicium. Les valeurs de bande interdite sont comprises entre 1,04 eV pour CuInSe_2 et 2eV pour le silicium sous forme amorphe hydrogéné (a-Si : H). Le front d'absorption du silicium polycristallin (x-Si), de gap indirect, s'avère moins prononcé que ceux du CuInSe_2 et autres semi-conducteurs de gap direct, avec en comparaison une évolution progressive du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du rayonnement incident.

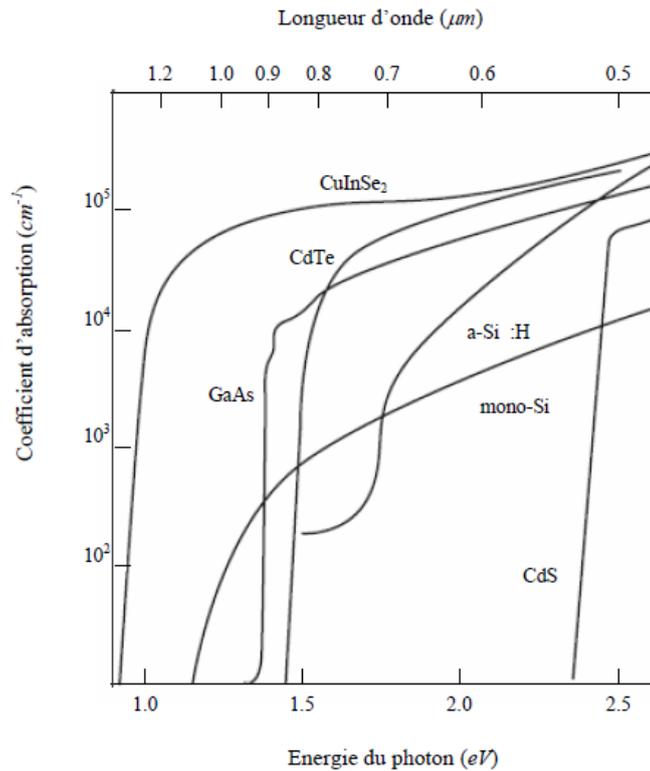


Figure I.2 : Coefficient d'absorption de matériaux pour photopiles en couches minces d'après [10]

I.5. Gisement solaire

Comme pour toutes les applications de l'énergie solaire, une bonne connaissance du gisement solaire est nécessaire à l'étude des systèmes photovoltaïques. Par gisement solaire, on entend ici les différentes caractéristiques du rayonnement solaire, susceptibles d'influencer les performances d'un système en un lieu donné [11]. Dans un premier temps, on rappellera quelques données de base concernant le spectre du rayonnement solaire (figure I.3).

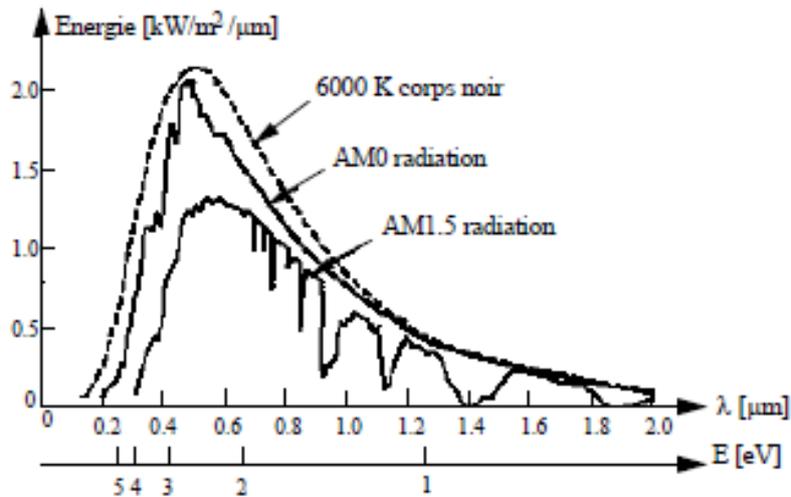


Figure I.3 : Rayonnement solaire mesuré au sommet de l'atmosphère et au niveau de la mer [12]

D'après la figure I.3, nous constatons que le rayonnement solaire peut être réfléchi, diffusé ou absorbé. Par ailleurs, les spectres des rayonnements réfléchi, diffusé, et absorbé sont différents.

On appelle masse d'air AM, la perte de l'énergie solaire par l'absorption atmosphérique. Elle correspond à la longueur relative du parcours à travers l'atmosphère terrestre traversée par le rayonnement solaire.

$$AM = \frac{1}{\sin(\theta)} \quad (I.1)$$

θ est l'angle entre la position du soleil et l'horizon.

Le spectre solaire AM0 correspond à une masse d'air nulle pour un rayonnement arrivant au-dessus de la couche atmosphérique à incidence normale, AM1 pour un soleil à l'aplomb et AM1,5 pour un rayonnement solaire arrivant à 48° sur la surface de la terre. AM1,5 est la masse d'air standard utilisée pour tester les cellules solaires. Elle correspond à un éclairement de 100 mW/cm².

Le rayonnement solaire est constitué de photons dont la longueur d'onde s'étend de l'ultraviolet (0,1 < λ < 0,4 μm) à l'infrarouge lointain (0,75 < λ < 5 μm). Lorsqu'un photon est absorbé, il éjecte un électron d'un niveau d'énergie inférieur, vers un niveau d'énergie plus élevé, créant ainsi une paire électron-trou, de même énergie électrique.

I.6 Les différentes filières du photovoltaïque

Plusieurs matériaux peuvent être utilisés comme semi-conducteurs dans une cellule photovoltaïque. Le choix du matériau repose sur divers facteurs dont sa capacité d'absorber les photons provenant des rayons solaires.

Le rayonnement solaire contient des lumières de différentes longueurs d'onde : rayons ultraviolets, infrarouges et visibles. Une partie du spectre solaire, partie qui dépend de la valeur du gap E_g du semi-conducteur, est absorbée et participe à la création de paires "électron-trou". Dans un semi-conducteur, le photon d'énergie adéquate pourra promouvoir un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Cette transition génère deux types de porteurs, les électrons de conduction, et des trous. Ces paires d'électron trou d'énergie E_g pourront servir à générer un courant avant leur recombinaison. Le paramètre prédominant dans le choix d'un semi-conducteur pour la conversion photovoltaïque est donc la largeur de sa bande interdite E_g . Bien entendu, d'autres paramètres vont intervenir dans ce choix. Sur la figure I.4, nous montrons à titre d'illustration le rendement en fonction de l'énergie de gap de quelques matériaux semi-conducteurs.

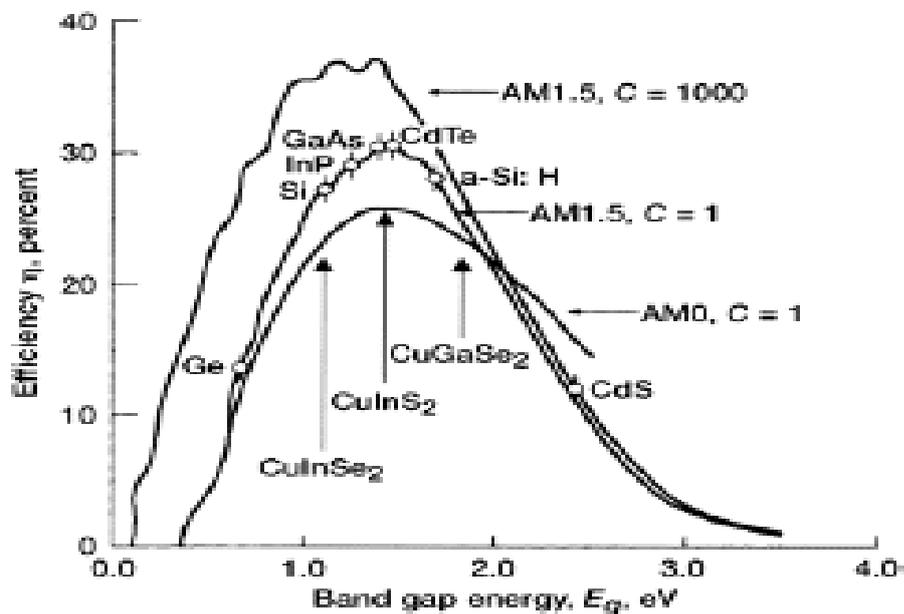


Figure I.4 : Les rendements en fonction de l'énergie du gap des matériaux photovoltaïques en couche mince [10].

I.6.1. Première génération

La filière silicium représente actuellement 87% du marché des modules photovoltaïques. Il est l'un des éléments les plus abondants sur Terre, parfaitement stable et non toxique. On trouve plusieurs technologies pour le photovoltaïque silicium détaillées ci-après ; d'une part les cellules à base de silicium massif (monocristallin, polycristallin, rubans) dites de première génération, et qui constituent à l'heure actuelle l'essentiel des modules photovoltaïques commercialisés et d'autre part la technologie à base de silicium en couche mince. [13]

❖ Silicium monocristallin

Ce semi-conducteur été le premier utilisé dans les cellules photovoltaïques. Le Si monocristallin est de très haute pureté et possède un gap indirect de 1,1 eV. Il présente également des qualités cristallines et électroniques excellentes permettant la fabrication des cellules à rendement important (20 - 23 %). Les lingots monocristallins sont produit par deux techniques : soit le tirage Czockralski (Cz) ou la purification par fusion de zone (Fz). Le produit sera ensuite découpé en plaquettes de 100 μm d'épaisseur. Cette étape entraine une perte importante du matériau. Les dispositifs fabriqués par (Fz) donnent les meilleurs rendements. Pour la méthode (Cz) qui est moins onéreuse, les rendements sont légèrement inférieurs. Les avantages de l'utilisation du Si monocristallin sont la très bonne stabilité et les durées de vie des dispositifs qui peuvent atteindre 30 ans. Toutefois ce matériau présente plusieurs inconvénients liés à sa rigidité, sa disponibilité parfois limitée et à un coût de fabrication élevé.

La recherche s'est dirigée vers une méthode de cristallogénèse plus simplifiée et économique basée sur le Si polycristallin (multicristallin).

❖ Le silicium polycristallin

Le silicium polycristallin est produit par des techniques de croissance qui assurent la formation d'une structure colonnaire avec de gros cristaux afin de limiter les effets néfastes des joints de grains. Cependant, le matériau multicristallin est d'une part contraint et disloqué et d'autre part contaminé par des impuretés résiduelles de la matière première de silicium. Cette dernière est en partie constituée par des déchets de l'industrie de la microélectronique. Les rendements de conversion industriels, qui étaient de l'ordre de 8 à 10% avant 1980 sont actuellement de 16 à 17 % pour des grandes plaquettes de 200 cm^2 . La technologie silicium polycristallin est la plus présente sur le marché du photovoltaïque car elle allie à la fois des

rendements de conversion élevés avec un coût de production faible par rapport à la filière silicium monocristallin.

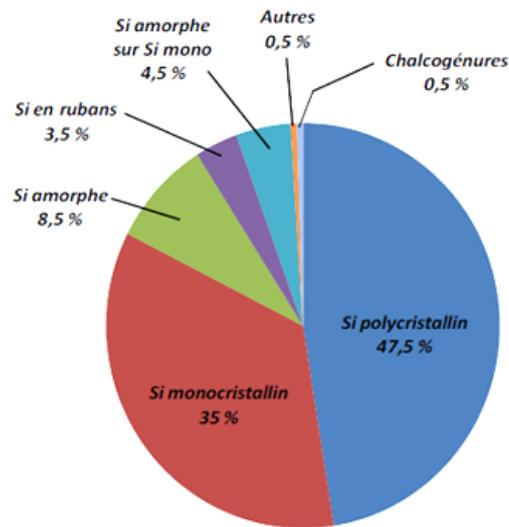


Figure I.5: Répartition des matériaux sur le marché mondial du photovoltaïque.

I.6.2. Deuxième génération : filière couches minces

❖ Silicium nanocristallin et amorphe

Les cellules à base de silicium amorphe sont basées sur l'empilement de base constitué par une couche de type p, une couche non dopée dite intrinsèque et notée i, et une couche de type n.

Ces structures pin sont déposées directement sur le support à basse température à partir de la méthode de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (appelée PE-CVD pour plasma en hanced-CVD), par décomposition du gaz silane (SiH_4). Il s'agit de technologies largement similaires à celles utilisées dans le domaine des écrans plats. Les cellules solaires au silicium amorphe, à l'origine cantonnées dans des marchés de niches (exemple : calculettes) ont élargi leur champ d'application dans le domaine des modules souples que l'on peut déployer sur les grandes toitures, fabriqués par les technologies en rouleau (roll to roll) sur des supports plastiques ou métalliques, et dans celui des supports verre de grande surface pouvant aller jusqu'à près de $5,7 \text{ m}^2$ d'un seul tenant.

❖ Cellules à base de tellurure de cadmium CdTe

Les cellules à base de CdTe sont également basées sur la formation de jonction p-n mais cette fois-ci par la mise en contact de deux matériaux différents, on parle alors

d'hétérojonction. La couche n est un semi-conducteur de grande bande interdite (CdS avec l'énergie du gap E_g 2,4 eV), qui laisse passer la lumière. On parle alors de couche fenêtre. Les photons sont ensuite absorbés dans la couche de CdTe de type p, appelée absorbeur. La valeur 1,45 eV de la bande d'énergie interdite du CdTe est idéalement adaptée au spectre solaire. En outre, son très grand coefficient d'absorption fait que la quasi-totalité du spectre est absorbée sur une profondeur de 2 μm autorisant ainsi l'utilisation de matériaux relativement impurs, dont la longueur de diffusion des porteurs minoritaires ne dépasse pas quelques μm .

❖ **Matériaux à base de séléniure de cuivre indium gallium**

La fabrication des couches de CISE est plus complexe que celles du CdTe du fait de leur caractère ternaire, voire quaternaire (avec le gallium, CIGSe), ce qui a nécessité une mise au point plus longue. On peut ainsi fixer de façon très modulable, non seulement le gap mais également les autres propriétés (affinité électronique, travail de sortie), en substituant partiellement l'indium avec du gallium, de l'aluminium ou le sélénium par du soufre. L'absorbeur est le CIGSe et les couches fenêtres et d'OCT sont constituées de sulfure de cadmium, zinc ou indium (en substitution potentielle du cadmium) et d'oxyde de zinc, dopé aluminium, tandis que le contact arrière est constitué par une couche de molybdène.

I.6.3. Troisième génération

La disponibilité des matériaux peut être un autre facteur limitant, l'un des inconvénients majeurs des cellules CIGSe provient du fait que le Se, l'In et le Ga sont des matériaux dont les ressources sont limitées. Cela entraîne évidemment des coûts de fabrication plus importants car ces matériaux étant rares, ils sont chers. Ceci a par conséquent conduit à l'émergence d'une troisième génération de cellules solaires, encore au stade de développement mais aux perspectives prometteuses pour l'avenir proche.

❖ **Les cellules multijonctions**

Ces cellules utilisent majoritairement des alliages dérivés de l'arséniure de gallium GaAs, comme montré sur la figure I.8 :

- ✓ une première jonction à grande bande interdite permet de convertir efficacement les photons UV en minimisant les pertes par thermalisation.
- ✓ une seconde jonction située immédiatement derrière possède un gap plus petit et convertit alors de façon optimale les photons visibles qui traversent la première jonction.

- ✓ une troisième jonction à petit gap convertit les photons infrarouges.

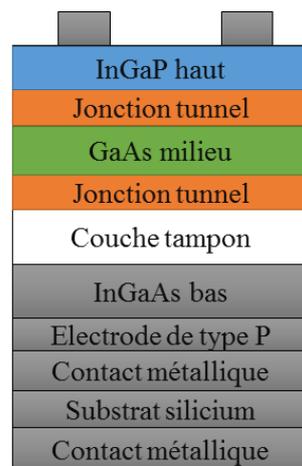


Figure I.6 : Vue schématique de la composition de la cellule à multijonction.

❖ Les cellules nanocristallines à colorant ou cellules de Grätzel

Pour les cellules à colorants, il s'agit d'une matrice poreuse inorganique, fonctionnalisée par le greffage de colorants photoactifs à l'échelle de la monocouche moléculaire et imprégnée par un électrolyte liquide contenant un couple oxydoréducteur permettant de communiquer « électriquement » avec la molécule de colorant.

Le système de référence est constitué d'une couche d'oxyde de titane (TiO_2) frittée dont les particules sont de taille nanométrique, une molécule de colorant à base de ruthénium et un électrolyte non aqueux (acétonitrile) contenant le couple redox iode-iodure.

❖ Cellules organiques

Une des filières émergentes est celle des cellules tout organique. Dans ce cas, on se sert de la propriété semi-conductrice de certains polymères, permettant ainsi de créer des jonctions analogues aux jonctions p-n, et donc d'en faire des cellules solaires. Le saut a été franchi avec l'idée de mélanger intimement deux matériaux organiques permettant ainsi aux excitons (paires électron-trou créées lors de l'excitation lumineuse) d'être plus facilement séparés aux nombreuses interfaces.

I.7. Les applications de l'énergie photovoltaïque

En dehors des applications spatiales à l'origine du développement des techniques photovoltaïques et des applications en électronique, on trouve deux grandes familles d'applications à savoir : [14]

I.7.1. Les générateurs autonomes

Pour l'alimentation de sites isolés du réseau de distribution d'électricité (habitat, relais hertzien, pompage, balisage en mer, électrification rurale des pays du sud, etc.).

I.7.2. Les centrales photovoltaïques

Il est possible d'utiliser un générateur photovoltaïque de façon non autonome, en le connectant au réseau public de distribution d'électricité. Nous aurons alors, une petite centrale de production d'électricité, dont l'énergie sera soit consommée sur place par le propriétaire, soit revendue sur le réseau électrique. En cas de production excédentaire, le générateur photovoltaïque alimente le réseau et inversement, le réseau alimente la distribution en cas de déficit ou hors production solaire.

Le système est donc beaucoup plus simple. Il n'y a plus de batterie (c'est le réseau qui joue ce rôle), il n'y a plus d'armoire de régulation complexe. Ces centrales peuvent être installées sur des maisons d'habitation individuelles, des bâtiments publics ou privés. Elles peuvent remplacer la toiture ou être installées en façade [13].

I.8. Principaux résultats

Les meilleurs rendements obtenus à ce jour par différents fabricants sont résumés dans le tableau I-1.

Matériau	Rendement (%)	Surface (cm ²)	Fabricant	Réf
Si monocristallin	22,4	0,15	StandforsUniversity	[14]
	22,2	8		[15]
	20,9	4	University of New	[16]
	23	4	Souths Wales	[15]
	13,1	15	SlovakTechnicalUniversi	[17]
	16,8	15	tySpectrolab	[15]
Si polycristalline	23,3	≥1	University of New	[18]
	>15(1992)		Souths Wales	
	15,6	4	Photowatt	[19]
			Photowatt	[20]
a-SI : H	9,8	933	Solarex	[21]

a-Si : H/ a-Si _x Ge _{1-x} : H	5,2	1200	Chronar	[21]*
	13,3			[21]
	7,1			[22]*
	7,1			[22]*
	12,4			[23]
a-Si : H/a-SiC : H			Eniricerches.p.a	
a-Si : H/Si-polycrist.			Eniricerches.p.a	
GaAlAs/GaAs	>20			
GaAs/GaAlAs	21,5	4	Kopin	[24]
	25,7	0,4	INSA Lyon	[25]
GaAs/GaInP	27,3	0,25	SERI	[26]
GaAs/GaSb	37		Boeing	[27]*
GaAlAs-GaAs/Si (tandem)	28			[28]
				[28]
a-Si/CuInSe ₂ (en cascade)	15,6	1		[24]
GaAs/CuInSe ₂ (en cascade)	25,8	4	Arco Solar	
			Boeing-Kopin	[21]*
CdS/CdTe	11,2		Ametek	[30]*
	9	100	Ametek	[21]*
	12,3	0,3	Photon Energy	[31]*
	7,3	838	Photon Energy	[31]*
	1,3	1	Matsushita	[31]
	8,1	1200	Matsushita	[31]
	13	0,02	BP Solar	[31]
	9,5	706	BP Solar	[31]
	14,6		University of South Florida	[32]

*Résultats obtenus au Solar Energy Research Institute (SERI).

Tableau I.1 : Résultats obtenus par différents groupes de travail

I.9. Rendements des cellules photovoltaïques en laboratoire

Depuis le début du 21^{nième} siècle l'énergie photovoltaïque (PV) enregistre l'un des taux de croissance les plus élevés au monde. La capacité mondiale installée est passée de 6,083 MW en 2006 à 219,297 MW en 2015 [33]. Cette croissance est due en partie aux avancées technologiques enregistrées dans la production des cellules photovoltaïques sur ses différentes filières. Sur les dix dernières années le rendement moyen des modules PV commercialisés à base de silicium est passé de 12% à 17% et celui des modules PV à base de CdTe est passé de 9% à 16% [33].

En effet, depuis des années nous assistons à des records de rendement dans toutes les filières PV. La traditionnelle carte publiée par NREL (National Renewable Energy Laboratory, USA) sur les records annuels, en laboratoire, des rendements des cellules photovoltaïques montre que le photovoltaïque gardera encore une bonne tendance de croissance sur les années à venir (Figure I.7) [34].

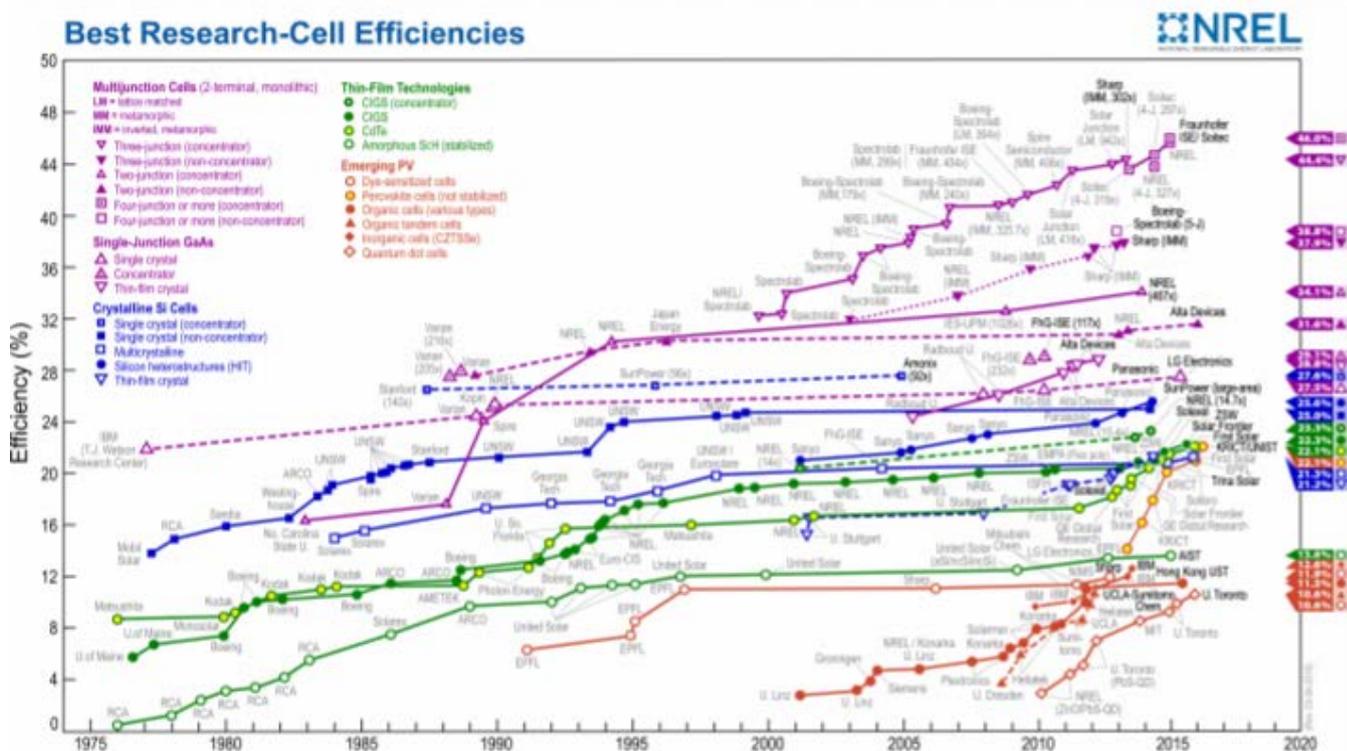


Figure I.7 : l'évolution des meilleurs rendements des cellules photovoltaïques en laboratoire

[34]

Sur le plan recherche, une grande avancée a été enregistrée en 2016 sur les cellules en silicium cristallin (c-Si) hétéro-jonctions. En effet, les laboratoires NREL (USA) et le CSEM (Suisse) ont développé en collaboration une nouvelle cellule InGaP/Si (Indium Gallium

Phosphide) avec un rendement de 29,8%, un record mondial qui dépasse même la limite théorique (29,4%) des cellules PV à base de silicium cristallin [34]. Mais cette évolution ne peut pas cacher la stagnation de l'évolution du rendement des cellules à base de c-Si en mono-jonction. Son évolution est très faible sur les dix dernières années, notamment pour le monocristallin (mono-Si) et le multi-cristallin (mc-Si) les plus commercialisés dans le monde. Tandis que d'autres filières présentent une évolution très importante. De 2013 à 2016 le rendement des cellules CdTe est passé de 17% à 22,1% et les cellules pérovskites sont passées de 13% à 22,1% sur la même période.

I.10. Structure de la photopile à base de Cu-III-VI₂

La plupart des cellules photovoltaïques utilisent des semi-conducteurs pour récolter les paires électron-trou créées par la collision des photons dans le matériau. En effet, chaque matériau possède son propre gap énergétique (bande d'énergie interdite). Tout photon possédant une énergie inférieure à ce gap et arrivant à la surface du matériau n'aura pas assez d'énergie pour arracher un électron au matériau. Le courant produit par un capteur PV est donc beaucoup plus faible que la quantité de photons arrivant sur le matériau car plusieurs conditions doivent être réunies pour que réellement l'énergie d'un photon se traduise en courant.

Le modèle de la cellule en couches minces à base Cu-III-VI₂ est constitué d'un empilement de plusieurs composés qui sont représentés sur la figure I.8 [35] :

❖ Le substrat :

Le plus utilisé est une couche de verre sodé, ainsi que des substrats flexibles ou métalliques sont utilisés, d'épaisseur allant de 1 à 3 mm.

❖ Le contact ohmique inférieur :

Le contacte ohmique est constitué d'une fine couche de molybdène (Mo) d'environ 0,2-1 μm . Le contact ohmique agit comme un réservoir de charges permettant d'extraire correctement les porteurs et la conduction des porteurs de charges est contrôlée par l'impédance du semi-conducteur et limitée par son volume. Dans les dispositifs à haut rendement, le contact est toujours en Mo. Il présente une bonne résistance à la corrosion par le sélénium et remplit tous les critères importants, il est donc principalement utilisé dans les cellules solaires à base de CuInGaSe₂. D'autres matériaux sont actuellement utilisés en tant que contact arrière dans les cellules solaires comme le W, Cr, Ti et Mn.

❖ **La couche absorbeur :**

C'est un semi-conducteur de type p et d'épaisseur de 1 à 2 μm . Il doit présenter un grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible, une bande interdite directe d'une largeur de l'ordre de 1,1-1,7 eV et une conductivité de l'ordre de $1 \cdot 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

❖ **La couche tampon :**

Si une jonction semi-conductrice absorbeur/oxyde transparent conducteur est réalisée, une jonction photovoltaïque peut exister mais son rendement sera limité par l'inadaptation des bandes interdites et les courants de fuites dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains. De ce fait, il est préférable d'introduire une fine couche (10-50 nm), dite couche tampon, entre ces deux composés pour optimiser les performances de la cellule. Cette couche doit être caractérisée par : Un gap d'une valeur comprise entre 2,4 et 3,2 eV et une conductivité de type n de l'ordre de $10^{-3} (\Omega \text{cm})^{-1}$ plus faible que celle de la couche absorbante pour former la jonction.

❖ **Une couche d'oxyde transparent conducteur (TCO) :**

La couche est constituée d'un matériau transparent et conducteur avec une conductivité supérieur à $10^3 (\Omega \text{cm})^{-1}$. De telles propriétés sont obtenues en utilisant des couches minces de SnO_2 , In_2O_3 , de leur alliage ITO (Oxyde d'indium et d'étain) et de ZnO (oxyde de Zinc, parfois dopé à l'Aluminium). Leur transparence est liée à la valeur de leur bande interdite tandis que leurs propriétés électriques dépendent de la composition des couches. Les oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxides) TCO sont des semi-conducteurs dégénérés à large gap. Ils présentent la double propriété d'être de bons conducteurs électriques et transparents dans le domaine du visible.

❖ **Un contact ohmique supérieur (grille métallique) :**

Généralement c'est une couche d'environ 50 nm de Ni suivi d'une couche d'Al d'environ 2 à 3 μm et parfois une couche antireflet (MgF_2) est ajoutée [36]. Le fonctionnement des couches antireflets, repose sur l'adaptation de l'indice de réfraction de la couche de façon à produire des interférences destructives à une certaine longueur d'onde en tenant compte de l'épaisseur de la couche. Le matériau utilisé comme couche antireflet doit être non absorbant dans la gamme du spectre solaire.

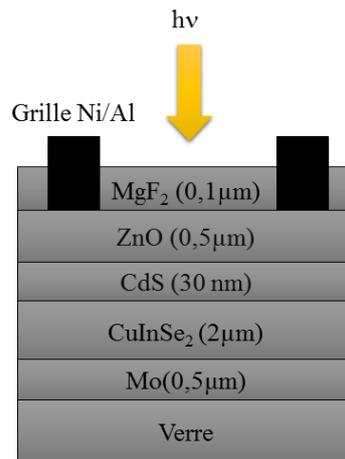


Figure I.8 : Schéma simplifié des composants d'une cellule Photovoltaïque en Couches minces

I.11. Abondance dans la croûte terrestre et coût des éléments constituant l'absorbeur CIGS, CdTe, CZTS(Se), et CTSe.

Les technologies actuelles des cellules solaires en couches minces basées sur des matériaux absorbeurs polycristallines $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}(\text{Se})_2$ (CIGS) et CdTe ont atteint des rendements records de 20,8 et 19,6% pour les dispositifs de laboratoire et ont déjà atteint le stade de la production commerciale [37]. Cependant, les technologies (PV) photovoltaïques de ces films minces souffrent de graves problèmes de toxicité, de coûts de et / ou une faible abondance de matières premières, qui devraient limiter sévèrement la production, le déploiement à grande échelle et la stabilité de ces cellules solaires [38-45]. L'utilisation d'indium (In), de gallium (Ga) et de tellure (Te) a été classé "critique" par le Département Américain de l'Energie (DOE) et la Commission Européenne (CE) [46, 47]. Particulièrement, comme plus de 80% d'In, entrant dans la production de CIGS, produit dans le monde entier est consommé par l'écran plat (FPD) et avec une demande toujours croissante, la stabilité et la viabilité économique de la technologie PV CIGS pourrait être en grand danger dans les années à venir [48]. En outre, en raison des problèmes de santé liés à l'environnement, l'utilisation du cadmium (Cd) entrave la production à grande échelle et le développement de cellules solaires au CdTe [49]. Ainsi, un effort de recherche intense a été déclenché pour développer des alternatives aux matériaux absorbants en couches minces comprenant les éléments non-toxiques, abondant dans la croûte terrestre et peu coûteux qui peuvent produire des dispositifs à haut rendement, être économiquement compétitif avec les sources d'énergie conventionnelles.

Les éléments chimiques constitutifs (Cu, Zn, Sn et S) sont des éléments de motivation faisant du composé CZT(S, Se) ou de son précurseur CTSe un absorbeur d'avenir pour l'élaboration des cellules solaires. La figure I.9 montre les réserves et coûts des différents éléments constituant les matériaux semi-conducteurs absorbeurs utilisés dans les filières couches minces CIGS, CdTe et CZTS.

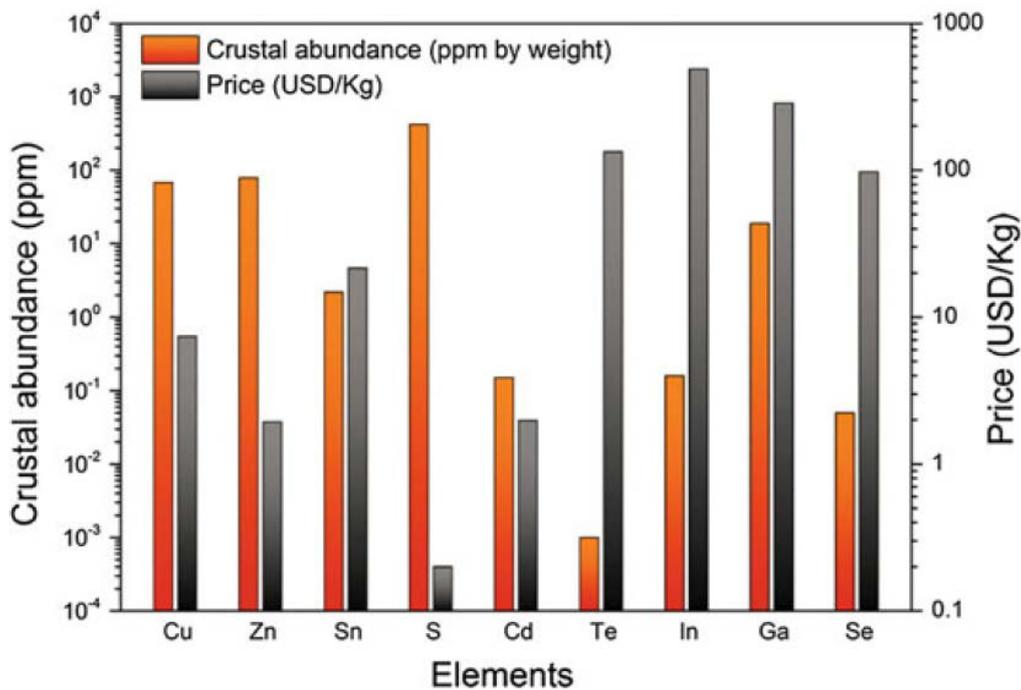


Figure I.9 : Abondance dans la croûte terrestre et coût des éléments constituant des matériaux absorbants CIGS, CdTe et CZTS(Se) pour cellules solaires en couches minces.

[50]

Les réserves de Cu, Zn, Sn et de soufre sur la croûte terrestre est de 68 ppm, 79 ppm, 2,2 ppm et 420 ppm, respectivement, comparativement à 0,16 ppm de In, 0,15 ppm de Cd et 0,001 ppm de Te [51]. La disponibilité de Zn et Sn est environ 500 et 14 fois plus élevée, et la production mondiale est 20 fois et 340 fois plus par rapport à la rareté et cher In [52]. En outre, le prix Zn est près de deux ordres et le prix Sn est une commande de magnitude inférieure à l'indium, tandis que le prix In est en forte hausse [52, 53].

I.12. Généralités sur le ternaire $I_2-IV-VI_3$

Les matériaux ternaires et multicouches de type chalcogénure à semi-conducteur attirent actuellement l'attention des chercheurs en raison de leurs excellentes propriétés thermoélectriques optiques et de leurs nombreuses applications potentielles dans les domaines

de l'électronique et de l'optoélectronique, des matériaux optiques non linéaires, hétérojonction laser, thermoélectrique et cellule photovoltaïque [54-55].

Les semi-conducteurs de chalcogénure multicomposants, tels que $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS), sont des candidats prometteurs pour la collecte de l'énergie solaire, et à ce jour, le rendement le plus élevé atteint pour ce type de cellule solaire est 20,3% [55]. Cependant, en raison de l'offre limitée et de l'augmentation des prix de l'indium et du gallium, il y a une forte tendance à trouver des matériaux alternatifs à forte abondance et à faible coût. Récemment, il y a un intérêt croissant pour les deux composés semi-conducteurs chalcogénure : $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) et $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe). Le rendement le plus élevé atteint pour ces types de cellules solaires est 11,1% [55-61]. Quand l'In est remplacé par le Sn et le Ga par le Zn dans le quaternaire CZTSe, la réduction du coût du matériau actif peut être importante pour une production à grande échelle.

Ces composés ternaires ont été largement étudiés principalement parce qu'ils ont des applications potentielles telles que les dispositifs proches infrarouges du photovoltaïque [62], Batteries Li-ion [63,64], thermoélectriques [65], et dans les dispositifs acousto-optiques [66]. CZTSe est un composé semi-conducteur avec une bande interdite optique directe entre 1,1 et 1,5eV. C'est un candidat très prometteur pour les couches absorbantes dans des cellules solaires [66].

Les études sur les films minces de ces composés sont tout à fait pertinentes pour les applications dans les guides d'ondes en couches minces et les LED, etc....

I.13. Structures cristallines rencontrées :

Les différents composés rencontrés dans le ternaire Cu_2SnSe_3 sont répertoriés dans le tableau I.2. Leur structure cristalline, leurs paramètres de maille et le nombre de motifs par maille y sont précisés, ainsi que leur référence dans la base de données PDF (Powder Data File).

Composé	Symétrie	Paramètres de maille a, b, c / α , β , γ	Z	Référence PDF
Cu	Cubique	a=b=c=3,1472Å $\alpha=\beta=\gamma=90,0000^\circ$	4	00-042-0836
Cu ₂ Se	Cubique	a=b=c=5,7600Å $\alpha=\beta=\gamma=90,0000^\circ$	4	03-065-2882
CuSe	Hexagonale	a=b=3,9480/ c=17,2850 $\alpha=\beta=90^\circ/ \gamma=120,0000^\circ$	6	03-065-3562
CuSe ₂	Cubique	a=b=c=6,116Å $\alpha=\beta=\gamma=90,0000^\circ$	4	00-026-1115
Cu ₇ Se ₄	Hexagonale	a=b=4,272Å/ c=5,272 $\alpha=\beta=90^\circ/ \gamma=120,0000^\circ$		

Tableau I.2 : Listes des composés rencontrés dans le ternaire Cu₂SnSe₃

I.14. La Structure Cu₂SnSe₃ :

Le ternaire CTSe se présente sous trois formes suivant la méthode d'élaboration. Il peut avoir les structures cristallines suivantes :

Structure	Groupes d'espace	Paramètres cristallins	Références
Cubique	F $\bar{4}3m$	a=b=c=5,696Å	[78]
Tétraogonale	I $\bar{4}2d$	a=b=5,689Å c=11,370Å	[79]
Monoclinique	C1c1	a=6,967Å b=12,049Å c=6,945Å	[80]
superstructure monoclinique		a=6,961Å b=12,043Å c=26,481Å	[81]

Tableau I.3 : Les différentes structures de ternaire Cu₂SnSe₃

En général, plus le nombre d'éléments constituant des composants dans un système matériel sont élevés, plus la composition et le contrôle de la phase sont difficiles. Les composés quaternaires CIGS complexes nécessitent un contrôle précis des conditions de croissance, et il en va de même pour les composés CZTS et CZTSe. Par conséquent, des systèmes composés ternaires plus simples, tels que Cu_2SnSe_3 , sont très attrayants, et les nanocristaux de ces matériaux sont très applicables pour la fabrication de cellules solaires en couches minces à faible coût en raison de leur capacité de traitement en solution. Le Cu_2SnSe_3 (CTSe) est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite directe de 0,8-1,1 eV et un coefficient d'absorption élevé $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ [67-71]. Plusieurs techniques ont été utilisées pour déposer le ternaire Cu_2SnSe_3 en couches minces telles que : l'évaporation flash [72], évaporation laser MOCVD [73], Co-évaporation [74], pulvérisation cathodique [75], faisceau d'électrons évaporé etc.

Pour la structure cubique de Cu_2SnSe_3 , Cu et Sn partagent les mêmes positions atomiques avec une occupation de 0,67 et 0,33 respectivement, alors qu'en tétragonale, Cu et Sn ne partagent que le site 4b Wyckoff (0, 0,0,5) avec une occupation de 0,33 et 0,67, respectivement, et avec l'occupation complète de Cu sur le site 4a (0, 0, 0). Cependant, pour la structure monoclinique, Cu et Sn sont ordonnés sur les positions des cations et ne partagent pas les mêmes positions atomiques.

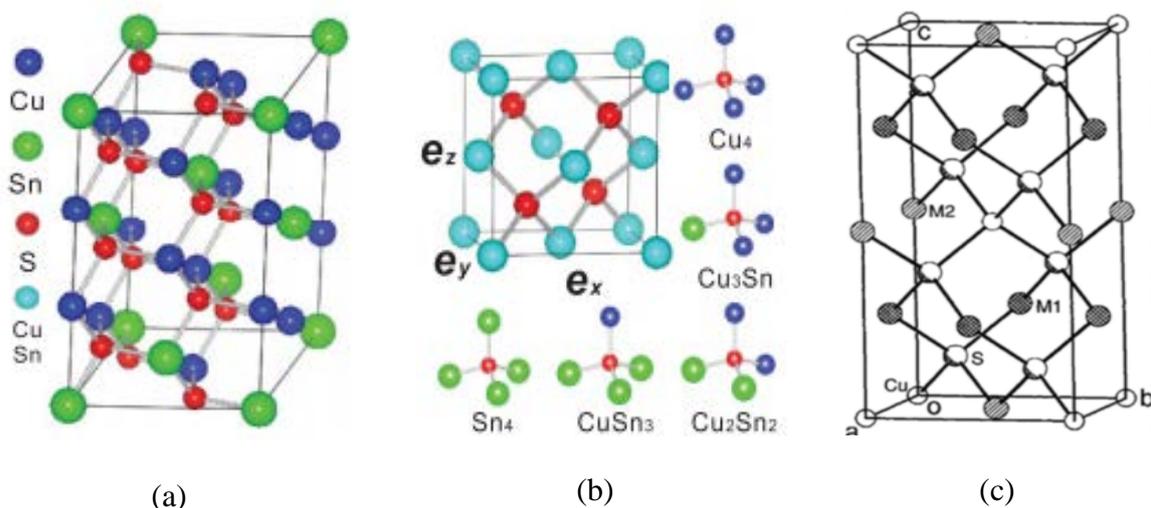


Figure I.10 : La structure cristalline de composés Cu_2SnSe_3 : (a) : Monoclinique avec symétrie Cc , (b) : Cubique avec symétrie $F4\bar{3}m$, (c) structure cellulaire unitaire et coordination atomique de la CTSe tétragonale

I.15 Le diagramme de phase $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$

Le diagramme de phase de la section $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$ a été étudié dans les Réf. [80-82]. Dans le système Cu-Sn-Se, la plupart des recherches ont été réalisées sur le semi-conducteur ternaire Cu_2SnSe_3 . Le composé Cu_2SnSe_3 (figure I.11) formé possède un point de fusion congruente à 963 K [81] ou à 968 K [80,82] et forme des eutectiques avec des composés binaires. Les coordonnées des deux eutectiques sont: 17 mol% de Cu_2Se , 877 K et 73 mol% de Cu_2Se , 943 K [81] ou 16 mol% de Cu_2Se , 853 K et 78 mol% de Cu_2Se , 983 K [82], 20 mol% de Cu_2Se et 76 mol% Cu_2Se [80]. Zotova et Karagodin [80] ont déterminé la solubilité qui ne dépasse pas 3 mol % pour SnSe_2 et 10 mol % pour Cu_2Se . Aux températures eutectiques Cu_2SnSe_3 a une région homogène très étroite et cristallise dans une structure cubique.

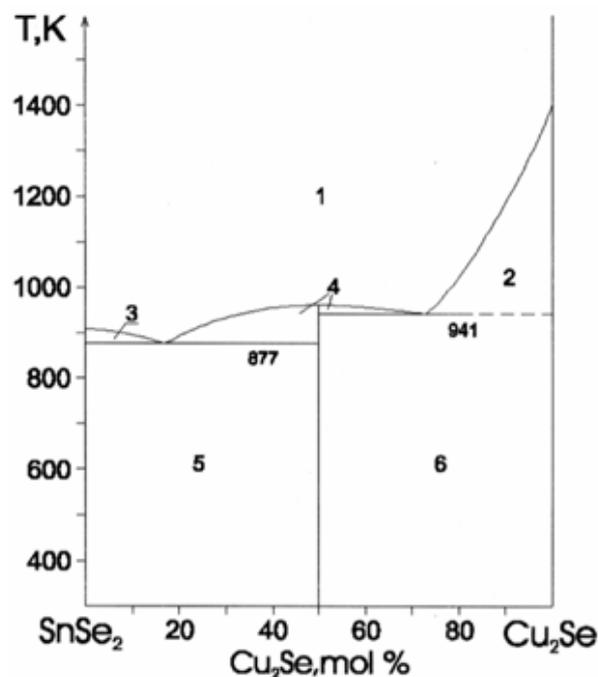


Figure I.11 : Diagramme de phase de la ligne quasi-binaire $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$: (1) L, (2) $L+\text{Cu}_2\text{Se}$, (3) $L+\text{SnSe}_2$, (4) $L+\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$, (5) $\text{SnSe}_2+\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$, (6) $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3+\text{Cu}_2\text{Se}$.

I.15. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté un aperçu sur l'historique de l'énergie photovoltaïque, le principe de base de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, ainsi que les différents types des cellules solaires commercialisées.

Dans le chapitre suivant, nous décrirons les méthodes de préparations de nos échantillons ainsi que les différentes techniques d'élaboration utilisées pour leurs fabrications.

Référence chapitre I

- [1] P. Papet, Nouveaux concepts pour la réalisation de cellules photovoltaïques à contacts interdigités sur substrats mince en silicium cristallin, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2007).
- [2] [www.iea.org/ text base/ nppdf/ free/ \(2009\)/ key stats \(2009\). Pdf.](http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/(2009)/key_stats(2009).pdf)
- [3] H. Reeves, Mal de Terre, science ouverte, éditions du seuil, mars (2003).
- [4] OBSERVER. Baromètre du Solaire Photovoltaïque, Système Solaires. 160, Pages 68-83, (2004).
- [5] M.A. Green, K. Emery, D.L. King, Y. Hishikawa, W. Warta, Solar Cell Efficiency Tables (version 27), Progress in Photovoltaics, Research and Applications. Volume: 14, Issue1, Pages 45-51, (2006).
- [6] O. Palais, Cellules photovoltaïques, la filière silicium cristallin aujourd'hui et demain, Matériaux & Techniques. Volume: 97, Pages 241-245, (2009).
- [7] A.E. Becquerel, Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Volume : 9, Pages 561-567, (1839).
- [8] W. Smith, The action of light on selenium, J.Soc. Telegraph Eng. 2, Pages 31- 33, (1873).
- [9] <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>. (Visitéle: 11 11 2017)
- [10] J.E.Jaffe and A.Zunger, Physical Review B, Volume : 29, Number 4. Pages 1882-1906(1984).
- [11] B.Bourges, D.Mayer, M.Albuisson, L.Wald. Le gisement solaire dans le cas des applications photovoltaïques : Données récentes et nouveaux outils = Solar field concerning the PV systems : recent data and new tools, P. SFT, FRANCE, Editor. 1998, INIST-CNRS, pp1
- [12] B.Estebe, Estimation des températures de paroi pour une mesure de la transition in EDSAZ (RP0503307), E.t. team, Editor, AIRBUS.
- [13] A. BOURAIOU, «Élaboration et Caractérisation des Couches Minces CuInSe₂ par Électrodéposition » ; thèse de doctorat, université mentouri – constantine, Pages 15-26 ; 43-44 (2009).
- [14] A. Rohatgi, 18th IEEE PhotovoltaicSpecialistsConf. 7-13, (1985).
- [15] L.L. Kazmerski, NREL PV AR & D 11th Review meeting, (1992).
- [16] M.A Green, 18th IEEE PhotovoltaicSpecialistsConf. 39-42 (1985).

- [17] M. Ruzinsky and S. Baratka, Proc. 8thE.C. PhotovoltaicSolarEnergyConference, Pages 1422-1426, (1988).
- [18] M.A. Green, Proc. 10th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference. Pages 250-253, (1991).
- [19] M. Claverie, La Recherche, 224, volume : .21, 1016-24 (1990).
- [20] S. Martinuzzi, Communication orale, Séminaire AFME (1991).
- [21] N.G. Dhere, Thin Solid Films, Volumes : 193–194, Part 2. Pages 757-768, (1990).
- [22] C. Gramaccioni, G. Grillo, F. Galluzi and G. Conte, Proc. 10th E.C. PhotovoltaicSolar EnergyConference, Pages132-134, (1991).
- [23] W. Kruhler, R. Plattner and J. Grabmaier, Proc. 8th E.C. PhotovoltaicSolarEnergy, Pages 821- 825, (1988).
- [24] R.L. Moon, L.W James, H.A. Vander Plas, T.O. Yep, G.A. Antypas, Y. Chai, Proc. 13th IEEE PhotovoltaicConference. Pages 859-867, (1978).
- [25] R.P. Faller, R.W. McClelland, B.D. King and J.C.C. Fan, SolarCellsVolume : 27, Issues 1–4, Pages 99-106,(1989).
- [26] L. Mayet, M. Gavand, B. Montegu and A. Laugier, Proc. 10th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Pages 559-562, (1991).
- [27] J.M. Olson, S.R. Kurtz, A.E. Kibbler and P. Faine, Applied Physics Letters, Volume : 56, Issue 7, Pages 623-625,(1990).
- [28] L.M. Fraas, Communication orale, colloque du Departement of Energy (DOE) américain,(1989).
- [29] K. Mitchell, C. Ebercpacher, J. Ermer, K.Pauls, D. Pier and D. Tanner. Proc. 4th Inter Photovoltaic Science and Engineering Conference, Pages 250-253, (1989).
- [30] P.V. Meyers, SolarCellsVolume : 27, Issues 1–4, Pages 91-98,(1988).
- [31] H.W. Schock, 10th E.C. PhotovoltaicSolarEnergyConference, Pages 777-782 (1991).
- [32] T. Chu, NREL PV AR & D 11th Review meeting (1992).
- [33] Photovoltaics report, Fraunhofer Institute for SolarEnergySystems, ISE,2016.
- [34] <http://www.nrel.gov/>
- [35] M.A. Contreras, A.M. Gabor, A.L. Tennant, S. Asher, J. Tuttle, and R. Noun, Progress in Potovoltaics: Research and Applications, Volume: 2, Page 287, (1994).
- [36] M.A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon and R. Noufi, Progress in Potovoltaics: Research and Applications, Volume: 7, Issue4, Pages 311-316, (1999).

- [37] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop : Solar cell efficiency tables (version 42). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 21, Pages : 827–837, (2013)
- [38] M.A. Green: Estimates of the and in prices from direct mining of known ores. *Progress in Photovoltaics*. Volume 17, Issue 5. Pages : 347-359, (2009).
- [39] C.S. Tao, J. Jiang, M. Tao: Natural resource limitations to terawatt-scale solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 95, Issue 12, Pages : 3176-3180, (2011).
- [40] A. Feltrin, A. Freundlich: Material considerations for terawatt level deployment of photovoltaics. *Renewable Energy*. Volume 33, Issue 2, Pages 180-185, (2008).
- [41] A. Zuser, H. Rechberger: Considerations of resource availability in technology development strategies: the case study of photovoltaics. *Resources, Conservation and Recycling*. Volume: 56, Issue 1, November 2011, Pages 56-65, (2011).
- [42] V. Fthenakis: Sustainability of photovoltaics: the case for thin-film solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Volume: 13, Issue 9, Pages 2746-2750. (2009)
- [43] C. Wadia, A.P. Alivisatos, D.M. Kammen: Materials availability expands the opportunity for large-scale photovoltaics deployment. *Environ. Sci. Technol.* Volume: 43, Pages 2072–2077, (2009).
- [44] C. Candelisea, J.F. Speirsa, R.J.K Grossa: Materials availability for thin film (TF) PV technologies development: a real concern? *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume : 15, Issue 9, Pages 4972-4981, (2011).
- [45] M.A. Green: Consolidation of thin-film photovoltaic technology: the coming decade of opportunity. *Progress in photovoltaics: research and applications*; Volume: 14, Pages 383–392, (2006).
- [46] U.S. Department of Energy, *Critical Materials Strategy*, (2010)
- [47] European Commission, *Critical Raw Materials for the EU*, (2010)
- [48] O’Neill, B.: Indium market forces, a commercial perspective. In: *Photovoltaic specialists conference (PVSC), 35th IEEE*, Pages: 000556–000559, (2010).
- [49] V.M. Fthenakis, P.D. Moskowitz: Thin-film photovoltaic cells: Progress in. *Photovoltaics*, Volume: 3, Issue 5, September/October 1995, Pages: 295-306, (1995).
- [50] H. Wang, progress in thin film solar cells based in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *International Journal of Photoenergy*, Volume : 2011, Article ID 801292, Pages 10.
- [51] <http://www.webelements.com/>
- [52] U.S. geological survey, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/>
- [53] <http://www.metalprices.com/>

- [54] P. Jackson; D.Hariskos, E. Lotter, S.Paetel, R.Wuerz, R.Menner, W.Wischmann, M. Powalla, *Progress in Photovoltaics*, Pages894-897, (2011).
- [55] S. Ahmed, K.B.Reuter, O.Gunawan, L.Guo, L.T. Romankiw, H. Deligianni, *Advenced. EnergyMaterials*.Pages253-259, (2012).
- [56] T. K. Todorov, K. B. Reuter, D. B. Mitzi, *High-EfficiencySolarCellwithEarthAbundantLiquid-Processed Absorber. Advenced. Materials*. Volume : 22, Issue20. Pages E156-E159, (2010).
- [57] Q. Guo, G.M. Ford, W.C. Yang, B.C. Walker, E.A.Stach, H. W.Hillhouse, R.J. Agrawal, *Am. Chem. Fabrication of 7.2% Efficient CZTSSeSolarCellsUsing CZTS Nanocrystals, J. American Chemical Society*. Volume : 132 (49), Pages 17384–17386 (2010)
- [58] D.A.R. Barkhouse, O.Gunawan, T.Gokmen, T.K.Todorov, D.B. Mitzi, *Devicecharacteristics of a 10.1% hydrazine-processedCu₂ZnSn(Se,S)₄solarcell. Progress in. Photovoltaics*Volume : 20, Issue1.Pages 6-11, (2012).
- [59] T.K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T.Gokmen, Y. Zhu, D.B. Mitzi, *Beyond 11% Efficiency: Characteristics of State-of-the-Art Cu₂ZnSn(S,Se)₄ SolarCells*Advenced. *EnergyMaterials*. Volume : 3, Issue1. Pages 34-38, (2013).
- [60] K. Jimbo, R. Kimura, T. Kamimura, S. Yamada, W.S. Maw, H. Araki, K.Oishi, H. Katagiri, *Thin Solid Films,Cu₂ZnSnS₄-type thin film solarcellsusingabundantmaterials*Volume : 515, Issue 15, Pages : 5997-5999, (2007).
- [61] O. Gunawan, T. K. Todorov, D. B. Mitzi, *Lossmechanisms in hydrazine-processed Cu₂ZnSn, (Se,S)₄ solarcells Applied Physics Letters* . Volume : 97, Issue 23. Page, 233506.(2010).
- [62] P.A. Fernandes, P.M.P.Salom´e and A.F.d. Cunha, *Astudy of ternary Cu₂SnS₃ and Cu₃SnS₄ thin films prepared by sulfurizing stacked metal precursors. Journal of Physics D: Applied Physics*, Volume : 43, Page 215403, (2010).
- [63] B. Qu, H. Li, M. Zhang, L. Mei, L. Chen, Y. Wang, Q. Li and T. Wang, *Nanoscale*, Volume :3Issue 10, 2011, Pages 4389–4393, (2011).
- [64] B. Qu, M. Zhang, D. Lei, Y. Zeng, Y. Chen, L. Chen, Q. Li, Y. Wang and T. Wang, *J Nanoscale*, Volume3Issue 9, Pages 3646–3651, (2011)
- [65] E.J. Skoug, J.D. Cain and D.T. Morelli, *Journal of Alloys and Compounds*Volume : 506, Issue 1, Pages 18-21, (2010).
- [66] L.K. Samanta, *Phys. StatusSolidi, (a)* 100, Pages K93–K97, (1987).
- [67] G.Marcano, C. Rincon, de Chalbaud, L. M. Bracho, D.B. Perez, G. S Pérez. *Journal of AppliedPhysics*, Volume : 90, Issue 4, Pages 1847-1853, (2001).

- [68] G.S.Babu, Y.B.KishorKumar, Y.B.KumarReddy; V.SundaraRaja, Journal Materials Chemistry and Physics. Volume : 96, Issues 2–3, Pages 442-446, (2006).
- [69] D.H. Kuo, W.D. Haung, Y.S. Huang, J.DeWuc. Yan-J. Linc. J Surface and Coatings Technology. Volume : 205, Supplement 1, Pages S196-S200, (2010).
- [70] D.H Kuo, W.-D.Haung, Y.S Huang, J.D. Wu, Y.-J Lin. Thin Solid Films, Volume : 518, Issue 24, Pages 7218-7221, (2010).
- [71] Hema Chandra, G. LakshmanaKumar, O.Prasada Rao, R.; Uthanna, S. Journal of Materials Science, Volume : 46, Page 6952, (2011).
- [72] G.Hema Chandra, O.LakshmanaKumar, R.Prasada Rao, S.Uthanna J. Mater. Sci., 46 (2011), 6952.
- [73] M. Ibáñez, D. Cadavid, U. Anselmi-Tamburini, R. Zamani, S. Gorsse, W. Li, Antonio M. López, J.R. Morante, J. Arbiold, and A Cabot. Journal of Materials Chemistry A. Volume : Issue 4, page 1421, (2013).
- [74] K.M Kim., H. Tampo, H. Shibata, S.Niki, Thin Solid Films, Volume : 536, Pages 111-114, (2013).
- [75] D.K.Kuo, W.D.Haung, Y.S.Huang, J.D.Wu, Y.J.Lin, Thin Solid Films, Volume : 518, Issue 24, Pages 7218-7221, (2010).
- [76] Rivet, J. Ann. Chim. Phys. 1965, 10, 243.
- [77] H. Hahnw. P. Klingen, H. Ness, Schulze. Naturwissenschaften, Volume : 53, Issue 1, Page 18, (1966).
- [78] G.E. Delgado, A.J. Mora, G.Marcano, C. Rincón. Materials Research Bulletin, Volume : 38, Issue 15, Pages 1949-1955, (2003).
- [79] L.D. Gulay, M. Daszkiewicz, T. A. Ostapyuk, O. S. Klymowych and O. F. Zmiy. Acta Cryst. C66, Pages i58-i60, (2010).
- [80] T.V.Zotova, Sb. nauch. trudov poprobl, Microelectron, MIET Moscow 21 (1975) 59
- [81] J. Rivet, P. Laruelle, J. Flahaut, R. Fishet, Bull. Soc. Chim. France 5 page 1667, (1970).
- [82] O.V. Parasyuk, I.D. Olekseyuk, O.V. Marchuk. Journal of Alloys and Compounds. Volume : 287, Issues 1–2, Pages 197-205, (1999).

*Chapitre II: Techniques
d'élaboration et de
caractérisations de nos
échantillons*

II.1. Elaboration des poudres nanostructurées obtenues par mécanosynthèse

Deux termes sont couramment utilisés dans la littérature pour désigner le processus de broyage réactif haute énergie. La mécanosynthèse proprement dite est un puissant outil permettant la production de poudres nanostructurées métastables à partir d'un mélange de poudres élémentaires (Mechanical alloying). Parallèlement à la mécanosynthèse « directe », le broyage mécanique (Mechanical grinding) consiste à confiner des poudres (de métal pur, intermétallique, alliages) de composition stœchiométrique pour obtenir un matériau nanostructuré qui n'est pas nécessairement homogène.

II.1.1. Types de matériaux soumis au broyage

L'élaboration d'un nouveaux composé à partir de ses éléments par broyage mécanique a comme base les processus de soudage et fracturation répétés assurés par l'action des billes qui frappent une petite quantité de poudre entre eux et entre les billes et la paroi [1 - 3, 4]. La conséquence de la fracture des poudres est la formation de nouvelles surfaces qui peuvent coller sur d'autres particules de poudres ou sur lesquelles des grains peuvent être attachés [5].

Il existe trois types de mélanges de départ qui ont été décrits : systèmes ductile-ductile, ductile-fragile et fragile-fragile.

II.1.2. Mécanisme physique de broyage et formation des phases

L'élaboration par broyage mécanique d'un composé à partir des éléments purs ou combinés est basé sur les phénomènes répétés de soudage et de fracture assurés par l'action des chocs billes-poudres-billes et billes-poudres-paroi de la jarre. Les phénomènes de soudage et de fracture des poudres assurent l'échange de la matière entre les particules durant le broyage, conduisant à un mélange intime, à l'échelle atomique, des éléments de départ. La conséquence de la fracture des particules de poudres est la formation de nouvelles surfaces qui peuvent coller sur d'autres particules ou sur lesquelles des grains peuvent être attachés.

L'énergie introduite dans les poudres peut conduire à la formation de nouvelles phases (amorphes, solutions solides, composés intermétalliques, etc.). En effet, le produit final est obtenu lorsqu'un équilibre entre les processus de fracture et de soudage est atteint, ce qui conduit à une dimension stable pour les particules. Cette dimension minimale des grains est donnée par l'impossibilité de la propagation et la nucléation des fissures dans la cristallite [6]. Ces trois phénomènes sont à l'origine de l'obtention d'une structure nanocristalline (Figure II.1). La poudre subit donc, au cours du broyage, des déformations plastiques draconiennes

engendrant la formation de nombreux défauts ponctuels (lacunes, interstitiels...), ainsi que des bandes de cisaillement constituées de réseaux de dislocations. Les dislocations se réorganisent en parois par annihilation et recombinaison afin de former des sous-joints, et donc des sous-grains [7, 8]. Sous broyage, le taux de déformation plastique augmente énormément [9], ce qui entraîne, d'une part, une augmentation considérable de la dureté du matériau avec le temps de broyage [10, 11] et, d'autre part, un stockage important d'énergie (de l'ordre de 1 à quelques dizaines de kJ/mol), qui ne pourra être libérée que lors de recuits post-broyage [12]. Lorsque la taille limite de grains est atteinte, le taux de déformations diminue légèrement du fait des recombinaisons des dislocations lors de la phase de désorientation des sous-grains les uns par rapport aux autres, puis se stabilise [10, 13, 14].

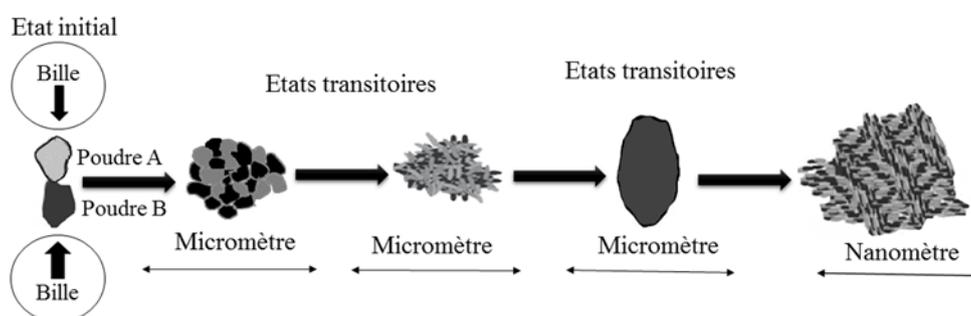


Figure II. 1 : Différentes étapes dans l'évolution des poudres élémentaires pendant le broyage [15].

Différents stades de conglomérations vont être rencontrés : la simple soudure entre deux particules ou plus, puis le stade d'enrobage des particules et enfin le stade d'agglomération des particules entre elles. Le type de phénomène observé dépendra entre autre de la durée de l'opération et de l'affinité des produits. La figure II. 2 présente l'évolution des différents stades de conglomérations au cours du co-broyage.

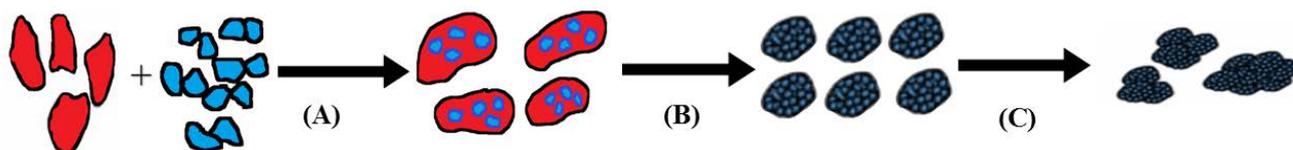


Figure II.2 : Différentes étapes d'agglomération au cours du co-broyage : (a) soudure, (b) enrobage et (c) conglomérations

❖ Fragmentation :

La réduction de la matière en petits fragments ou en poudre est obtenue par l'opération de broyage. Généralement, on distingue trois types de fragmentation :

- ✓ la fragmentation grossière,
- ✓ la fragmentation fine,
- ✓ la fragmentation ultrafine.

A chaque type de fragmentation correspond un appareillage spécifique et des mécanismes de fragmentation particuliers.

❖ Conglomérations :

Lors du co-broyage, des phénomènes d'agglomération ou conglomérations apparaissent et sont responsables de la formation des particules du mélange. Lorsque les forces de surface inter particulaires deviennent importantes, il y a attraction des particules. Le contact devient permanent et deux particules n'en constituent alors plus qu'une seule. Ce processus conduit à une évolution des distributions granulométriques puisque les pourcentages de petites tailles se dépeuplent au détriment des pourcentages de tailles plus importantes.

II.1.3. Les différents broyeurs mécaniques :

Plusieurs types de broyeurs peuvent être utilisés. Ces broyeurs diffèrent par leur capacité, leur vitesse et leur habilité à réduire la contamination. On peut citer les broyeurs de type attriteur, vibrant (Fritsch, Spex) et planétaire (P7).

II.1.3.1. Les broyeurs Attriteurs

Les broyeurs de type attriteur sont largement utilisés dans l'industrie pour produire de larges quantités de poudres (0.5 à 40 kg). Dans lequel plus de 1000 billes de 0,2 à 1 cm de diamètre sont maintenues avec la poudre dans un caisson vertical et sont agitées par des éléments fixés à l'axe, qui tourne (figure II.3.a). Ces broyeurs ont connu des développements permettant leur optimisation tant en ce qui concerne l'homogénéisation du produit, que l'efficacité des chocs mécaniques. Leur vitesse est beaucoup plus faible que les broyeurs planétaires et vibrants. Le broyage agit uniquement par frottements des billes sur la poudre. La température moyenne du creuset peut atteindre 150°C [16]. La durée moyenne d'un broyage est de l'ordre de quelques heures.

II.1.3.2. Les broyeurs à vibrations

Ce broyeur est couramment utilisé en laboratoire pour produire des alliages, poudres nanostructurées, Fabriqué par SPEX, le SPEX 8000 possède une seule jarre qui contient les billes. Pouvant contenir de 2 à 40 billes et traiter une quantité environ 10-20 grammes de poudre. Le principe du broyeur vibrant est basé sur un mouvement de vibration à haute fréquence (20 Hz) d'un cylindre contenant la poudre à broyer et des billes dans trois directions orthogonales (figure I.18 b). Hors chauffage extérieur, la température moyenne du creuset est de l'ordre de 60°C [17]. L'élévation locale de température peut atteindre 200°C [18]. Le Caër et al. [19] ont permis respectivement de modifier des modèles existants ou de créer des modèles de grande capacité permettant de mieux contrôler les paramètres comme la fréquence de chocs. Les performances du broyeur vibratoire vertical sont les suivantes : fréquence = 17 Hz, 30 mm d'amplitude, vitesse d'impact = 3.5 m/s, quantité de poudre maximale : 250g, et La durée moyenne d'un broyage est de l'ordre de 24 h.

II.1.3.3. Les broyeurs planétaires

Les broyeurs planétaires et des broyeurs vibrants verticaux sont les broyeurs ayant connu au cours des cinq dernières années les développements les plus importants. Selon le type de broyeur utilisé, I. Börner et J. Eckert [5] ont montré que la taille finale des grains diffère en fonction des paramètres intrinsèques des broyeurs (vitesse, énergie cinétique, fréquence des chocs,). Dans le tableau ci-dessous nous présentons les différentes caractéristiques des différents types de broyeurs.

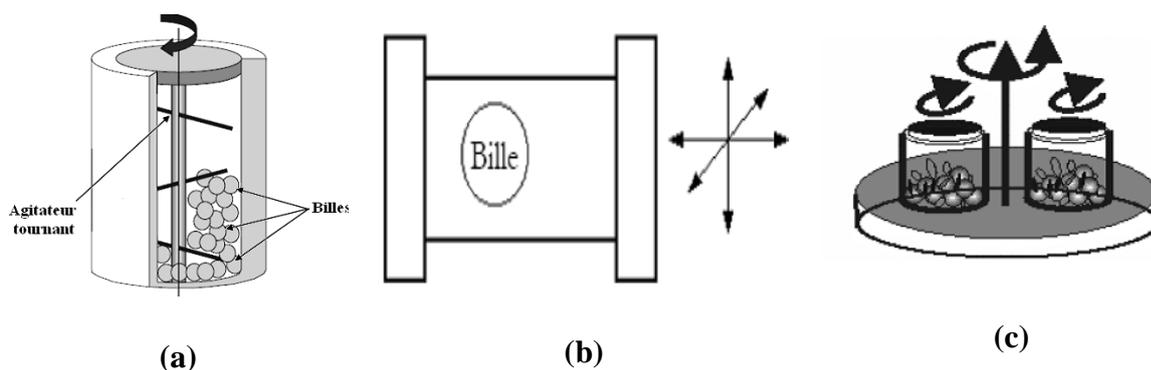


Figure II.3 : Les trois types de broyeurs utilisés en mécanosynthèse (a) Attriteur, (b) Spex et (c) Planétaire.

Différents types de jarres et de billes sont disponibles ; agate, nitrure de silicium, oxyde de zirconium, acier chromé, acier inoxydable, carbure de tungstène.

Paramètres	Attriteur	Vibrant	Planétaire	
			Pulvérisette P5	Pulvérisette G7
Vitesse des billes (m/s)	0-0.8	<3.9	2.5-4.0	0.24-6.58
Energie cinétique (10-3J/billes)	<10	<120	10-400	0.4-303.2
Fréquence des chocs	>1000	200	100	5.0-92.4
Puissances des chocs	<0.001	<0.24	0.01-0.8	0-0.56
Température moyennes d'enceinte(°C)	150	60	50-120	

Tableau II.1 : Caractéristiques des différents types de broyeurs

II.1.4. Paramètres influençant la nature du produit obtenu par mécanosynthèse

La difficulté de la technique de mécanosynthèse est de prévoir quel sera le produit final pour des conditions de broyage données. Dans la plupart des cas, c'est une approche empirique qui permet les paramètres qui influencent la nature des produits obtenus par mécanosynthèse sont la masse des billes, le rapport nombre de billes/masse de poudre la dureté relative de la poudre par rapport à celle des billes et des parois du dispositif (taille finale des grains). La nature des gaz et la température influencent également de manière importante la composition du produit final.

II.1.4.1. Nature des poudres

La structure, la taille et la forme des particules de poudre du produit final sont fortement liées aux caractéristiques du mélange de poudres initiales, telles que la nature chimique, la miscibilité des éléments, la granulométrie ou la dureté dont va dépendre la déformation subie (élastique, plastique) et la composition du mélange initial.

II.1.4.2. Le broyeur

Le broyage agit par chocs et/ou par frottement des billes sur la poudre, suivant le type de broyeur utilisé. Lors du contact des billes avec la poudre, la majeure partie de l'énergie cinétique des billes transférée à la poudre se transforme aussitôt en chaleur. On assiste donc à une élévation locale de température à l'endroit des cisaillements : ils sont entretenus lorsque le broyage agit par frottement, ponctuels lorsque le broyage agit par chocs. Les interactions billes/creuset sont également à l'origine d'une élévation de température de ces derniers. Elles dépendent du mode d'action du broyeur, du nombre de billes présentes dans le creuset, ainsi que de l'intensité de broyage. Lors d'un broyage par frottements, l'énergie mise en jeu lors du broyage étant plus élevée, la température moyenne du creuset est plus élevée que lors d'un broyage par chocs.

II.1.4.3. Temps de broyage

C'est le paramètre qui décrit l'intervalle de temps nécessaire pour obtenir le produit final. Il est choisi de façon qu'un état stationnaire entre les phénomènes de fracture et de soudage des particules de poudre soit atteint à la fin du processus. (Collisions élastiques ou frottements) et de la température de broyage.

II.1.4.4. Rapport massique billes/poudre

Ce rapport doit être choisi de façon judicieuse car il est intimement lié au nombre de collisions par unité de temps qui augmente avec l'augmentation du nombre de billes. De plus, l'augmentation de la fréquence de collisions entraîne une élévation de la température locale qui favorise le processus de diffusion. Généralement, le rapport RBP est compris entre 10:1 et 20:1 [20, 21]. Dans le cas du broyeur planétaire, la valeur 20:1 est la plus utilisée. Alors ce rapport présente un effet significatif sur le temps nécessaire pour atteindre une phase particulière dans la poudre broyée.

II.1.4.5. Atmosphère de broyage

L'une des limitations du broyage mécanique réside dans les risques de contamination associés à l'atmosphère de broyage et/ou aux particules de matière qui peuvent être arrachées aux outils de broyage (jarres et billes) au cours des chocs. Pour empêcher des réactions, telles que l'oxydation, de se produire, on utilise des outils de nature comparable à celle des

mélanges à broyer. Les jarres doivent être scellées dans une boîte à gants sous atmosphère non réactive (Ar, He) ou sous vide secondaire.

II.1.4.6. Température de broyage

Elle a une influence sur le processus de formation du produit final. Une température élevée favorise l'augmentation de la taille des cristallites mais réduit leurs contraintes et la solubilité à l'état solide [22, 23].

II.2. Techniques d'élaboration des matériaux chalcogénures en couches minces

La fabrication des cellules solaires à haut rendement nécessite le développement des méthodes de réalisation appropriées pour l'obtention des couches de meilleure qualité sur des grandes surfaces. Les couches minces des chalcogénures ont été réalisées en utilisant plusieurs techniques dues à la diversité des applications de ces composés.

1. Les méthodes CVD (dépôt chimique en phase vapeur) permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat.
2. La technique PVD (dépôt physique en phase vapeur), où le dépôt est obtenu par condensation d'atomes en phase vapeur. Les éléments formant la couche mince sont introduits sous forme solide et mis en phase vapeur, dans l'enceinte de dépôt, par un procédé physique : pulvérisation ou évaporation.

Les techniques de dépôt les plus souvent utilisées pour la fabrication des couches minces ternaires sont décrites ci-dessous, elles permettent d'avoir des matériaux ayant de bonnes propriétés physiques.

II.2.1. L'évaporation thermique

L'évaporation thermique consiste à chauffer les matériaux, qui vont se déposer sur les substrats, par effet Joule [24]. Les masses des matériaux à déposer sont placées dans des creusets dont les températures de fusion sont suffisamment supérieures aux températures d'évaporation des matériaux. On chauffe les creusets par effet Joule, dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte. Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite jusqu'à ce qu'ils rencontrent les substrats. Il y aura séjour des atomes sur la surface avec échange d'énergie et si la surface est sensiblement plus

froide que l'atome il y aura condensation définitive. Les principaux avantages de cette technique sont les suivants : sa vitesse de dépôt contrôlable, la haute pureté des matériaux et son adaptation aux applications électriques et optiques.

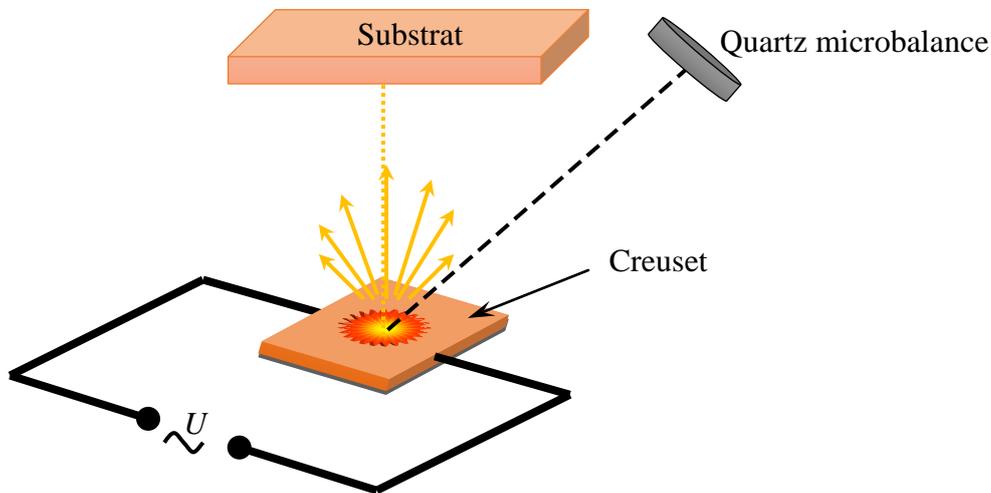


Figure II.4 : Principe de l'évaporation thermique.

II.2.2.L'évaporation flash

Cette technique est une variante d'évaporation par effet joule. Le matériau à évaporer est réduit en poudre fine le creuset est préalablement chauffé et son alimentation se fait à travers un entonnoir à partir d'un vibreur électromagnétique contenant le matériau à déposer. L'évaporation flash présente l'inconvénient de perte de la matière première à cause de l'éjection de la poudre hors du creuset [25].

II.2.3. La coévaporation

La coévaporation est considérée comme la méthode la plus répandue pour la préparation des couches minces [26]. Cette méthode consiste principalement à évaporer simultanément les constituants du composé dans des creusets séparés en chauffant ces derniers par effet Joule [27]. La régulation des taux d'évaporation des différents éléments est effectuée en contrôlant les courants qui traversent les creusets et en enregistrant leurs températures. L'avantage de cette méthode est que l'on peut contrôler les vitesses de dépôt de chaque élément donc leur composition.

II.2.4. La sélénisation

La sélénisation est une méthode prometteuse pour la fabrication des cellules solaires en couches minces chalcopyrite avec de faible coût et à grande échelle. C'est l'étape qui suit

l'évaporation des dépôts métalliques par l'utilisation des différentes approches, dans une atmosphère de Se puis on effectue la sélénisation qui conduit à la formation du matériau.

Pour préparer le CuInSe_2 , différentes approches ont été utilisées et développées. Parmi ces approches, la sélénisation des couches de Cu et d'In empilées en sandwich, en utilisant différents types de sources de Se. De bon résultats ont été obtenus avec le H_2Se mais aussi avec de la vapeur de Se [28]. Une troisième possibilité est l'évaporation d'une couche mince de Se à la surface de la structure. Le recuit de plusieurs piles de Cu, In et Se a également été essayé. Les cellules en couches minces de CuInSe_2 préparées par sélénisation ont donné des rendements de conversion de 12 % [29]. Cette limitation du rendement de la cellule est due à une perte d'In durant le processus de croissance et à la mauvaise adhérence de la couche sur l'électrode de travail.

II.2.5. La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique, consiste à bombarder une cible par des ions (Argon) [30]. L'Argon est introduit à faible pression dans l'enceinte de dépôt. La cathode, sur laquelle est montée la cible de pulvérisation constituée du matériau à déposer, est polarisée négativement par rapport aux autres éléments de l'enceinte, qui eux sont à la masse, d'où le nom de pulvérisation cathodique. Une décharge électrique est amorcée entre la cathode et les substrats, ce qui ionise le milieu gazeux. Il s'ensuit la coexistence dans l'enceinte d'ions positifs, d'espèces neutres et d'électrons : c'est un plasma. Sous l'effet de la différence de potentiel, les ions Argon, attirés par la cathode, viennent bombarder la cible de pulvérisation. Des atomes de la cible sont alors éjectés et vont se déposer sur les substrats. Malgré la faible vitesse de dépôt caractérisant cette technique, elle permet l'obtention des dépôts relativement homogènes.

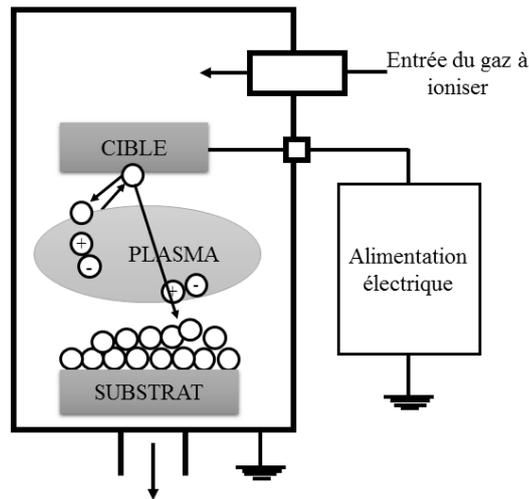


Figure II.5 : Principe d'installation de dépôt par pulvérisation

II.2.6. L'électrodéposition

Elle consiste à élaborer le matériau à partir de bains électrolytiques contenant les éléments du composé sous forme d'ions [31]. Les dépôts sont réalisés en appliquant un potentiel convenable à un substrat en verre trempé dans cette solution. Le substrat est couvert d'une couche de Molybdène qui joue le rôle d'électrode. Les cations se déposent au début de l'électrolyse sur la surface cathodique ; lorsqu'ils sont suffisamment nombreux, le germe croîtra, comme un résultat de la combinaison des réactions partielles et le cristal se développe suivant des orientations privilégiées.

II.2.7. Le bombardement électronique

Cette méthode est basée sur l'émission d'un faisceau d'électrons d'énergie suffisante sur un matériau. Les électrons sont créés par chauffage d'un filament et se focalisent à l'aide d'une différence de potentiel électronique et un champ magnétique. Ce dernier incurve le faisceau d'électrons vers le creuset où est déposé le matériau qui s'échauffe sous l'effet du bombardement d'électrons et s'évapore.

II.2.8. L'ablation laser

Technique plus récente, l'ablation laser est de plus en plus utilisée pour le dépôt des couches minces chalcogénures. Elle présente l'avantage de garder une stœchiométrie proche de celle de la cible. Son principe est qu'un laser pulsé vient bombarder le matériau cible constitué du matériau à déposer. Lorsque sa densité de puissance est suffisamment élevée, une

certaine quantité de matière est éjectée de la cible, perpendiculairement à sa surface, et va se déposer sur un substrat chauffé placé en face.

L'ablation laser présente un certain nombre d'avantages dont sa simplicité de mise en œuvre, un transfert stœchiométrique des éléments métalliques de la cible vers le substrat même dans le cas des matériaux complexes, enfin, une très bonne adhérence et une bonne cristallisation des dépôts. Le principal inconvénient de cette technique concerne la formation fréquente de gouttelettes nuisant à l'état de surface des films. On peut noter également une vitesse de dépôt faible ainsi que des problèmes d'uniformité en épaisseur.

II.3.Synthèse du composé Cu_2SnSe_3

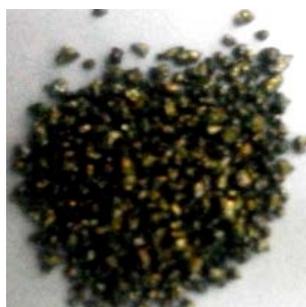
La synthèse d'échantillon Cu_2SnSe_3 en poudre a été réalisée par la méthode "mécanosynthèse". Les éléments chimiques (Cu, Sn et Se) constituants ce composé sont des grains et ont un degré de pureté de 99.999 % (5N). Ceux-ci ont été pesés en quantités stœchiométriques avec une masse totale de 4g. La méthode consiste à choisir une masse initiale de Cu (2g) et calculer les masses de Cu et de Sn à partir des relations décrites dans le tableau II.1 de manière à obtenir des compositions finales stœchiométriques.

$M_{\text{Cu}} = 2g$	
$m_{(\text{Sn})} = \frac{2M_{(\text{Sn})}}{M_{(\text{Cu})}} = 1.33g$	$m_{(\text{Se})} = \frac{2M_{(\text{Se})} \times 3}{M_{(\text{Cu})}} = 0.66g$

Tableau II.2 : Résultats des pesées expérimentales



Cu



Sn



Se

Figure II.6 : Les éléments chimiques utilisés pour la mécanosynthèse.

II.3.1. Description du broyeur planétaire

Le mélange stœchiométrique de 4 grammes des précurseurs a été broyé par un broyeur planétaire Frisch P7 qui se trouve au sein de notre laboratoire (Figure II.7) constitué d'un plateau animé d'un mouvement de rotation. Sur ce plateau sont disposés deux jarres tournant autour de leurs axes dans le sens opposé. Les forces centrifuges résultantes de ces mouvements agissent sur le contenu des jarres en produisant des chocs à très haute énergie ainsi que de frottements des billes sur les parois des jarres. Ce procédé particulièrement efficace permet ainsi d'obtenir des poudres métastables et de dimensions nanométriques. La figure II.7 représente le broyeur planétaire utilisé dans ce travail.



Figure II.7 : Broyeur planétaire de type Frisch P7

II.3.2. Mécanisme de la mécanosynthèse

Dans un broyeur planétaire à billes, chaque jarre représente une « planète » placée sur une plateforme circulaire. Comme la jarre et le disque tourne dans des directions opposées, la force centrifuge générée par le disque et la jarre une fois s'ajoute et une autre fois se retranche, (forces opposées en direction). La très grande énergie de broyage ainsi engendrée permet de réduire la matière des échantillons en particules ultrafines. L'énorme accélération des billes catapultées d'une paroi à l'autre des jarres génère une force d'impact importante sur

les constituants et suscite des effets de broyage additionnels par frottement. La figure II.8 représente le principe de fonctionnement du broyeur planétaire.

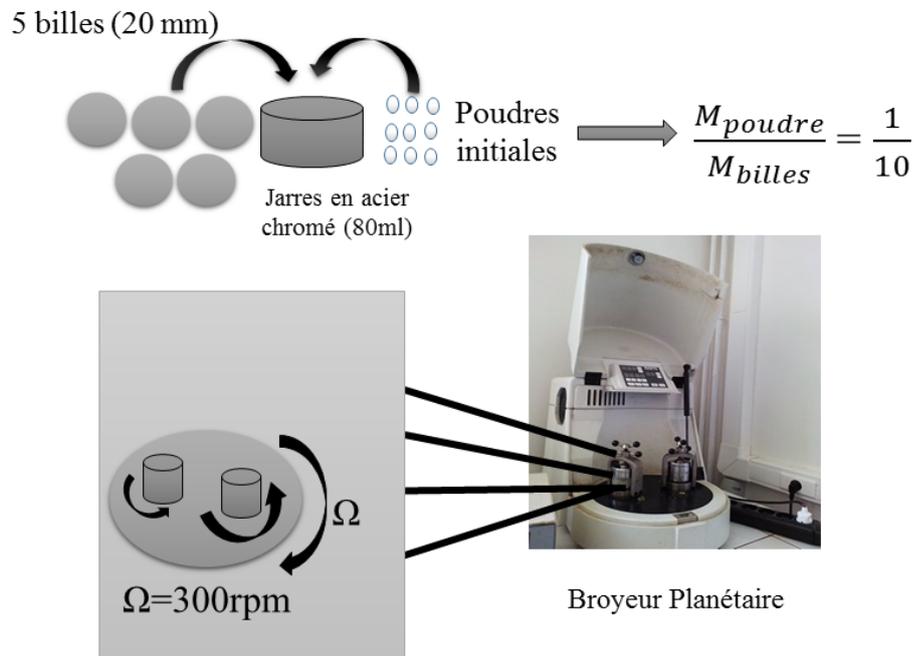


Figure II.8 : Mouvement des billes à l'intérieur de la jarre

II.3.3. Paramètres de broyage

Il est à noter que l'étanchéité entre la jarre et le couvercle est assurée par un joint en téflon. Avant l'entame de l'expérience, la jarre et les billes sont nettoyées avec de l'eau une première fois suivi d'un dégraissage au méthanol pendant 10 min, puis au sable et enfin suivi d'un deuxième rinçage. La fin de l'opération consiste encore en un autre dégraissage au méthanol et enfin un séchage. Une fois l'opération du broyage terminée, les poudres obtenues sont extraites des jarres avec précaution de l'intérieur de l'enceinte. Au cours de chaque temps de broyage un repos de 15 min est nécessaire pour éviter un échauffement trop important de la jarre.

Pour mener de manière réussie le procédé de broyage du composé étudié, nous avons été amenés à fixer certains paramètres durant cette étude à savoir :

- ✓ Les deux jarres utilisées sont en acier inoxydable d'un volume de 45 ml.
- ✓ Le rapport masse de la poudre sur la masse des billes est égale à 1/10.

- ✓ Pour éviter la contamination des éléments par l'oxygène, les différents composants (Cu, Sn et Se) une fois pesés sont introduits dans les jarres à l'intérieur d'une enceinte où règne une atmosphère contrôlée d'argon purifié.
- ✓ La vitesse de rotation Ω nécessaire à l'apparition de la phase désirée a été fixée à 300 tours/min.

Les valeurs de la malléabilité, dureté et de la température d'ébullition sont présentées dans le tableau II.3.

Matériau	Malléabilité	Dureté (Mohs)	Température d'ébullition (°C)
Sélénium	6	2	685
Etain	3	1,8	2602
Cuivre	8	3	2595
Acier inoxydable	/	5	/

Tableau II.3 : Dureté des matériaux à broyer et des éléments de broyage

II.4. Croissance des couches minces Cu_2SnSe_3 par évaporation thermique

C'est la méthode la plus répandue et qui est longuement décrite dans les articles, que l'évaporation soit faite par chauffage d'un creuset (notre étude), par bombardement électronique ou par évaporation éclair (ou flash). Malgré sa simplicité, l'évaporation thermique présente un défaut majeur, 80% au moins de la charge du creuset est perdue sur les parois de l'enceinte.

II.4.1. Procédure expérimentale

Les produits des éléments Cu, Sn et Se ont un degré de pureté de 99.999 (5N). Une pesée des éléments précédents est effectuée avant chaque dépôt. Pour les dépôts réalisés par la méthode d'évaporation thermique, il est important de connaître la masse nécessaire de chaque élément afin d'obtenir la stœchiométrie dépendant de la température du substrat, de la vitesse et de la température d'évaporation.

La méthode d'évaporation thermique sous vide utilisée dans ce travail est une technique bien maîtrisée dans notre laboratoire. Pour réaliser une évaporation, on commence par préparer le groupe à vide, puis on nettoie les substrats que l'on dispose ensuite dans le groupe. Un dégazage précède l'évaporation proprement dite.

❖ Les substrats

La préparation des substrats est une condition essentielle pour la réalisation des couches minces homogènes. Lors de l'obtention des couches, la présence de polluants à la surface du substrat empêche les réactions chimiques. Les substrats sont choisis en fonction des mesures que l'on désire effectuer sur les couches minces. Ces substrats sont découpés à partir de lames de verre Corning a Ts = 300 °C.7059, de Si(100) ou des grilles de Ni à membrane de carbone (3mm, 200mesh) pour le microscope électronique en transmission. Pour les plaquettes de verre, de dimensions 10x10x0.5mm³

Utilisées comme substrats seront découpées à l'aide d'une pointe en diamant. La procédure de nettoyage des substrats est décrite ci-dessous :

- ✓ Lavage à l'acétone dans une cuve à ultrason pendant 15 min pour enlever les traces de graisse.
- ✓ Lavage puis rinçage à l'eau distillée.
- ✓ rinçage une deuxième fois à l'acétone.
- ✓ lavage avec de l'eau distillée.
- ✓ séchage des substrats individuellement avec du papier filtre.

Malgré le choix des lamelles de verre comme substrats, celles-ci doivent en plus subir une augmentation de température (passage électrique) pour minimiser l'effet de dissociation qui peut être produit durant l'évaporation des grains. En effet, le porte substrat de cette enceinte est équipé d'un système de chauffage qui comporte une chaufferette placée en contact avec les substrats. La température à atteindre doit être inférieure à celle du creuset [32] pour rendre possible la condensation des atomes, et elle sera contrôlée par un thermocouple juste aux surfaces des substrats.

II.4.2. Description du dispositif d'évaporation

Dans ce travail, nous avons employé un dispositif d'évaporation au chauffage par résistance (effet Joule). Ce dispositif (Evaporateur Balzers) est représenté sur la figure II.9. Le dispositif expérimental de l'évaporation sous vide est composé de :

- ✓ d'une enceinte à vide avec son système de pompage.
- ✓ d'un porte substrat couplé à un système de chauffage.
- ✓ d'un vibreur d'alimentation électromagnétique.

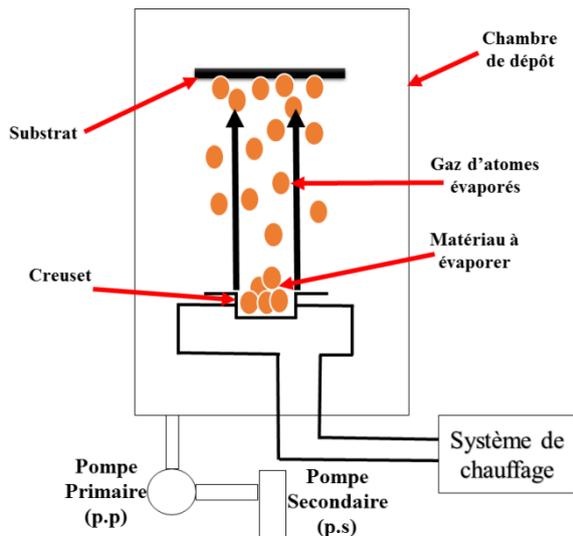


Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide.

Figure II.9 : L'évaporation thermique

❖ Enceinte à vide

Cette dernière est un cylindre en acier inoxydable de diamètre extérieur égal à 52 cm avec un couvercle supérieur amovible (pour la maintenir en position de travail et accéder à l'intérieur). Elle contient des hublots permettant d'observer les échantillons lors de dépôt. A la base de l'enceinte, ils existent des passages à vide pour raccorder les appareils de mesure ou d'autres dispositifs. Un creuset en Tantale sous forme de bateau est fixé sur deux électrodes. Il est positionné à une distance de 15 cm, en face du porte substrat. La mise sous vide de l'enceinte s'effectue par pompage primaire suivi d'un pompage secondaire.

❖ Système de pompage et contrôle de pression

Durant la procédure d'évaporation, la pression doit être aussi faible que possible pour protéger nos échantillons de toute forme de pollution et réduire tout choc ou contamination entre les espèces réactives et l'éventuel gaz résiduels. Cependant, le vide dans l'enceinte est généré par deux types de pompage, un vide primaire ($3 \cdot 10^{-2}$ - 10^{-2} Torr) est assuré par une pompe mécanique à palettes, des jauges de type Pirani sont utilisées pour mesurer la pression durant ce pompage. Pour les pressions moins élevées (le pompage secondaire) on utilise des jauges de type Penning pour mesurer le vide à atteindre grâce à une pompe à diffusion d'huile de type Balzers. L'ensemble des pompes nous permet d'atteindre un vide de $2 \cdot 10^{-6}$ Torr après deux heures.

II.4.3. La réalisation des couches minces

Avant toute manipulation, il est impératif de vérifier l'état de propreté de l'enceinte d'évaporation, il faut procéder à une aspiration à sec de l'intérieur de l'enceinte et si nécessaire à un nettoyage par papier imbibé à l'eau, à l'éthanol et finalement à un dernier passage à l'acétone. La poudre du matériau à évaporer est placée directement dans le creuset. On ferme l'enceinte, et on procède ensuite à la mise sous vide de 4.10^{-6} Torr, pendant deux heures.

Le chauffage du creuset se fait par un passage électrique de 10 A jusqu'à une température suffisante $> 1200^{\circ}\text{C}$. La poudre sera évaporée et déposée sur les substrats. Dans le but d'éviter une élévation de température du système de chauffage du creuset lors de l'évaporation, un système de refroidissement à circuit d'eau est utilisé pour les contacts des électrodes du creuset.

II.5. Techniques de caractérisation

Pour déterminer les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques, de nos échantillons élaborés, nous avons utilisé plusieurs techniques à savoir, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (SEM) plus EDS, la microscopie électronique à transmission (TEM), spectrophotomètre et Van Der Pauw.

II.5.1. Analyse structurale par la diffraction des rayons X

II.5.1.1. Principe

La diffraction des rayons X, en mode (θ - 2θ), est utilisée pour mesurer les contraintes résiduelles présentes dans le matériau. Pour cela, l'échantillon analysé est irradié à l'aide d'une source d'énergie. Elle nous a permis de vérifier les structures et la cristallinité des phases présentes dans le matériau et d'évaluer le degré d'orientation et les paramètres de maille. L'appareil utilisé est un diffractomètre de marque Philips Xpert NPD Pro de conception Bragg- Brentano. La source de radiation des rayons X est une anticathode en cuivre délivrant le rayonnement Cu ($K\alpha$) de longueur d'onde $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. L'échantillon a subi un balayage de 2θ variant de 10° to 100° avec un pas de 0.02° et le temps de pas de 2 secondes. Le schéma du principe de cet appareil est donné par la figure .II.10.

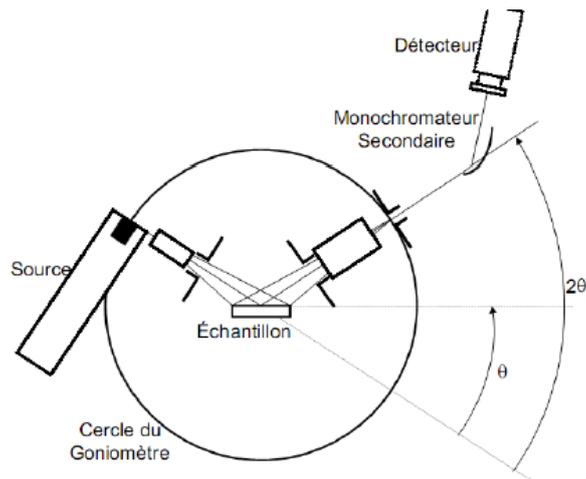


Figure II.10 : Principe de fonctionnement du diffractomètre en mode $\theta-2\theta$

La surface de l'échantillon est irradiée avec un faisceau de rayons X à un angle 2θ sous une tension de 40KV et un courant de 20 mA. Il y aura absorption d'une partie d'énergie et excitation des atomes avec émission de radiations dans toutes des directions. Les radiations émises par les plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté, autrement dit seuls les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon diffractent. Les diffractogrammes issus de l'expérience sont exploités pour l'identification de la phase principale et d'éventuelles phases secondaires en s'aidant des fiches JCPDS (Comité mixte des normes de diffraction des poudres) contenant les données de référence des matériaux considérés. Dans la Figure II.11, seuls les cristaux des grains A et B respectent la loi de Bragg et conduisent donc à une diffraction. Dans le cas du grain C, il faudrait effectuer une rotation d'angle ψ pour respecter la loi de Bragg et permettre la diffraction de ses cristaux. En relevant la valeur des angles auxquels le pic de diffraction apparaît, la distance interréticulaire entre plans cristallins peut être calculée. Si le matériau est contraint (présence d'un chargement ou de contraintes résiduelles) alors les distances interréticulaires relevées seront différentes de celle d'un matériau vierge de contraintes et la différence sera proportionnelle aux contraintes agissant sur les plans. Les contraintes résiduelles prenant place à la surface d'un matériau sont calculées à l'aide de mesures d'intensité réalisées selon différents angles ψ . En exploitant la variation des angles θ en fonction des angles ψ (tracé de 2θ en fonction de $\sin^2\psi$), la théorie de l'élasticité linéaire est ensuite utilisée pour déterminer les contraintes (appliquées ou résiduelles) agissant sur les plans diffractant [33].

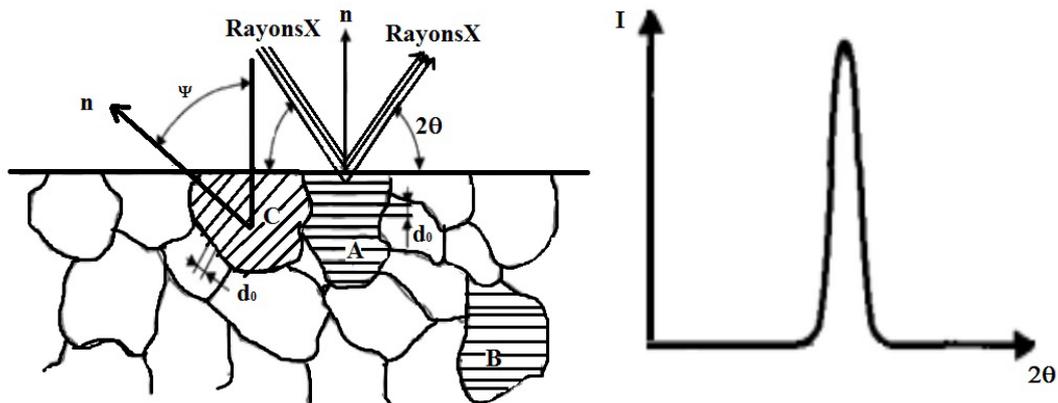


Figure II.11 : Principe de la diffraction des rayons X et de la loi de Bragg, d'après [34].

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

- ✓ L'identification de matériau de la synthèse et l'estimation qualitative du taux de cristallinité et les défauts d'empilement par la forme et l'intensité des pics.
- ✓ Détermination de la structure par indexation des pics et des paramètres de maille par affinement de la structure.
- ✓ Déduction de la présence des phases secondaires et leur teneur dans le matériau par la position des pics.
- ✓ L'orientation des cristallites par la présence ou l'absence de réflexions.
- ✓ Détermination de la taille des cristallites par la mesure de la largeur des pics à mi-hauteur.

II.5.1.2. Exploitation des spectres DRX

Nous allons utiliser les spectres DRX des échantillons pour calculer :

❖ la distance interréticulaire d_{hkl}

On calcule la distance interréticulaire d_{hkl} à partir de la formule de Bragg :

$$2d_{(hkl)} \sin(\theta) = n\lambda \quad (II.1)$$

où h, k et l sont les indices des plans diffractant dits *en position de Bragg*

d_{hkl} est la distance interréticulaire entre ces plans

λ est la longueur d'onde des électrons incidents

n est l'ordre de diffraction

❖ **Les paramètres de maille**

A chaque pic correspond un angle de diffraction, donc une distance inter plans d_{hkl} dans l'espace réciproque est donnée d'après la loi de Bragg par la formule suivante :

$$d_{(hkl)} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (II.2)$$

D'autre part, pour la structure de Cu_2SnSe_3 , qui est cubique (cette étude), i.e. $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$ et $a = b = c$

Dans le cas du système cubiques auquel appartient les matériaux étudiés dans ce travail, le paramètre de maille est déterminé à partir des données des diffraction, en utilisant les relations suivantes[35] :

$$a = d_{(hkl)}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (II.3)$$

❖ **La taille des cristallites et les microdéformations**

Il est connu que l'élargissement instrumental et l'élargissement provenant de l'échantillon lui-même. Ce dernier est un résultat de la diminution de la taille des cristallites D , l'augmentation des microdéformations ε , etc...

L'élargissement observé sur une raie peut être simulé par une convolution d'une fonction de Cauchy et une fonction de Gauss. Dans cette convolution, on considère que la composante Cauchy et la composante Gauss sont respectivement dûes à la taille des cristallites et les microdéformations, et afin de séparer la contribution de la taille des cristallites et les microdéformations dans l'élargissement des pics, nous utilisons l'approche proposée par Halder et Wagner. Dans ce qui suit, nous proposons une description brève de ce model :

$$\left(\frac{\beta_{sou}^*}{d^*}\right)^2 = \frac{1}{\langle G_s \rangle} \frac{\beta_{stru}^*}{(d^*)^2} + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \quad (II.4)$$

Ou d^* est la distance interréticulaire considérée dans le réseau réciproque, et β^* est donné par la formule suivante :

$$\beta_{sou}^* = \beta_{exp}^* - \frac{(\beta_{instr}^*)^2}{\beta_{exp}^*} \quad (II.5)$$

Avec β_{exp}^* et β_{instr}^* ont exprimés dans le réseau direct par les expressions suivantes :

$$\beta_{sou}^* = \beta_{exp}^* \frac{\cos\theta}{\lambda} \quad (II.6)$$

Et

$$\beta_{instr}^* = \beta_{instr}^* \frac{\cos\theta}{\lambda} \quad (II.7)$$

Ou β_{exp} et β_{instr} sont respectivement l'élargissement expérimental ; c.à.d. observé sur le pic de diffraction et l'élargissement instrumental, et λ est la longueur d'onde d'irradiation.

Après le calcul de β_{stru}^* et d^* pour les différentes conditions expérimentales d'élaboration des échantillons, nous présentons les évolutions de $\left(\frac{\beta_{stru}^*}{d^*}\right)^2$ en fonction de $\frac{\beta_{stru}^*}{(d^*)^2}$, nous obtenus une droite dont la pente est l'inverse de la taille des cristallites et l'intersection de l'extrapolation de cette droite avec l'axe des $\left(\frac{\beta_{stru}^*}{d^*}\right)^2$ est proportionnelle à la microdéformation ε , ce modèle n'est applicable que pour une structure ou il apparait trois pics et plus.

Nous pouvons également calculer la taille moyenne des cristallites. En effet, la formule de Scherrer permet d'estimer la taille moyenne des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur de la raie la plus intense sur le diffractogramme [36,37]

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (II.8)$$

où D est la taille moyenne des cristallites

K est facteur de forme. Ce facteur vaut 0,9 pour des cristallites de forme isotrope ou quasi-isotrope

λ est la longueur d'onde des électrons incidents

θ est angle de diffraction

En utilisant la taille des cristallites D, la densité des dislocations δ ainsi que la microdéformation ε sont évalués respectivement par les équations suivantes [38] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (II.9)$$

et

$$\varepsilon = \frac{1}{4}\beta\cos\theta \quad (II.10)$$

II.5.2. Morphologie et composition

II.5.2.1. Microscopie électronique à balayage M.E.B

L'observation de morphologie de surface et l'analyse chimique ont été effectuées en utilisant une microscopie électronique à balayage (MEB) Jeol JSM 6400. Elle permet de visualiser la morphologie des couches minces en coupe transverse et en vue plane, d'estimer la taille des grains ainsi que leurs orientations, d'estimer l'épaisseur du film, de détecter les phases secondaires, d'estimer l'uniformité et la porosité du film, et enfin donner des informations sur le mode de croissance du film [39]

Le principe du MEB consiste à focaliser, par des lentilles électromagnétiques, un faisceau d'électrons primaires, issus du canon à électrons, sur la surface du film situé dans une enceinte sous vide. Lors de l'interaction des électrons incidents avec la surface du film, des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons de Auger et des rayons X sont produits (Figure II.12) [40]. Les électrons secondaires sont éjectés du nuage électronique de l'atome lorsque l'électron incident cède une quantité de son énergie, ils sont sensibles aux variations de la surface de l'échantillon.

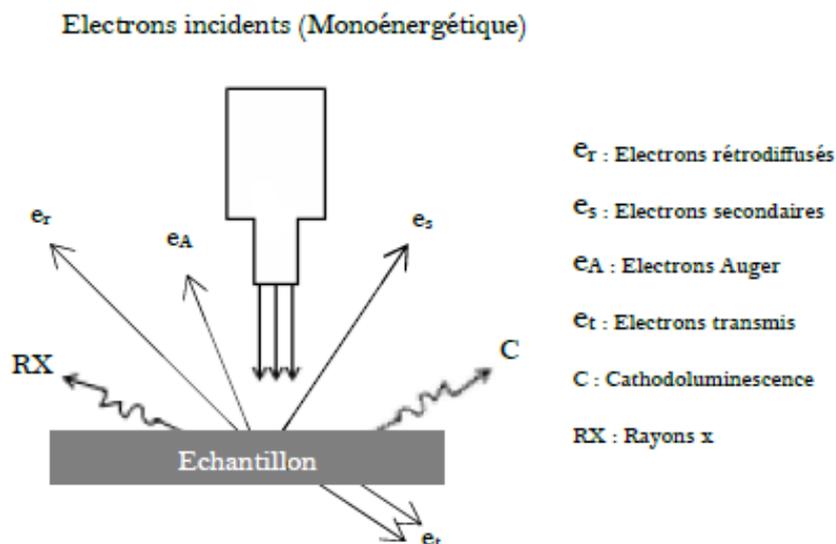


Figure II.12 : Les radiations résultantes lors de l'interaction des électrons primaires issus de la colonne avec la surface de l'échantillon.

Les électrons rétrodiffusés proviennent de l'interaction des électrons primaires avec le noyau, ils sont sensibles au numéro atomique.

Les électrons Auger proviennent de la désexcitation de l'atome après éjection d'un électron d'une couche profonde, ils sont sensibles au type de liaisons chimique.

Les rayons X sont issus de la désexcitation de l'atome, ils donnent des informations sur la composition chimique de la couche.

Les produits d'interaction, cités ci-dessus, sont collectés par des détecteurs de grande efficacité et se transmettent par la suite à l'écran cathodique sous forme des signaux électriques.

L'échantillon à caractériser par le MEB doit être conducteur. Pour un échantillon isolant, on doit d'abord le métalliser par une couche fine, généralement en carbone ou en or, dont le but est d'éviter l'accumulation des électrons sur sa surface qui rend l'observation impossible.

Parmi la vaste gamme de signaux, on peut distinguer [41] :

- ✓ les électrons secondaires qui sont issus de l'interaction inélastique des électrons primaires avec les électrons orbitaux (en particulier les électrons de valence). Les électrons secondaires possèdent en moyenne une énergie de l'ordre de quelques électrons-volts
- ✓ les électrons rétrodiffusés qui proviennent du faisceau primaire et qui ont une énergie comprise entre 0 et E_0 , la plupart n'ayant subi qu'un nombre limité de chocs élastiques ou quasi élastiques
- ✓ les électrons Auger, absorbés, transmis,
- ✓ les photons : X, visible, UV, IR...
- ✓ les paires électrons-trous (semi-conducteurs).

II.5.2.2. Spectrométrie à sélection d'énergie (EDS-X)

Energie de dispersion des rayons X (en engl. Energy Dispersive Spectroscopy EDS) 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 élémentaires ou de profils de concentration. Pour ce faire, elle associe la microscopie électronique à balayage (MEB) à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X (EDX ou EDS).

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.

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.

II.5.2.3. Le microscope électronique en transmission M.E.T

Après les caractérisations aux rayons X et l'observation au M.E.B, ce chapitre décrit une analyse plus fine des structures, visant la connaissance et la visualisation de la microstructure avec l'aide de l'analyse locale des éléments des couches minces.

Différentes méthodes existent, qui permettent de mener à bien cette analyse, avec une résolution suffisante. Elles sont rattachées principalement à la microscopie électronique en transmission.

La microscopie électronique en transmission permet, dans ses deux modes : conventionnel (MET) et haute résolution (MEHR), une visualisation directe de l'échantillon, à des grossissements compris entre 10^3 et 10^6 . Dans le cas de nos échantillons, il sera donc possible de déterminer la distribution de tailles des nanoparticules, et leur structure cristalline à partir des clichés de diffraction et des observations hautes résolution. Cette technique, couramment utilisée dans le domaine des matériaux, est décrite dans de nombreux ouvrages, dont ceux cités en référence [42-44] ; nous en rappellerons ici brièvement le principe.

II.5.2.3.1. Principe

Un microscope électronique à transmission (figure II.13) comprend un canon à électrons et un ensemble de lentilles dont les fonctions sont analogues à celles d'un microscope optique.

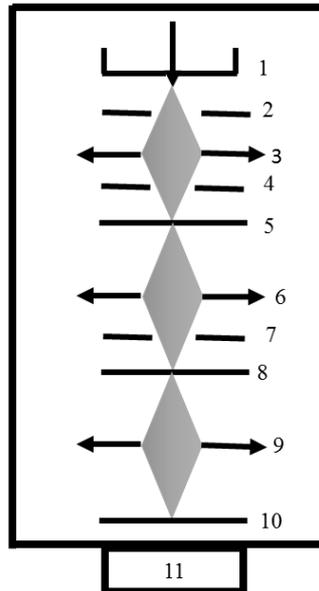


Figure.II.13 : Schéma d'un microscope électronique à transmission.

1 : Canon à électron. 2 : Anode. 3 : Système de condenseurs. 4 : Diaphragme condenseur. 5 : Objet mince. 6 : Objectif. 7 : Diaphragme objectif. 8 : Plan image de l'objectif. 9 : Lentilles de projection. 10 : Ecran fluorescent d'observation. 11 : Pompe à vide.

Le microscope électronique en transmission comporte principalement une colonne constituée d'un canon à électrons et d'un ensemble de lentilles électromagnétiques : un système d'illumination formé de deux condenseurs, une lentille objectif pour la formation de l'image intermédiaire, et un système d'agrandissement formé des lentilles intermédiaires et projecteur. Des diaphragmes permettent de limiter le faisceau à différents niveaux (illumination, objectif, image) ; l'image finale est recueillie sur un écran fluorescent ou une plaque photographique. L'ensemble de la colonne est maintenu sous vide.

Le microscope fonctionne suivant deux modes : image et diffraction. Lorsque la lentille intermédiaire est focalisée sur le plan focal image de la lentille objectif, on obtient sur l'écran l'image de l'objet ; c'est le mode image (figure II.14). Si la lentille intermédiaire est focalisée sur le plan focal objet de la lentille objectif, on obtient alors l'image du diagramme de diffraction des électrons par l'objet, c'est le mode diffraction (figure II.15).

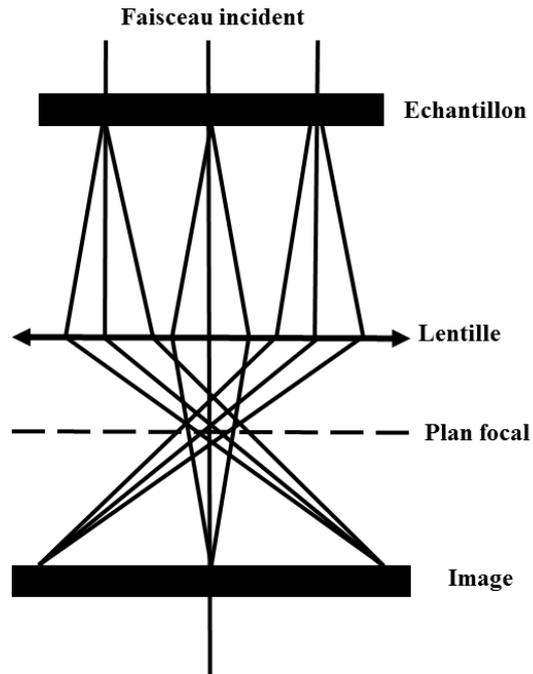


Figure II.14 : Formation de l'image à l'aide d'une lentille convergente illustrant le principe d'imagerie en M.E.T des matériaux cristallins.

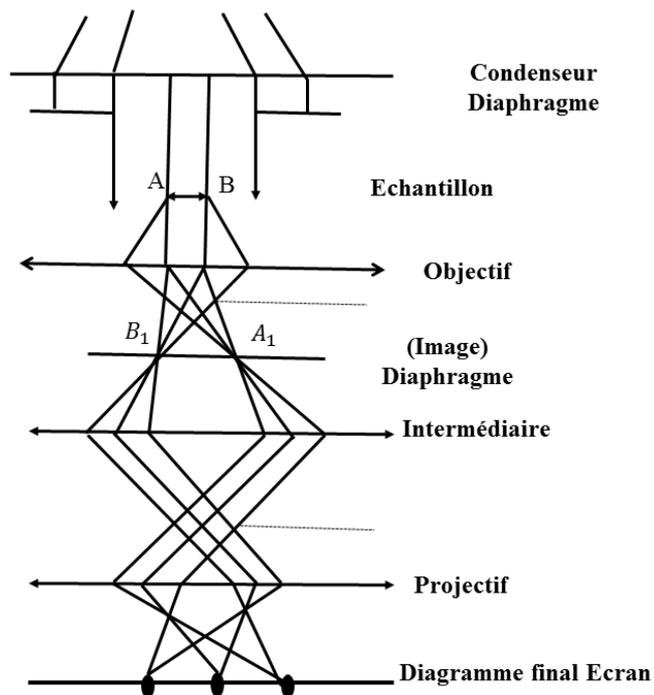


Figure II.15 : Formation du diagramme de diffraction

II.5.2.3.2. Les différents modes de fonctionnement du M.E.T

❖ Le mode image

Lors du travail en mode conventionnel, un diaphragme de sélection est inséré dans le plan focal image de la lentille objectif de façon à ne laisser passer qu'un seul faisceau. La nature du faisceau sélectionné conduit à deux types d'image :

- ✓ s'il s'agit du faisceau directement transmis, on obtient une image dite en champ clair (figure II.16a). Seuls les rayons non diffractés par l'échantillon participent à la formation de l'image, les zones cristallisées apparaissent donc en sombre. C'est le cas des trous dans les membranes supports, des zones riches en éléments légers, des bords de cristaux, des zones cristallines loin de toute position de Bragg.
- ✓ s'il s'agit de l'un des faisceaux diffractés, on obtient une image dite en champ sombre (figure II.16.b). L'image est formée par le rayon diffracté dans une direction donnée ; les zones claires de l'image sont donc représentatives d'une seule famille de plans cristallins.

Dans le mode haute résolution, le diaphragme de sélection inséré laisse passer plusieurs faisceaux qui vont interférer entre eux : le faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés correspondant à certaines familles de plans. Les interférences créent une alternance de franges sombres et claires qui peuvent posséder, dans certaines conditions d'épaisseur et de défocalisation, la même périodicité que les plans et les colonnes atomiques.

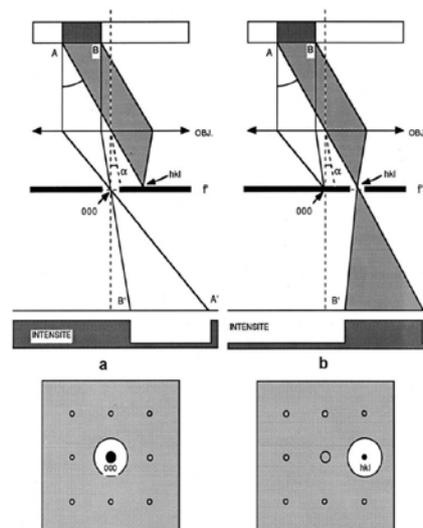


Figure II.16 : Particule cristalline (a) : image en champ clair formée avec le faisceau transmis (b) : image champ sombre formée avec un faisceau diffracté hkl. En bas la position du diaphragme objectif situé dans le même plan que le diagramme de diffraction.

❖ **Le mode diffraction**

Lorsque le faisceau incident, quasi parallèle, arrive sur un objet cristallin, les électrons diffusés élastiquement sont regroupés en faisceaux diffractés dont les orientations angulaires par rapport à la direction du faisceau incident sont données par la loi de Bragg :

$$2d_{(hkl)}\sin(\theta_{(hkl)}) = n\lambda \quad (II.11)$$

où h, k et l sont les indices des plans diffractants dits en position de Bragg

d_{hkl} est la distance interréticulaire entre ces plans

λ est la longueur d'onde des électrons incidents

n est l'ordre de diffraction

La longueur d'onde des électrons est faible par rapport à la distance interplans ; l'angle de diffraction θ est donc petit (de l'ordre du degré) et l'on peut approximer $\sin\theta$ et θ .

La figure II.17 présente un schéma de l'obtention du diagramme de diffraction : D , distance sur la plaque photographique entre la tache associée à la réflexion des plans hkl et la tache centrale, et L longueur de caméra (distance objet diffractant-écran), sont alors liées par la relation :

$$\frac{D}{L} = \tan 2\theta \approx 2\theta \quad (II.12)$$

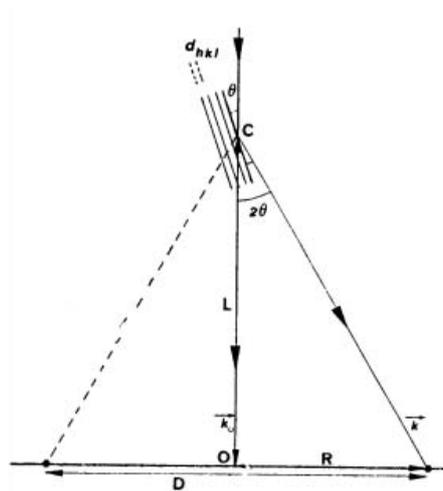


Figure II.17 : Formation d'un faisceau diffracté, schéma simplifié (longueur de caméra).

La distance interréticulaire est finalement donnée par :

$$d_{(hkl)}D = L\lambda \quad (II.13)$$

Où $L\lambda$, appelée constante du microscope, dépend des lentilles de projection en mode diffraction et de la tension d'accélération des électrons qui détermine λ .

L'allure d'un diagramme de diffraction est caractéristique de la nature de l'objet diffractant :

- ✓ Si l'objet est monocristallin : le cliché de diffraction est un ensemble de taches représentant le réseau réciproque de la face observée ; structure cristalline et orientation peuvent théoriquement être déterminées à partir de deux diagrammes de diffraction obtenus pour deux inclinaisons de l'objet,
- ✓ Si l'objet est polycristallin : les plans en position de Bragg sont orientés dans toutes les directions, les taches forment alors un continuum, et l'on obtient un ensemble d'anneaux concentriques de diamètre $2D$. On en déduit alors les distances interréticulaires, que l'on compare à celles des fichiers obtenus par diffraction de rayons X (ASTM ou JCPDS) afin d'identifier la structure cristalline.
- ✓ Si l'objet est amorphe: il n'y a pas de direction de diffraction privilégiée ; les électrons sont émis dans toutes les directions, on obtient un diagramme diffus réparti sur un anneau.

Associé aux images hautes résolution, le diagramme de diffraction fournit donc des informations précises sur la structure cristalline.

II.5.2.3.3. Conditions expérimentales

Le tableau II. Donne les caractéristiques des MET utilisés pendant cette thèse.

	JEOL 2010 FEG (haute résolution)
Tension	200kV
Résolution ponctuelle	0,19 nm
Information limite	0,1 nm
Taille minimale de la sonde	0,4 nm
Porte-objet	Simple Tilt ($\pm 20^\circ$), Double Tilt ($\pm 20^\circ - \pm 20^\circ$)

Tableau II.4 : Caractéristique des MET conventionnel et à haute résolution utilisés.

II.5.3. Mesures optiques

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles exigent seulement un substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde. On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

- ✓ Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance, de réflectance, d'absorbance et les mesures ellipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'épaisseur du matériau, le gap optique et l'indice de réfraction.
- ✓ Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que la photo et la cathode-luminescence.

Cette méthode est une technique de caractérisation optique. Elle nous fournit plusieurs paramètres importants des couches étudiés, aussi elle permet de mesurer l'épaisseur de couches minces qui ont une réflexion détectable. En effet, les couches ayant des surfaces très diffuses ne peuvent être caractérisées par cette méthode. L'un des avantages majeurs de cette technique est que la réflectométrie est une méthode non destructive et ne nécessite aucune préparation préalable des échantillons. Mais généralement dans le domaine de la spectroscopie il existe des intervalles de longueurs d'ondes dans lesquels les mesures sont effectuées ; telles que : Ultraviolet-visible, Infrarouge, Micro-onde. Les mesures de transmission ont été réalisées sur des couches minces d'épaisseur d déposées sur des substrats transparents en verre avec une spectroscopie d'absorption UV-Vis enregistrée avec un spectromètre Perkin Elmer Lambda 950 UV-Vis. Il comporte des lampes comme sources lumineuses, un monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde et un détecteur. Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau monochromatique de longueur d'onde variable provenant d'une source lumineuse, qui sera une lampe à arc pour le visible et le proche infrarouge ou en deutérium pour l'ultraviolet, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie (la figure II.18).

La radiation doit être séparée en deux, de façon à ce qu'une moitié traverse l'échantillon (substrat-couche), tandis que l'autre moitié traverse une référence avant d'atteindre le récepteur. La comparaison entre l'intensité I transmise par l'échantillon et celle transmise par la référence I_0 permet d'accéder au spectre de transmission $T(\lambda)$ qui traduit la quantité transmise par l'échantillon dans le domaine des longueurs d'ondes 350-1600 nm.

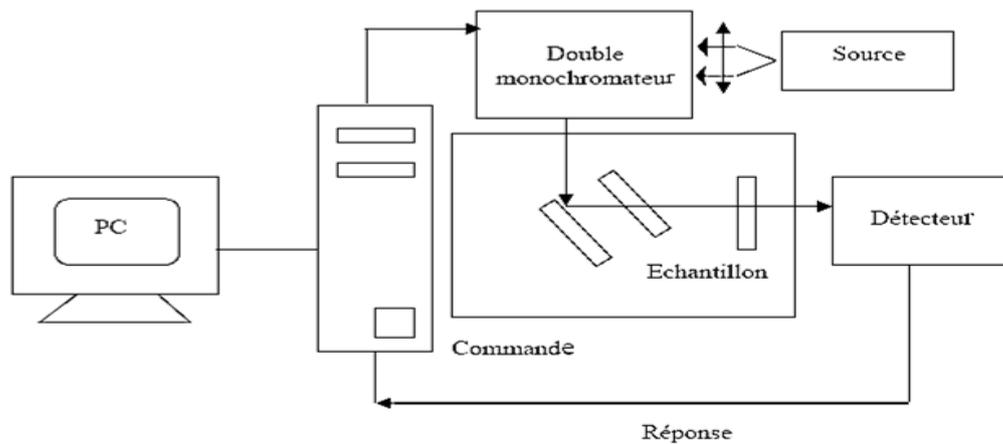


Figure II.18 : Principe du spectrophotomètre double faisceaux.

II.5.3.1. Analyse des courbes d'absorption

Pour déterminer la transmittance, réflectance et d'absorbance de nos échantillons, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-VIS-IR de type 'Lambda 9 Perkin Elmer' à double faisceau. L'un pour la référence (le verre : parce qu'il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral), l'autre pour l'échantillon (le verre + la couche mince de Cu_2SnSe_3) ; la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda = 200$ à 1600 nm avec une résolution de 5 nm. Les spectres obtenus donnent la variation relative de $T(\%)$, $R(\%)$ et $A(\%)$ en fonction de la longueur d'onde λ (nm).

A partir des spectres de transmission, le coefficient d'absorption peut être calculé à l'aide de l'équation suivante [45] :

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{\%T}{100C} \quad (II.14)$$

Où $\%T$: pourcentage de transmission ; d : l'épaisseur de la couche. Et C : paramètre qui dépend des indices de réfraction de l'échantillon, tel que :

$$C = \left[\frac{4n_A n_S}{(n_A + n_S)^2} \right] \left[\frac{4n_A n_C}{(n_A + n_C)^2} \right] \left[\frac{4n_C n_S}{(n_C + n_S)^2} \right] \quad (II.15)$$

Où : n_A , n_S et n_C sont les indices de réfraction de l'air, du substrat et de la couche ($n_A = 1$, $n_S = 1,5$).

A partir des spectres de transmission on peut ainsi déterminer l'épaisseur de l'échantillon et l'indice de réfraction.

II.5.3.2. Spectre de transmission

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du Cu_2SnSe_3 , α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [46, 47] :

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (II.16)$$

A constant.

E_g gap optique.

$h\nu$ l'énergie d'un photon

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie d'un photon, on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ sachant que :

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(\text{\AA})} \quad (II.17)$$

L'absorption optique d'un matériau reflète les bandes d'énergie de celui-ci. Un photon d'énergie E absorbé par le matériau induit des transitions électroniques entre les différents états. Ainsi, pour chaque photon absorbé, un transfert d'énergie E est réalisé du faisceau lumineux incident vers le milieu absorbeur.

II.5.4. Mesure des propriétés électriques

Méthodes de Van Der Pauw

Van Der Pauw a proposé une méthode expérimentale pour déterminer la résistivité et l'effet Hall dans échantillon de forme quelconque. Sur cet échantillon, on applique quatre contacts A, B, C et D (figure II.20) :

On fait circuler me contact entre A et B et on mesure la tension entre C et D. on mesure de même R_{BCDA} et on déduit la résistivité de l'échantillon :

$$\rho = \frac{\pi d}{0,69} \frac{(R_{ABCD} + R_{BCDA})}{2} f \quad (II.18)$$

Ou, d : Epaisseur de l'échantillon ;

f : Coefficient correcteur, qui tient compte de la symétrie du dispositif, il est donné par un abaque (f en fonction de R_{ABCD}/R_{BCDA}) (figure II.19)

La fonction f est tracée en fonction de rapport (R_{ABCD}/R_{BCDA})

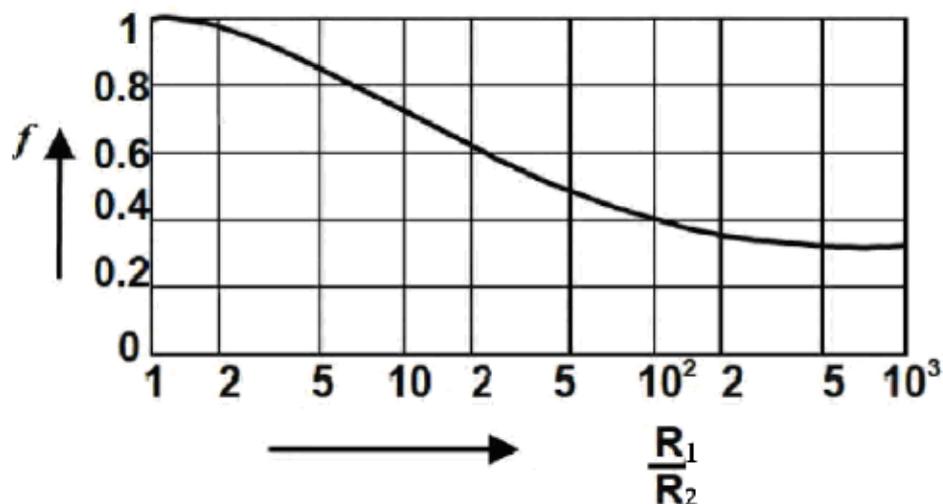


Figure II.19 : Coefficient correcteur pour la relation entre la résistivité et les résistances de Van Der Pauw.

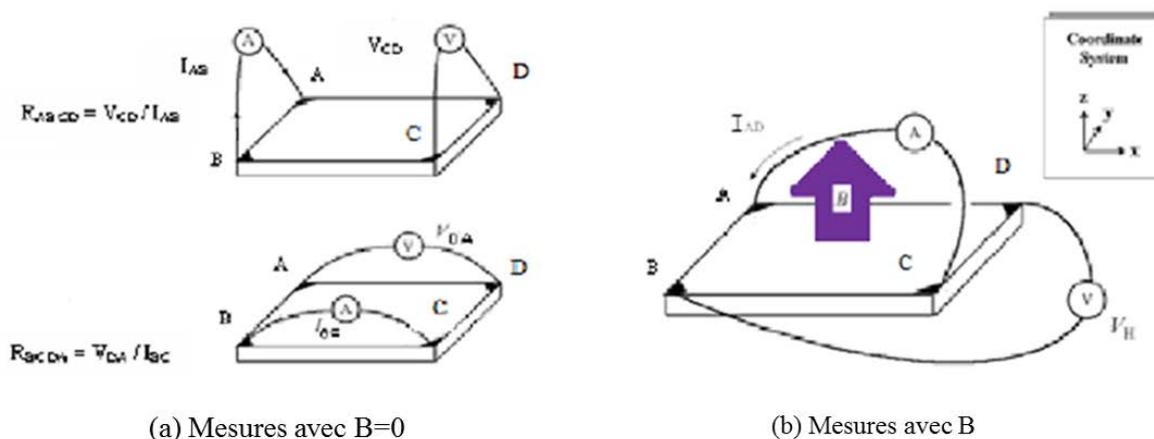


Figure II.20 : Différentes étapes de mesure de la résistivité et la mobilité.

Pour déterminer la constante de Hall on fait passer le courant entre A et C et on mesure la tension entre B et D une fois le champ magnétique est appliqué.

$$R_H = \frac{V_{BD} \cdot d}{B \cdot I_{AC}} \quad (II. 19)$$

Afin d'avoir $f=1$ on a intérêt à prendre autant que possible un échantillon comportant quatre parties symétriques (tel un trèfle proposé par Van Der Pauw).

A partir de la relation de Van Der Pauw :

$$\exp\left(-\pi d \frac{R_{ABCD}}{\rho}\right) + \exp\left(+\pi d \frac{R_{BCDA}}{\rho}\right) = 1 \quad (II.20)$$

Référence chapitre II

- [1] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Progress in Materials Science Volume : 46, Pages 1-184 (2001)
- [2] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Marcel Dekker, USA, 2004
- [3] E. Gaffet, G. Le Caër, Mechanical processing for nanomaterials, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Edited by H. S. Nalwa, Vol : X, Pages 1-39 (2004)
- [4] C. C. Koch, J. D. Whittenberger, Review Mechanical milling/alloying of intermetallics, Intermetallics Volume : 4, Issue 5, Pages 339-355. (1996)
- [5] R. Watanabe, H. Hashimoto, G. G. Lee, Computer simulation of milling ball motion on mechanical alloying (Overview), Materials transactions, JIM, Vol : 36, Pages 102-109(1995)
- [6] R. C. Schwarz and C. C. Koch, J. Applied. Physics. Letters, Volume : 49, Issue 3, Pages 146-148 (1986)
- [7] H.J. Fecht. Nanostructured Materials. Volume : 1, Issue 2, Pages 125-130 (1992).
- [8] G. Valdrè, G.A. Botton and L.M. Brown, Acta Materialia. Volume : 47, Issue 7, Pages 2303-2311 (1999).
- [9] L. Del Bianco, A. Hernando, E. Bonetti and E. Navarro, PHYSICAL REVIEW B, VOLUME 56, NUMBER 14, Pages 8894-8901 (1997)
- [10] Y. Kimura and S. Takari, Materials Transactions, JIM Volume 36 (2), Pages. 289-296 (1995)
- [11] T. Ziller Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (2000).
- [12] H.J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu and W.L. Johnson, Metal. Metallurgical and materials Transactions. Volume 21A. Pages 2333. (1990),
- [13] Y.H. Zhao, H.W. sheng and K. Lu, Acta Materialia ,Volume 49, Issue 2, Pages 365-375,(2001)
- [14] D.M. Goodrich and M. Atzmon, Mat. Sci. For. 223 Pages 225-227 (1996).
- [15] E. Gaffet, G. Le Caër : Mechanical processing for nanomaterials, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, American Scientific Publishers (2003)
- [16] C.C. Koch, "Materials synthesis by mechanical alloying", Annual. Review of Materials Science. Volume 19 : Pages 121-143 (1989)
- [17] H. Kimura, "Process design for solid state amorphization in high-energy ball milling", Sol. State Phen. Volume 8-9, pages 47-60 (1989)

- [18] Y. Chen, "Contribution à la physique du procédé de mécanosynthèse", Thèse de l'Université d'Orsay : rapport CEA R-5620 (1992)
- [19] Le Caër, pour la science, Volume : 6(3), Pages. 22-23 (1992).
- [20] C.C. Koch, J.S.C. Jang and P.Y. Lee, DGM Center, CLW-Hirsau (FRG), 1988.
- [21] S. E. Lee, H. Y. Ra, T.H. Yim and W. T. Kim, Mater. Scie. Forum (1995), 179.
- [22] C. Suryanarayana, Progress in Materials Science Volume 46, Issues 1–2, Pages 1-184,(2001)
- [23] C. Suryanarayana, Marcel Dekker, USA (2004).
- [24] G.Salviati, D.Seuret Thin Solid Films Volume 104, Issues 3–4, Pages L75-L78 (1983)
- [25] M.E. Calixto and P.J. Sebastian, 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference,Glasgow, UK (2000).
- [26] A.H Moharram, M.M. Hafiz' A.Salem.Electrical properties and structural changes of thermally co-evaporated CuInSe films Applied Surface Science Volume 172, Issues 1–2, Pages 61-67(2001)
- [27] V. Alberts, J. H Schon, O. Schenker, and E. Bucher, 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, Page 533, (1997).
- [28] V. Alberts, S. Zweigart, U. Ruhl and H. W. Schoc, 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 2113,(1997).
- [29] N.Romeo, V.Canevari, G. Seberveglieri, A. Bosio , L. Zanotti, Journal Solar Cells Volume : 16, Pages 155-164,(1986).
- [30] M. E. Calixto and P. J. Sebastian, 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, (2000).
- [31] M. E. Calixto, P.J. Sebastian, R.N. Bhattacharya and R. Noufi, Solar Energy Materials and Solar Cells Volume 59, Issues 1–2, Pages 75-84,(1999).
- [32] A. H. Moharram, M. M. Hafiz, A. Salem, Applied Surface Science. Volume : 172, Issues 1–2, Pages 61-67, (2001).
- [33] Ismail C. Noyan, Jerome B. Cohen. Residual stress : measurement by diffraction and interpretation Springer-Verlag, Berlin. Pages 117-163(1987)
- [34] A. Cornet, J.P. Deville. (1998) Physique et Ingénierie des surfaces EDP Sciences.
- [35] M. J. BUERGER, John Wiley & Sons, X-ray crystallography, INC. Page 23.
- [36] B.D. Cullity, ''Elements of X-ray diffraction'', Addison-Wesley, Reading, MA Page. 102, (1972).

- [37] P. Scherrer, *Gott. Nachr.* Volume 2, Page98, (1918).
- [38] M. Dhanam, P.K. Manoj, R.R. Prabhu, *J. Journal of Crystal Growth* Volume : 280, Issues 3–4, Pages 425-435,(2005)
- [39] L. Béchiri, M. Benabdeslem, N. Benslim, A. Boudoukha, L. Mahdjoubi, R. Madelon, G.Nouet, P.V.E.P.V.T, Rome, Italy, (2002).
- [40] L. Ribeacourt, ''Electrodépôt et sélénisation d'alliages Cu-In-Ga en vue de la synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se₂ pour cellules solaires'', Thèse de Doct., Univ. Pierre Marie Curie Page.82 (2011).
- [41] L. REIMER << Scanning Electron Microscopy >>, Springer Series in Optical Sciences, Springer-Verlag, (1985).
- [42] B. Jouffrey, Y. Kihn, J. P. Perez, J. Sevely, G. Zanchi, 9th Intern. Con. El. Microscopy Volume : III, 292, Toronto, (1978).
- [43] C. Willaime, editor. *Initiation à la microscopie électronique par transmission* : minéralogie, sciences des matériaux .Société française de Minéralogie et de Cristallographie ,Paris, Pag 437, (1987).
- [44] B. Agius, M. Froment, and co-auteurs. *Surfaces, interfaces et films minces. Observations et analyse.* Dunod, Paris, (1990).
- [45] A. Guinier, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Dunod, (1964).
- [46] N.Romeo, V.Canevari, G. Seberveglieri, A. Bosio and L. Zanotti, *J Solar Cells* Volume : 16, Pages 155-164, (1986)
- [47] M. E. Calixto and P. J. Sebastian, 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, (2000).

*Chapitre III: Résultats et
discussion*

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats physico-chimiques des poudres Cu_2SnSe_3 (CTSe) obtenus par mécanosynthèse. Nous avons notamment étudié l'influence du temps de broyage (première série d'échantillons) sur les propriétés structurales, morphologiques et sur la composition des échantillons de Cu_2SnSe_3 en poudre. Trois temps de broyage ont utilisés : 60, 90 et 120 min. Dans une seconde partie de ce chapitre, nous exposerons les résultats obtenus sur l'influence de la composition chimique qui fera l'objet d'une deuxième série d'échantillons.

Ci-après, nous présentons dans le tableau III.1 les principaux échantillons étudiés :

L'influence du temps de broyage				
		Echantillon	Temps de broyage	Méthode d'élaboration
1 ère Séries	Les poudres	CTSe I	60 min	Broyage mécanique
		CTSe II	90 min	
		CTSe III	120 min	
	La couche mince	CTSe III	120 min	Evaporation thermique à $T_s=300^\circ\text{C}$
L'influence de la composition chimique				
2ème Séries	Les poudres	CTSe I	180 min	Broyage mécanique
		CTSe II		
	La couche mince	CTSe I	180 min	Evaporation thermique à $T_s=300$
		CTSe II		

Tableau III.1 : Récapitulatif des échantillons étudiés.

III.1 : L'influence du temps de broyage

Le temps de broyage est un paramètre très important. Il est choisi de telle façon qu'un état stationnaire entre les phénomènes de fracture et de soudage des particules de poudre soient atteint à la fin du processus. L'état stationnaire signifie que la composition de chaque particule est proche de celle du mélange des poudres de départ

III.1.1 : Etude des trois poudres

III.1.1.1 : Analyse structurale de la poudre de Cu_2SnSe_3

L'effet du temps de broyage sur la poudre de Cu_2SnSe_3 a été étudié par DRX (figure III.1).

III.1.1.1.a : Identification de phases

L'identification des phases du matériau de départ, a été réalisée par la diffraction des rayons X. Cette technique repose sur la recherche de la position angulaire des pics de diffraction. L'acquisition des données est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des diffractogrammes est réalisé à l'aide des données des fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Les plans ainsi que les phases sont alors identifiés, en faisant correspondre les distances interreticulaires (d) aux angles 2θ enregistrés.

Dans les diffractogrammes de diffraction, on peut distinguer plusieurs pics correspondant à différentes phases secondaires (binaires) pour les deux poudres (60 min et 90 min). On ne peut pas exclure l'existence de la phase ternaire CTSe (à $2\theta = 53.98$ et 72.49°) et des phases non identifiées indiquées par un point d'interrogation sur le diffractogramme III.2 aux angles 32.10° , 32.76° , 35.99° , 45.94° , 60.38° , 62.62° , 64.76° , 79.57° et 90.87° .

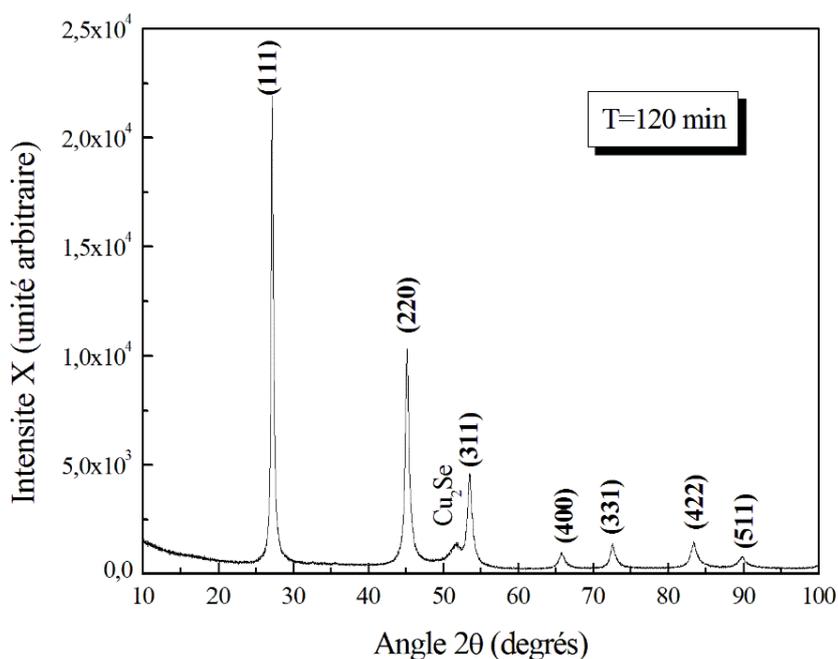


Figure III.1. Diagrammes de diffraction de rayons X de la poudre de Cu_2SnSe_3 à différents temps de broyage

Le tableau III.2 compare les valeurs expérimentales du paramètre 2θ à leurs homologues des fiches JCPDS pour les différents pics de diffraction. Il ressort de cette comparaison que les 7 pics de poudre CTSe III sont détectés à des angles supérieurs à des fiches JCPDS03-065-4145.

CTSe I					
$2\theta(^{\circ})$	$d_{hkl}(\text{Å})$	2θ (JCPDS)	(hkl)	La phase	JCPDF
26.46	3.36	26.42	(111)	Cu_2Se	46-1129
28.09	3.17	28.10	(102)	CuSe	34-0171
31.06	2.87	31.31	(400)	SnSe	32-1382
43.28	2.09	43.47	(210)	$\beta-Cu_3Sn$	01-1240
50.53	1.81	50.93	(114)	CuSe	34-0171
56.17	1.637	56.20	(203)	CuSe	34-0171

70.14	1.34	70.17	(331)	α -Cu ₂ Se	46-1129
89.85	1.09	89.04	(432), (530)	Cu ₃ Se ₂	47-1745
95.15	1.04	95.57	(174)	ε -Cu ₃ Sn	01-1240
CTSe II					
2 θ (°)	d _{hkl} (Å)	2 θ (JCPDS)	(hkl)	La phase	JCPDF
26.51	3.36	26.42	(111)	Cu ₂ Se	46-1129
28.04	3.18	28.10	(102)	CuSe	34-0171
29.31	3.07	29.24	(321)	Cu ₇ Se ₄	26-0557
30.49	2.94	30.44	(103)	CuSe	34-0171
31.22	2.87	31.20	(210)	ε -Cu ₃ Sn	01-1240
41.79	2.16	41.78	(002)	ε -Cu ₃ Sn	01-1240
43.36	2.08	43.35	(521)	Cu ₇ Se ₄	26-0557
49.42	1.84	49.77	(311)	ε -Cu ₃ Sn	01-1240
53.98	1.69	53.97	(311)	Cu ₂ SnSe ₃	03-065-4145
54.09	1.69	54.64	(110)	β -CuSn	02-1436
56.10	1.63	56.10	(203)	CuSe	34-0171
70.43	1.33	70.13	(331)	Cu ₂ Se	46-1129
72.49	1.30	72.00	(331)	Cu ₂ SnSe ₃	03-065-4145
85.36	1.13	85.28	(300)	CuSe	34-0171
87.19	1.11	87.68	(323)	Cu ₃ Se ₂	47-1745
89.48	1.09	89.20	/	CuSe ₂	12-0115
90.91	1.08	90.67	(309)	SnSe ₂	32-1382
95.27	1.04	95.21	/	CuSe ₂	12-0115
95.67	1.03	95.57	(174)	ε -Cu ₃ Sn	01-1240
CTSe III					
2 θ (°)	d _{hk} (Å) ₁	d _{hkl} (JCPDS03-065-4145)	(hkl)	La phase	
27.18	3.27	3.29	(111)	CTSe	
45.17	2.00	2.20	(220)	CTSe	
53.50	1.71	1.72	(311)	Cu ₂ Se	
65.81	1.41	1.43	(400)	CTSe	
72.61	1.30	1.31	(331)	CTSe	

83.44	1.16	1.16	(422)	CTSe
89.79	1.09	1.09	(511)	CTSe

Tableau III.2 : position des pics de diffraction et identification des phases pour les trois poudres.

Pour le temps de broyage de 60min, on observe des phases binaire telles que : CuSe, Cu₂Se, Cu₃Se₂, Cu₇Se₄, et Cu₃Sn sur le diffractogramme de rayons X, le temps de broyage n'est pas suffisant pour former la structure cubique du ternaire Cu₂SnSe₃. Les mêmes phases binaires existent dans le diagramme III.2 avec un début de la formation de la phase ternaire en faible proportion.

Pour un temps de 120 min, tous les pics de diffraction sont attribuables à la structure cubique de ternaire Cu₂SnSe₃ (JCPDS-047-1372) néanmoins, il existe un pic à 2θ=53.50° attribué à la phase binaire Cu₂Se.

III.1.1.b : Détermination du paramètre cristallin

2θ(°)	d _{hkl} (Å)	2θ (JCPDS03-065-4145)	d _{hkl} (JCPDS03-065-4145)	(hkl)	a (Å)
27.18	3.27	27.12	3.29	(111)	5.69
45.17	2.00	45.02	2.20	(220)	5.65
53.50	1.71	53.35	1.72	(311)	5.67
65.81	1.41	65.57	1.43	(400)	5.64
72.61	1.30	72.32	1.31	(331)	5.66
83.44	1.16	83.09	1.16	(422)	5.68
89.79	1.09	89.40	1.09	(511)	5.66

Tableau III.3 : Paramètres cristallins a et plans (hkl)

Le paramètre cristallin pour la poudre broyée à 120 min, est calculé à partir de l'expression de la distance réticulaire d_{hkl} de la structure cubique citée auparavant [1]:

$$a = d_{(hkl)}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (III.1)$$

Ce paramètre expérimental est présenté dans le tableau III.3.

III.1.1.c : Taille des cristallites et déformations

✓ Méthode Scherrer

Pour déterminer la taille des cristallites D , nous avons utilisé la formule de Scherer [2] :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (III.2)$$

Où

λ est la longueur d'onde de la radiation du diffractomètre (1,4506 Å)

β est la largeur à mi-hauteur

θ l'angle de Bragg

K est constante égale à 0.9

Pour l'angle $2\theta=27.18^\circ$, la largeur à mi-hauteur (FWHM) est de 0.22° . La taille des cristallites est dans ce cas de 1-ordre de 24 nm.

✓ Méthode Hall-Williamson

La déformation ε existe couramment dans les couches minces à la suite de contraintes et peut affecter les propriétés physiques de la couche déposée. Elle peut être évaluée en utilisant l'expression suivante [3] :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4} \quad (III.3)$$

Pour une meilleure appréciation des valeurs de D , la méthode de Hall-Williamson semble la mieux indiquée car elle prend en compte les effets de taille et de contrainte [3]. Dans cette méthode, nous avons pris en compte dans le calcul des plans, le paramètre D et la déformation du réseau ε sont obtenus à partir de la relation suivante :

$$\beta \cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin\theta \quad (III.4)$$

Le tracé de $\beta \cos\theta$ en fonction de $4\sin\theta$ permet de déterminer les valeurs de D et ε . La figure III.19 présente l'allure d'une droite qui ne passe pas par l'origine. Par identification avec l'expression générale $y = ax+b$, les valeurs de la taille des grains D et la déformation du

réseau ε sont obtenues respectivement à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite.

Pour le calcul de la densité des dislocations générées dans le composé, nous avons utilisé l'équation suivante [4] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (III.5)$$

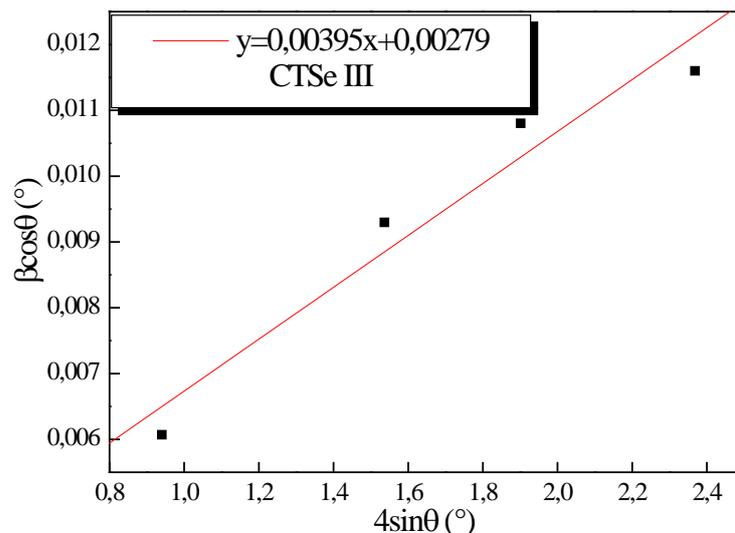


Figure III.2 : Courbes de Hall-Williamson en fonction de $4\sin\theta$ ainsi que son fit linéaire.

Temps de broyage (min)	Taille de cristallite par la méthode de Scherrer (nm)	Hall-Williamson		δ (10^{14}) lignes/m ²
		D (nm)	ε (10^{-3})	
120	24	48	8.28	4.31

Tableau III.4 : Valeurs de la taille des grains D , de la contrainte ε et de la densité des dislocations δ de la poudre Cu_2SnSe_3 à $t=120$ min.

La valeur estimée de la taille des cristallites, de la déformation et de la densité de la dislocation sont rassemblées dans le tableau III.4. La taille des cristallites du Cu_2SnSe_3 préparé avec un par le temps de broyage de 120 min est de 24 nm. On remarque que la taille

des cristallites de Cu_2SnSe_3 à partir la formule de Hall-Williamson est plus grande que celle obtenue par la méthode de Scherrer.

III.1.2 : Analyse morphologique

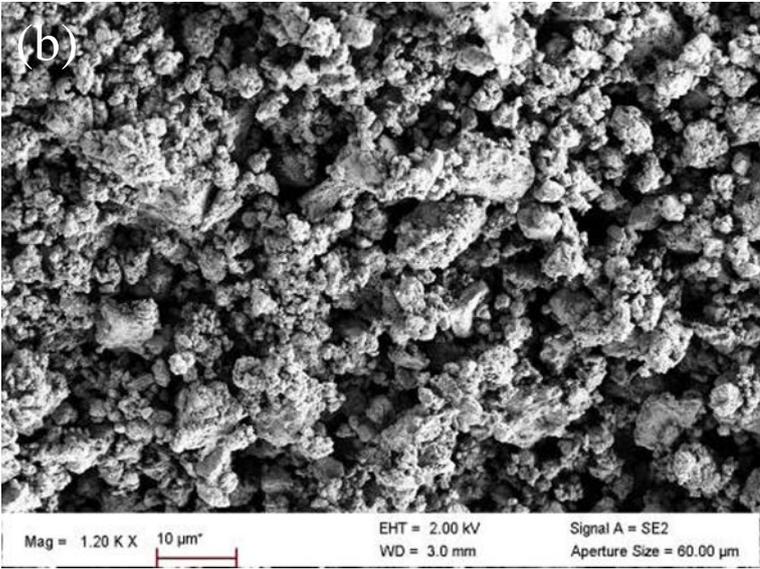
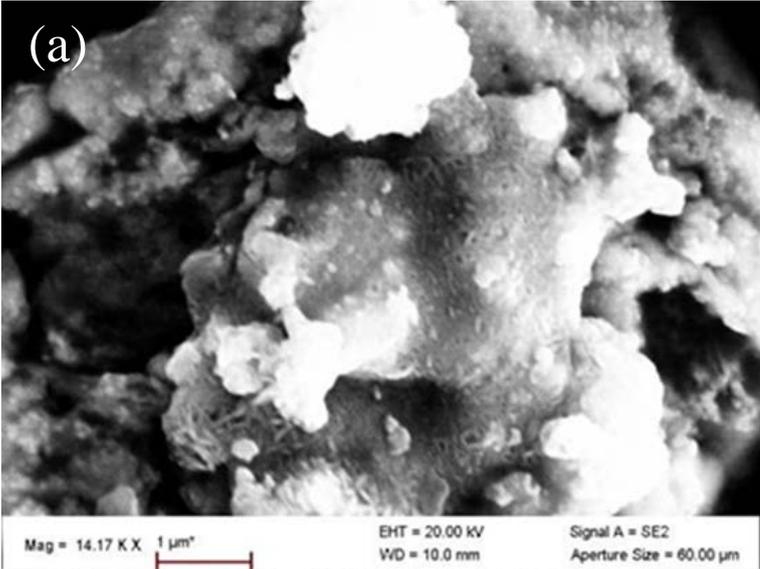
La figure III.3 représente la morphologie des poudres de Cu_2SnSe_3 observée au microscope électronique à balayage (MEB) pour les trois temps du broyage mécanique. A un stade préliminaire de la mécanosynthèse (60 min) illustré sur la figure III.3.a, les particules de la poudre sont soumises de façon continue à l'effet répété des fractures et du processus de soudage conduisant à la formation d'agrégats dont la taille des particules résulte de la compétition entre ces deux phénomènes. Ce stade du broyage est caractérisé par une morphologie particulière où les particules de poudres apparaissent aplaties. Le phénomène de soudage est dominant, car la poudre est relativement tendre au début de l'opération.

Sur la micrographie de la figure III.3.b, les particules de poudre après un broyage de 90 min apparaissent plus aplaties sous l'effet des chocs répétés entre les billes et les particules de la poudre d'une part, et entre la paroi de la jarre et la poudre d'autre part. L'image MEB montre clairement des agglomérats faits de petites particules et dont la taille moyenne est comprise entre 16 nm-49 nm de forme. A cette étape du broyage, il existe une compétition entre les phénomènes de fracture et de soudage mais c'est le processus de fracture qui domine.

Une deuxième observation a mis en évidence des phases binaires telles que : Cu_2Se , CuSe , CuSe_2 , Cu_7Se_4 , Cu_3Sn_2 , Cu_3Sn , CuSn et deux phases ternaires Cu_2SnSe_3 .

Après 120 min de broyage, on note sur la figure III.3.C, une réduction importante de la taille des particules. La forme et la taille des particules de la poudre sont plus ou moins homogènes et correspondent à un état stationnaire caractérisé par un équilibre entre la fracture et le soudage. A la fin, le composé Cu_2SnSe_3 est de nature ductile ou fragile.

La morphologie de surface de la poudre de Cu_2SnSe_3 broyée avec le temps de 120 min est observée par microscopie électronique à balayage (MEB) pour deux grossissements. A faible grossissement (figure III.3.c), l'observation au MEB montre une image caractéristique de la poudre Cu_2SnSe_3 . A la surface de l'image on observe des grains sous forme de pelote de diamètre moyen 100 μm . En arrière plan de l'image on observe également des grains de différentes tailles présentés dans l'image MEB. A fort grossissement (figure III.3.c) la pelote à une forme de l'asperge (figure III.3.D).



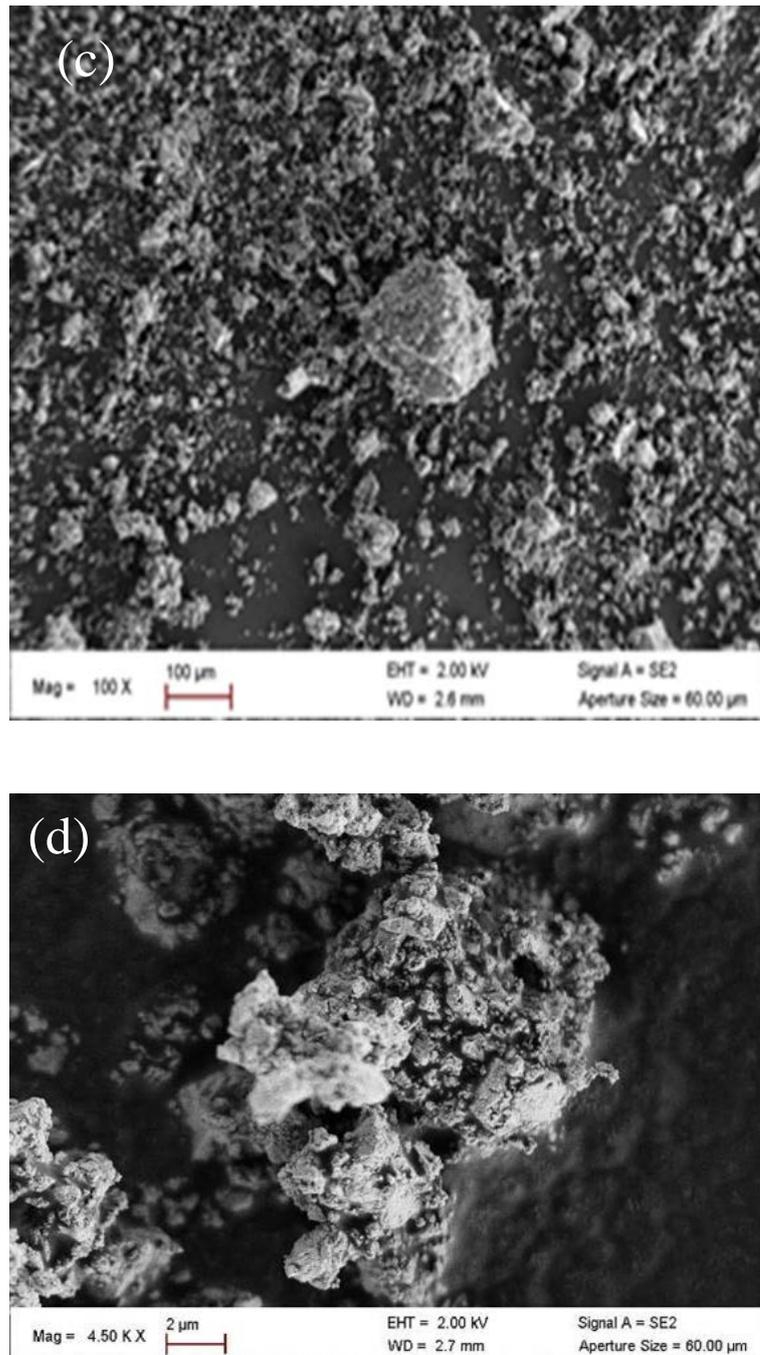


Figure III.3 : Evolution des morphologies de la poudre de Cu_2SnSe_3 en fonction du temps de broyage ((A) : 60 min ; (B) : 90 min ; (C) : 120 min) et (D) une image MEB agrandie de la pelote Cu_2SnSe_3 ($t=120\text{min}$).

Nous avons tracé les nombres des cristallites en fonction de leur taille à partir du programme ImageJ qui est un logiciel d'analyse et de traitement d'image créé par Wayne Rasband.

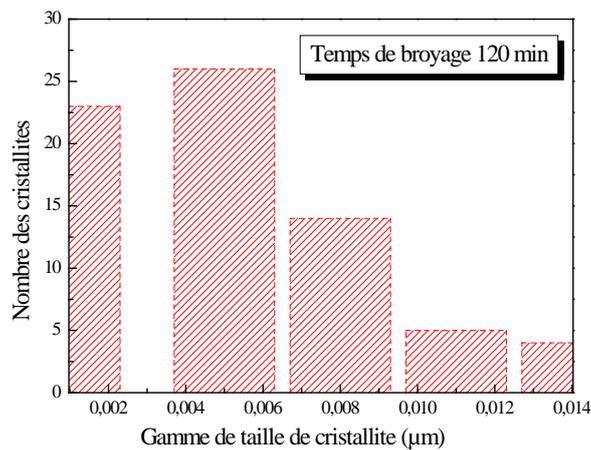
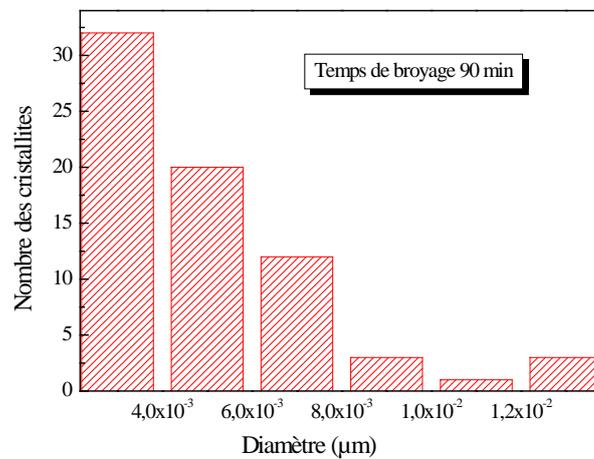
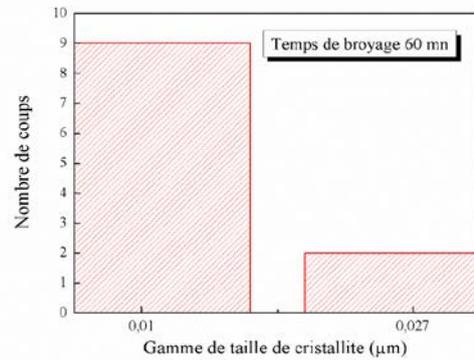


Figure III.4 : Histogrammes des nombres des cristallites en fonction de la taille cristallite des trois poudres Cu_2SnSe_3 pour les trois temps de broyage (a) 60 min, (b) 90 min et (c) 120 min

Les histogrammes de la poudre broyée pendant 60min, de la poudre broyée pendant 90min et de la poudre broyée pendant 120 min sont présentés dans la Figure III.4. Ces histogrammes correspondent à une distribution statique du diamètre des particules observées sur les images MEB des trois poudres. Avant le comptage des particules à l'aide du logiciel ImageJ, différentes opérations ont été effectuées : file, open, analyse, set scale (nm- μ m)... On observe sur les graphiques construits, que la population la plus nombreuse concerne les cristallites qui mesurent 10nm, 4nm et entre 4 et 6nm respectivement.

III.1.3 : Analyse de la composition des trois poudres

Les mesures de la composition de la poudre pour les différents temps de broyage ont été réalisées par analyse X avec spectrophotomètre de rayons X installé sur un microscope électronique à balayage (Jeol-JMS 6400). Cette analyse permet une évaluation quantitative et qualitative des éléments chimiques contenus dans l'échantillon. Ce sont généralement les éléments de base Cu, Sn, Se qui sont détectés et quantifiés. Rappelons ici que les résultats EDS ne permettent pas de déterminer de façon précise la stœchiométrie d'un composé mais plutôt d'avoir une estimation des concentrations des éléments constituant ce composé. Les compositions finales des poudres élaborées correspondent aux formules chimiques suivantes : $\text{Cu}_{2.51}\text{Sn}_{0.01}\text{Se}_{4.06}$, $\text{Cu}_{2.69}\text{Sn}_{0.08}\text{Se}_{3.95}$ et $\text{Cu}_{2.48}\text{Sn}_{0.71}\text{Se}_{3.397}$. Les figures III.5.a, III.6.a, et III.7.a. Montrent les spectres EDS et la composition chimique globale correspondante des poudres nanocristallines de Cu_2SnSe_3 après trois temps de broyage. Nous avons remarqué que la masse de Sn croît après un broyage initial de 120 min. L'adhérence de Sn aux parois des jarres expliquent cette décroissance.

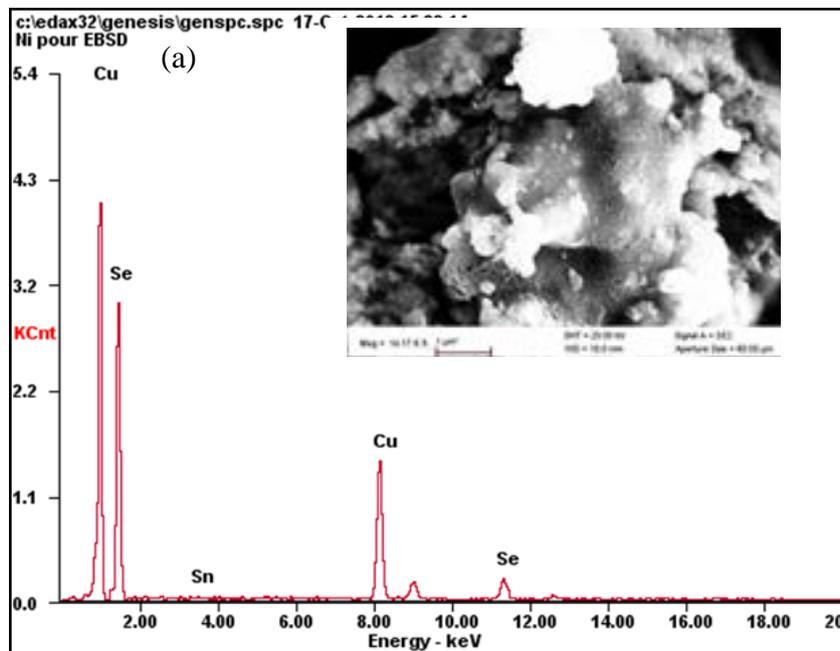
Les spectes EDS ainsi que des images MEB des trois poudres sont montrés sur les figures III.5.a, III.6.a, III.7.a. Les analyses quantitatives globale des trois poudres sont également reportées. Pour les trois spectres, on remarque que l'intensité (coups/s) du pic de Sélénium (Se) est très forte, pour le cuivre (Cu) elle est faible tandis que celle de l'étain (Sn) est presque nulle pour le temps de 60min. Après de 90min, on remarque que l'intensité du pic de cuivre (Cu) est très faible par rapport au Se alors que celle de l'étain est toujours presquénulle. Le manque de Sn est dû au procédé de broyage mécanique. Cet élément est vraisemblablement le plus difficile à broyer.

Des analyses ponctuelles dans des zones judicieusement choisies ont permis et de préciser les concentrations exactes de chaque zone. Cette analyse a été réalisée dans le but d'évaluer l'impact du temps de broyage sur les poudres et d'observer l'aspect des grains et d'identifier

les phases binaires et ternaires. Toutes les images présentées dans cette partie ont été obtenues à partir de l'imagerie par électrons secondaires.

III.1.3.1 : Poudre CTSe I

La figure III.5 présente une image au microscope électronique à balayage pour la poudre CTSe I. le spectre EDS est présenté dans la Figure III.5 et donne une information sur la composition élémentaire des grains. On trouve principalement les éléments Cu, Se, et des traces de Sn pour les deux régions analysées. Les compositions finales des poudres élaborées correspondent aux formules chimiques suivantes: $\text{Cu}_{2.81}\text{Sn}_{0.00}\text{Se}_{3.84}$ (figure III.5.b), et $\text{Cu}_{2.51}\text{Sn}_{0.01}\text{Se}_{4.06}$ (figure III.5.c).



<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
<i>SnL</i>	00.39	00.23
<i>CuK</i>	60.28	65.43
<i>SeK</i>	39.33	34.35

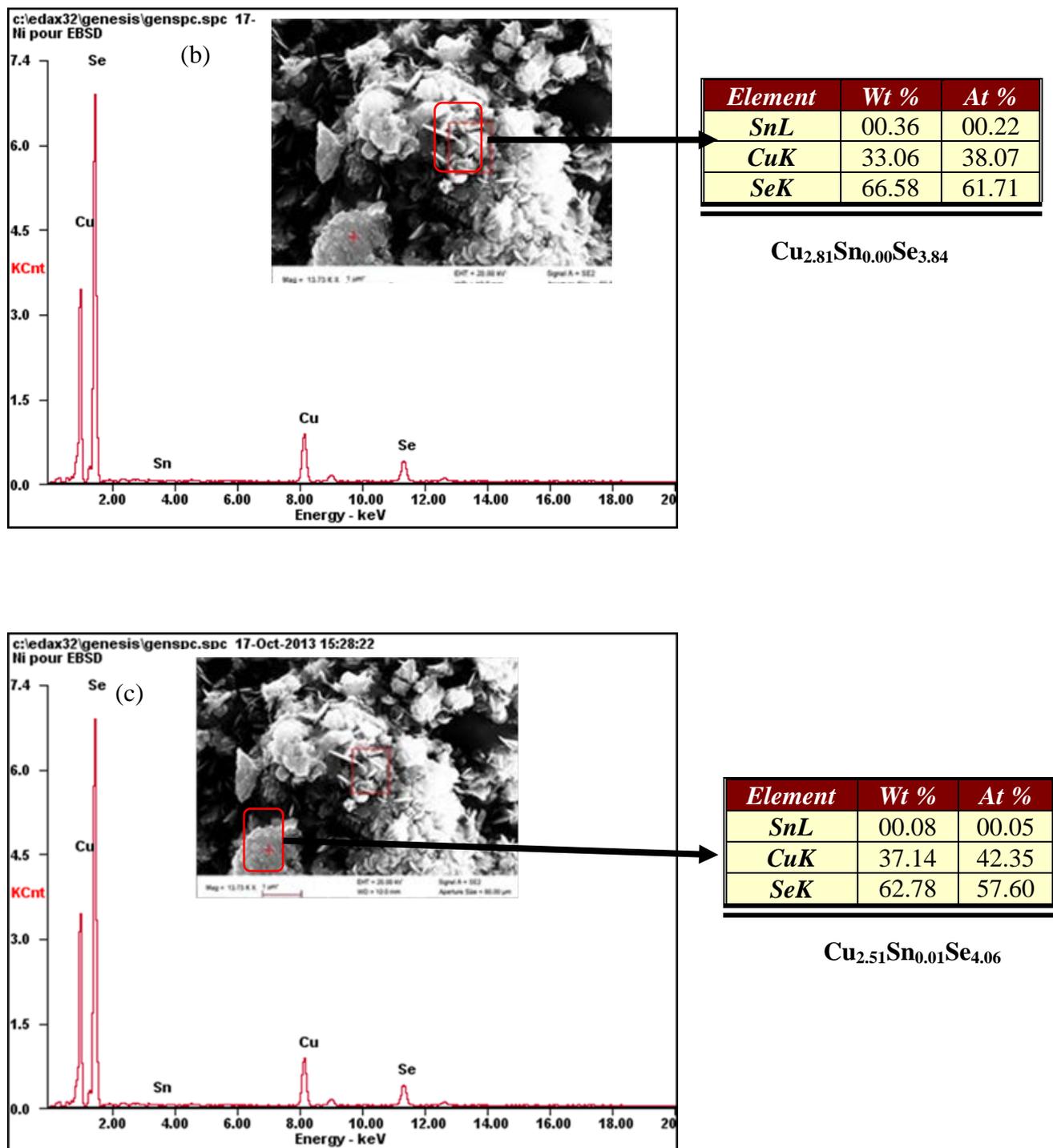
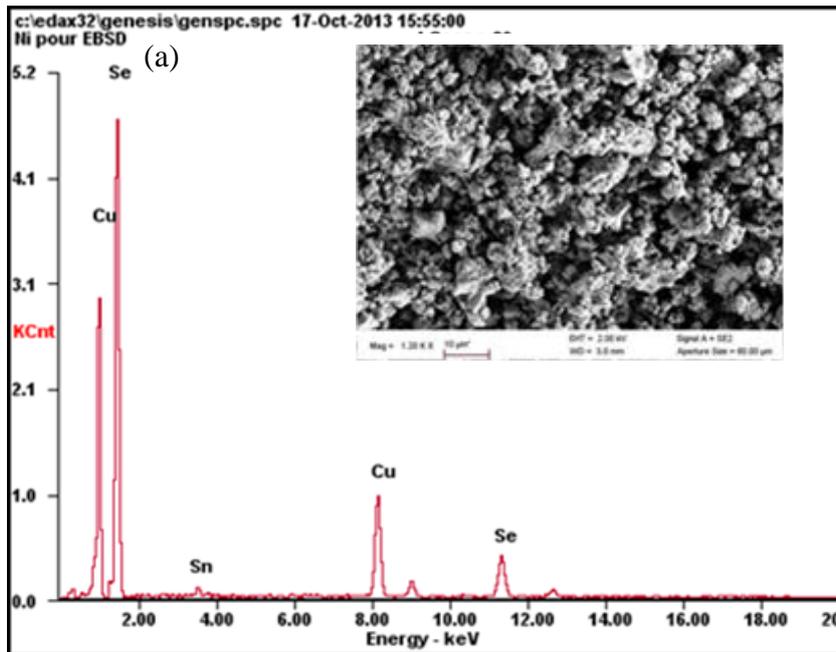


Figure III.5 : Image MEB, spectres d'analyses quantitatives par EDS et compositions atomiques des particules de la poudre CTSe I.

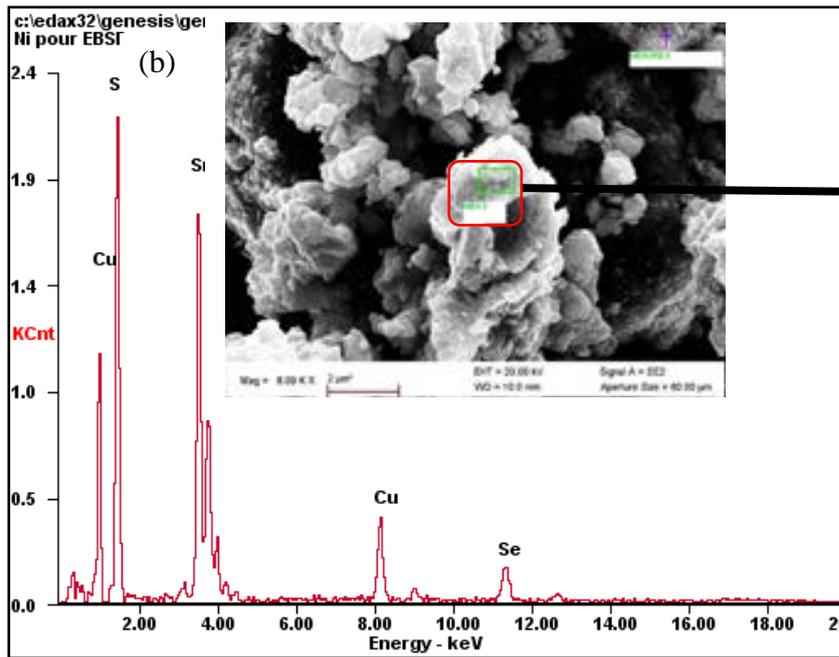
III.1.3.2 : Poudre CTSe II

La figure III.6 présente des clichés réalisés au microscope électronique à balayage pour la poudre CTSe II. Les grains de CTSe II apparaissent constitués de deux phases, la phase

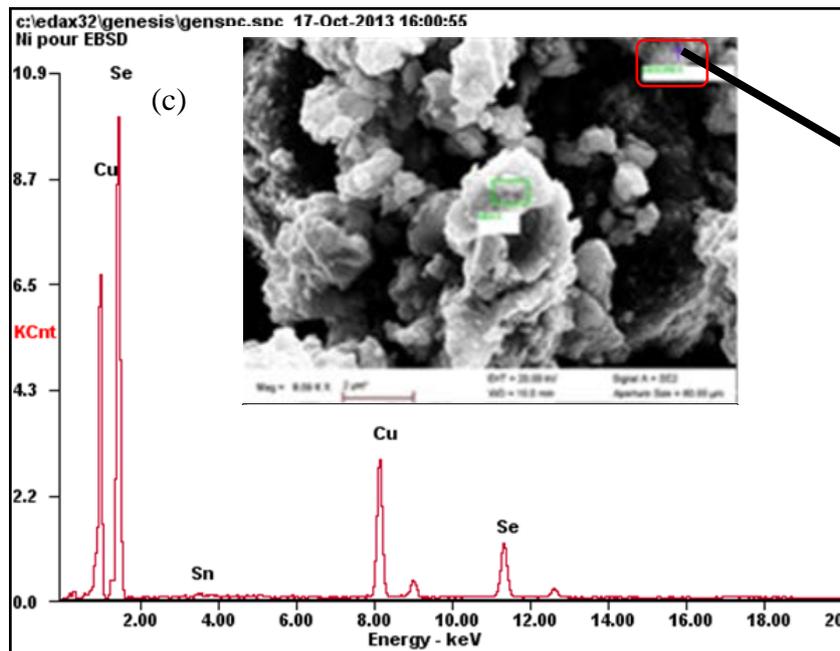
ternaire $\text{Cu}_{1.35}\text{Sn}_{1.98}\text{Se}_{2.02}$. Le spectre EDX et l'analyse quantitative présentés sur la Figure III.6.b révèlent la présence de Cu, Sn et Se. La deuxième phase binaire Cu_2Se_4 noté 6 dans la figure III.6.c est composée d'après le spectre EDS du Cu, Sn en quantité importante et Sn en proportion très faibles.



<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
<i>SnL</i>	02.16	01.33
<i>CuK</i>	35.44	40.83
<i>SeK</i>	62.40	57.84



Element	Wt %	At %
SnL	49.10	37.16
CuK	17.85	25.23
SeK	33.05	37.60



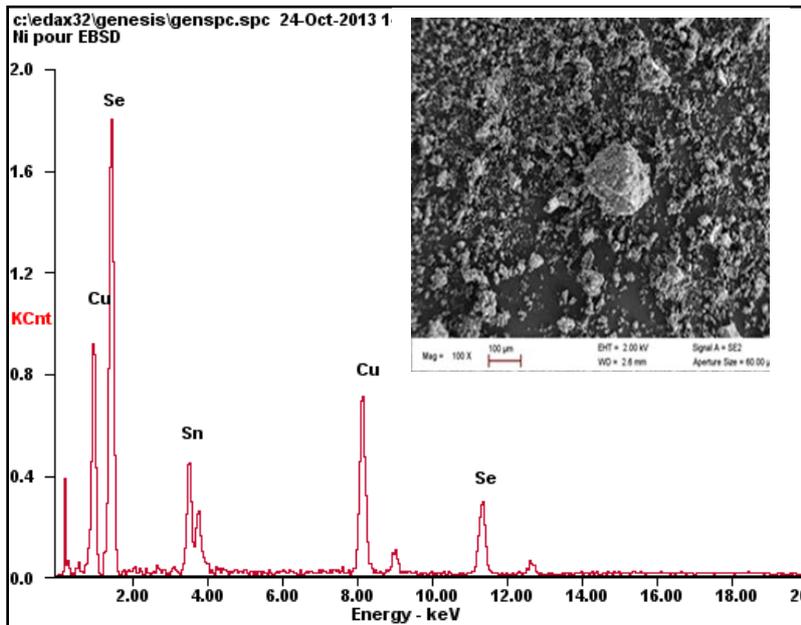
Element	Wt %	At %
SnL	00.71	00.43
CuK	37.28	42.57
SeK	62.01	56.99



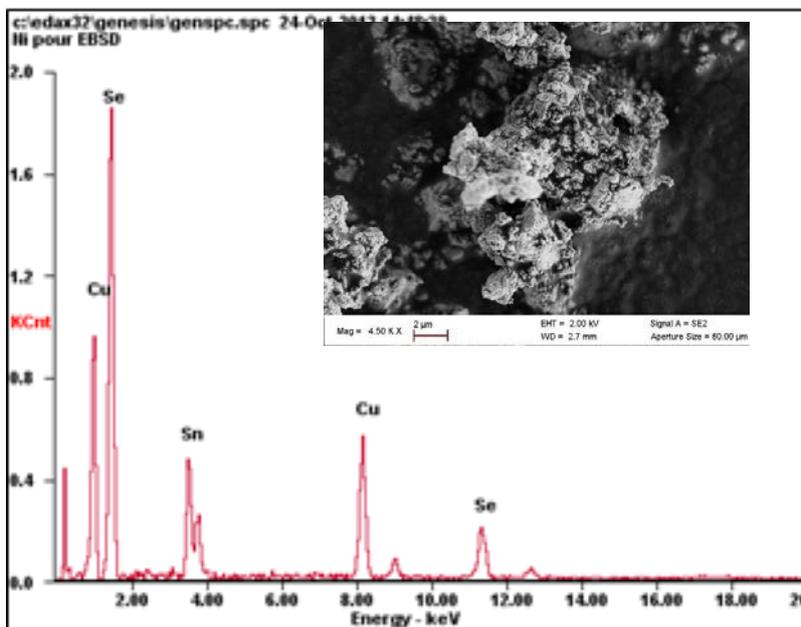
Figure III.6 : Image MEB, spectres d'analyses quantitatives par EDS et compositions atomiques des particules de la poudre CTSe II

III.1.3.2 : Poudre CTSe III

La figure III.7 présente deux clichés réalisés au microscope électronique à balayage à deux grossissements différents pour la poudre CTSe III. Les analyses de la phase ternaire à faible et à fort grossissement montrent qu'elle est composée exclusivement de Cu, Sn et Se avec les formules chimiques brutes : $\text{Cu}_{2.48}\text{Sn}_{0.71}\text{Se}_{3.39}$, $\text{Cu}_{2.39}\text{Sn}_{0.67}\text{Se}_{3.17}$



Element	Wt %	At %
SnL	12.95	08.34
CuK	31.53	37.92
SeK	53.52	53.74



Element	Wt %	At %
SnL	16.58	10.82
CuK	30.90	37.66
SeK	52.53	51.52



Figure III.7 : Image MEB, spectres d'analyses quantitatives par EDS et compositions atomiques des particules de la poudre CTSe III

Pour la poudre broyée avec le temps de broyage de 120min nous avons étudié les propriétés structurales par microscopie électronique en transmission

III.1.4 : Caractérisation par microscopie électronique en transmission (MET)

Les particules ainsi obtenues par broyage mécanique sont mises en suspension dans un solvant (méthanol). Une micro goutte de cette suspension est déposée sur une grille de cuivre 300 mesh comportant une membrane de carbone à trous. La préparation à observer est obtenue après évaporation du liquide support sous une lampe chauffante. Il se trouve ainsi toujours quelques régions de micrograins, suffisamment minces (150nm-300nm) pour être observées au MET.

L'image TEM en champ clair de la figure III.8 (a) montre une taille de grain de l'ordre de 15 nm ainsi que l'histogramme (b) de distribution de taille correspondant. Pour l'analyse par MET nous avons caractérisé la poudre qui résulte d'un temps de broyage de 120 min. Le cliché de diffraction (SAED : Selected Area Electron Diffraction) (figure III.9) de la poudre présente des spots organisés sous forme d'anneaux concentriques, indiquant une bonne cristallisation. Les anneaux obtenus ont tous été indexés comme les anneaux de diffraction de la structure cubique. Il s'agit des raies (111), (220), (311), (400), (331), (422) et (511).

Il est possible de déterminer les distances inter-réticulaires à partir des taches ou des anneaux observées sur le cliché de diffraction (image dans le plan focal de la lentille objectif) en utilisant la relation suivante :

$$d_{hkl} = \frac{2L\lambda}{D} \quad (III.6)$$

Où

L est la distance entre le spécimen et l'écran, appelée « longueur de caméra »

λ est la longueur d'onde du faisceau incident

D est le diamètre de l'anneau observé sur le cliché de diffraction.

Le produit $L\lambda$ (appelée constante du microscope) est déterminé expérimentalement à partir d'un échantillon étalon donnant un diagramme d'anneaux fins.

Lorsque la distance de résolution devient inférieure ou égale aux paramètres du réseau cristallin, on parle de la microscopie à haute résolution. L'image est alors obtenue par interférence entre le faisceau transmis et les faisceaux diffractés. Ce mode permet d'obtenir

des informations sur les périodicités du réseau cristallin. Les distances réticulaires mesurées pour les franges les mieux définies sont à 0.329 nm, 0.202 nm et 0.172 nm. L'espacement périodique des franges de 0.329nm correspond à la distance interréticulaire de plans (111), qui s'accorde bien avec les résultats des rayons X.

La figure III.10 est une image en haute résolution TEM (HREM) d'un grain et sa transformée de Fourier correspondante est compatible avec la structure cubique selon l'axe de zone [110] ayant un paramètre cristallin de 0.569 nm (figure III.11).

L'alliage de poudre Cu_2SnSe_3 obtenu par broyage mécanique adopte donc la structure cubique. Les différentes études de caractérisation de ce type de cette structure ont aussi été confirmées dans les références [5-8].

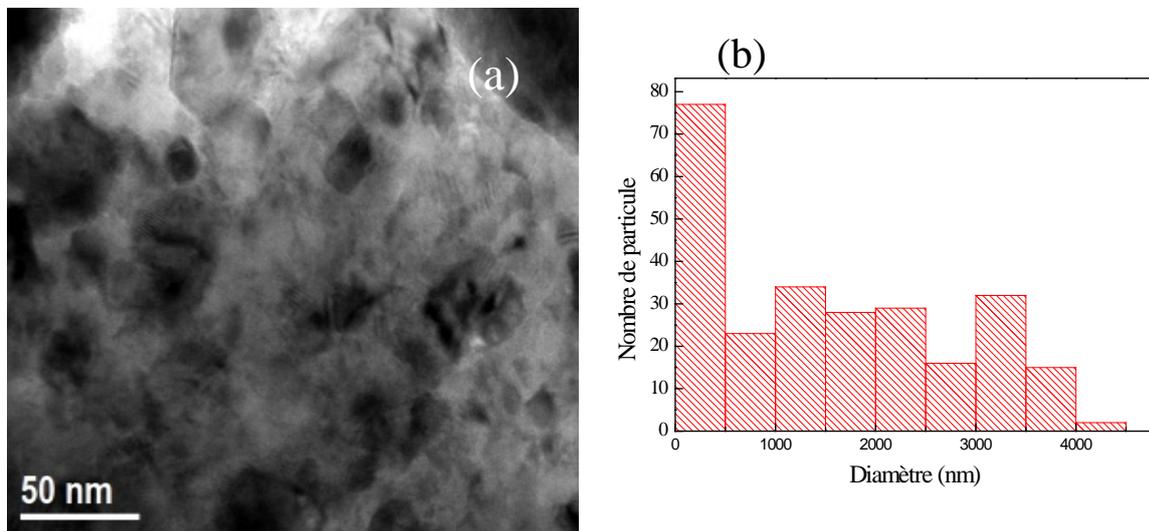


Figure III.8 : (a) Image à microscopie électronique à transmission de champ clair (TEM) et (b) diagramme de distribution de taille

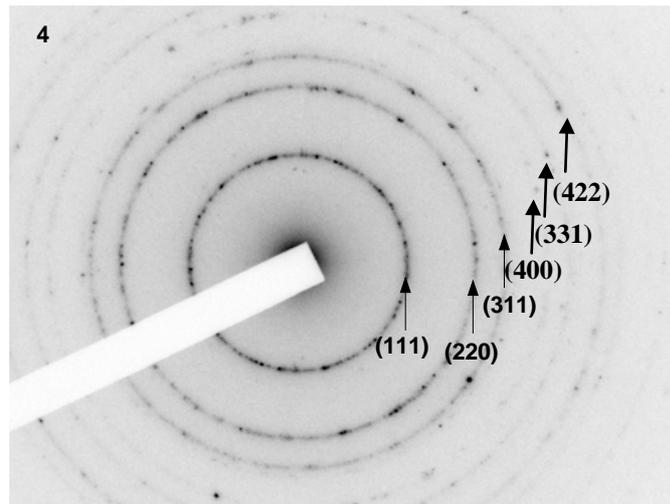


Figure.III.9 : Le diagramme de diffraction d'électrons (SAED) correspondant à la zone sélectionnée

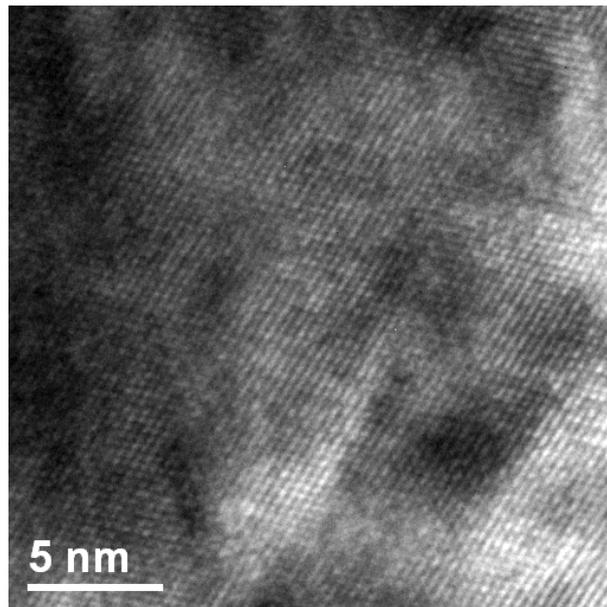


Figure.III.10 : Image TEM haute résolution d'un grain suivant un axe de zone [110]

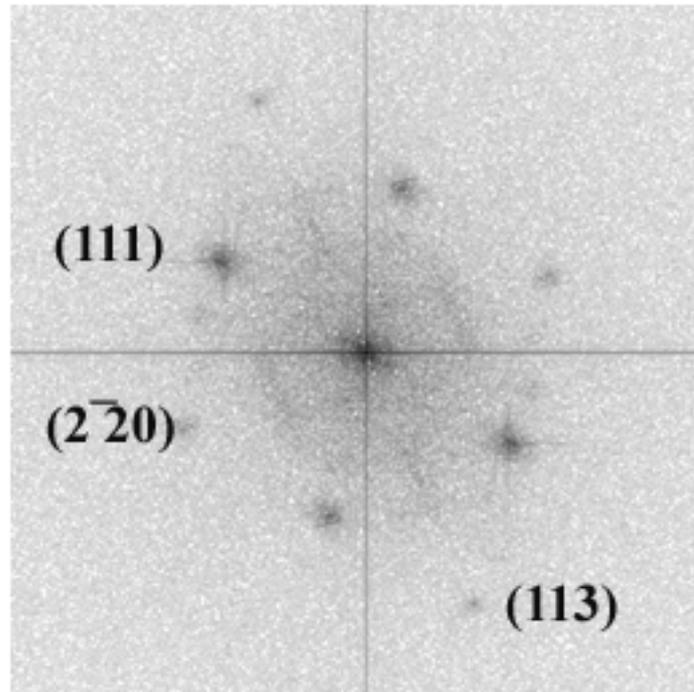


Figure III.11 : La transformée de Fourier correspondante de l'image HREM de la figure III.10 confirmant la structure cubique du grain.

III.1.2 : Etude de la couche

Pour la couche mince Cu_2SnSe_3 préparée par évaporation thermique sur un substrat de verre chauffé à 300°C et un temps de broyage égal à 120 min, nous avons étudié les propriétés structurales, propriétés optiques et les propriétés électriques déterminées par la méthode Van der Pauw à la température ambiante.

III.1.2.1 : Propriétés structurales de la couche Cu_2SnSe_3

III.1.2.1.a : Identification des phases

Le diagramme de diffraction de la figure III.12, montre les raies principales de la structure cubique situées aux angles $2\theta = 27.34^\circ$, 45.33° et 53.69° , Ces derniers pics correspondent aux pics les plus intenses donnés dans les fiches, (JCPDS Card N° 03-065-4145). Les plans réticulaires relatifs à ces angles sont respectivement : (111), (220) et (311). On note que cette phase est certainement dominante dans la couche de Cu_2SnSe_3 avec une orientation préférentielle suivant la direction (111). On peut également signaler la présence de la phase binaire Cu_2Se (JCPDS Card N° 00-037-1187) à $2\theta = 13.12^\circ$ et 26.26° . En

outre, des pics supplémentaires avec de très faibles intensités sont présents dans le diffractogramme. D'après les données JCPDS (JCPDS N ° 03-065 9057), ces pics sont associés aux réflexions des plans de la phase binaire Cu_3Sn . L'estimation quantitative du contenu des phases a été calculée à l'aide des aires de pics de rayons X. Les proportions des phases présentes sont respectivement : 56.32%, 33.00% et 6.70% pour Cu_2SnSe_3 , Cu_3Sn et Cu_2Se .

Les tailles des cristallites sont estimées à partir des largeurs à mi-hauteur et de la relation de Scherrer. Pour l'angle $2\theta = 27.328^\circ$, la largeur à mi-hauteur (FWHM) est 0.342° . La taille des cristallites est dans ce cas égale à 23 nm.

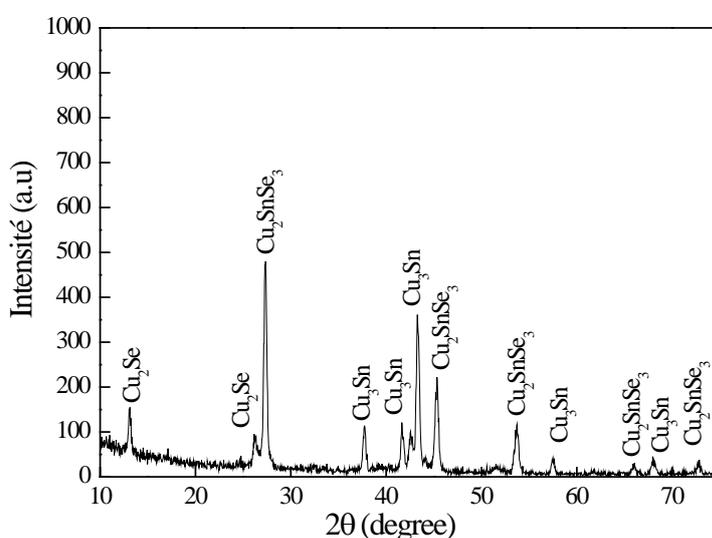


Figure III.12 : Diagrammes de diffraction de rayons X de la couche mince de Cu_2SnSe_3

III.1.2.2 : Mesures optiques sur l'échantillon de Cu_2SnSe_3

III.1.2.2.a: Spectres de transmission et de réflexion

Les spectres de transmission T (%) et de réflexion R (%) de la couche mince Cu_2SnSe_3 déposée sur un substrat en verre à 300°C en longueur d'onde dans le domaine 0 - 3000 nm. sont représentés sur la figure III.13. Ces courbes montrent que l'échantillon présente une très faible dépendance spectrale dans le domaine de longueur d'onde visible (400-800 nm). Cette dépendance augmente dans la région de longueur d'onde proche IR.

Il faut toutefois noter qu'il existe trois régions distinctes pour notre échantillon :

✓ La première région de longueur d'ondes qui varient entre (400-1000) nm, où la courbe de transmission présente une transmission nulle donc une forte absorption ($E < E_g$) où la disparition des franges nous prive de la détermination de l'indice.

✓ La deuxième région de longueur d'ondes entre (1000-2000) nm s'appelle front d'absorption du composé correspondant à une transmission de 14%. Dans ce domaine, la transmission augmente et l'absorption diminue et sa valeur est maximale. Cette zone est exploitée pour mesurer le coefficient d'absorption ainsi que le gap (la valeur du gap $E \approx E_g$, une partie des photons est absorbée).

✓ La troisième zone correspondant à des valeurs supérieures à 2000nm on aperçoit clairement l'apparition des franges d'interférences dont l'amplitude varie avec la longueur d'onde. Ces dernières sont dues à la réflexion de la couche avec le substrat. Dans cette zone, on détermine l'ordre d'interférence, l'épaisseur de la couche et l'indice de réfraction.

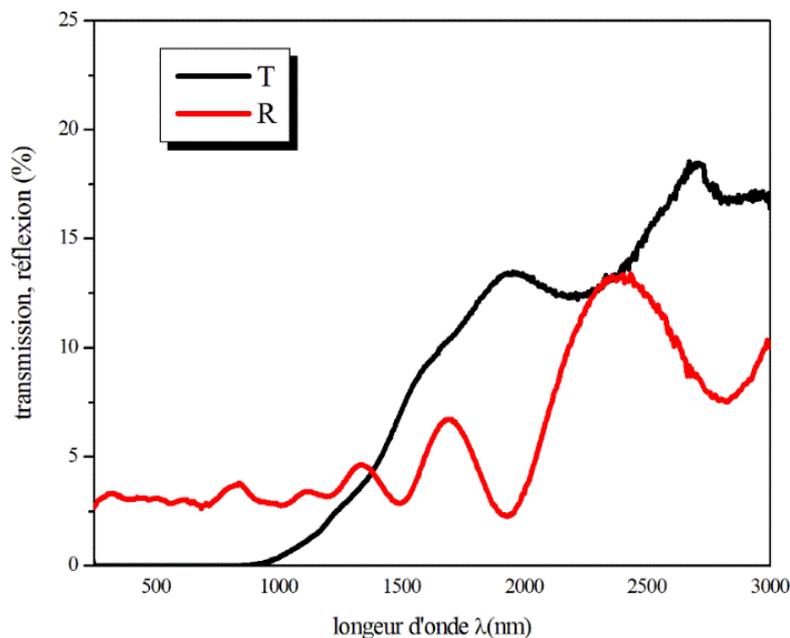


Figure III.13 : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde.

III.1.2.2.b : Coefficient d'absorption

A partir des spectres de transmission et de réflexion, on peut calculer le coefficient d'absorption α qui est lié à l'énergie photonique incidente ($h\nu$) par l'équation suivante [9] :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1 - R)^2}{T} \right) \quad (III. 7)$$

Où d est l'épaisseur de la couche et a pour valeur $1 \mu\text{m}$.

La figure III.14, représente la variation du coefficient d'absorption (α) en fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$) pour la couche mince du Cu_2SnSe_3 . Il en résulte que le coefficient d'absorption du Cu_2SnSe_3 est de l'ordre de 10^5 cm^{-1} .

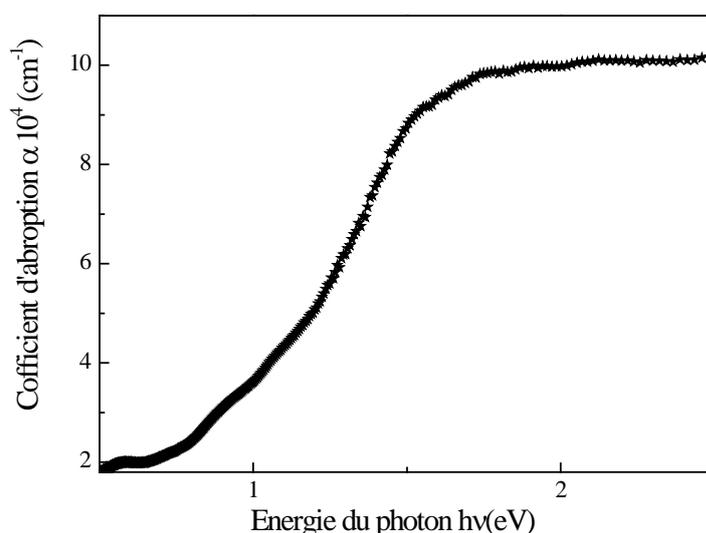


Figure.III.14 : Le spectre d'absorption de la couche mince Cu_2SnSe_3 .

III.1.2.2 c : Le gap optique

A partir des données précédentes, les courbes représentatives de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons $h\nu$ sont illustrées dans la figure III.15 ce qui nous permet d'évaluer l'énergie du gap. Le Cu_2SnSe_3 est reconnu pour être un semi-conducteur de gap direct, ce qui permet d'utiliser la relation donnant le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (III. 8)$$

Où

α est le coefficient d'absorption mesuré en fonction de l'énergie photonique $h\nu$

A est une constante

E_g est l'énergie du gap

Par extrapolation de la partie linéaire présentée dans la courbe avec l'axe des énergies, la valeur estimée du gap pour Cu_2SnSe_3 est $E_g = 0.94 \text{ eV}$, ce qui est en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature [10,11].

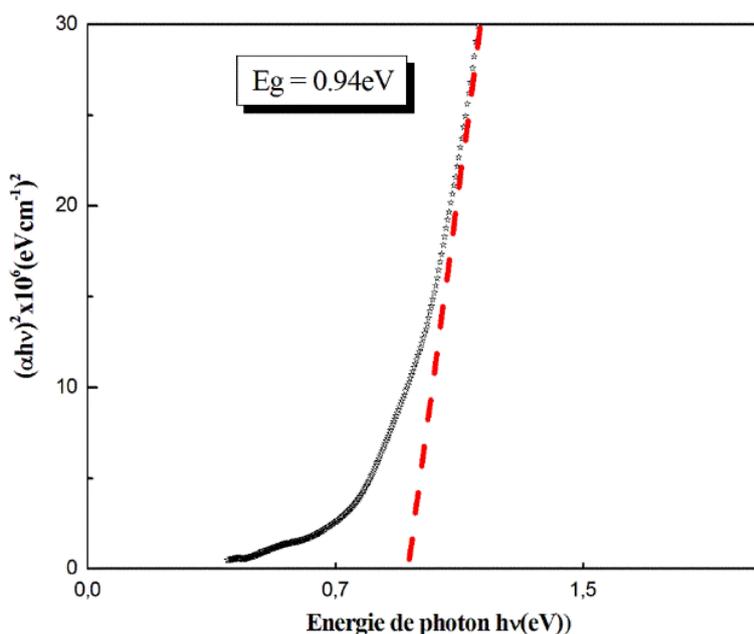


Figure III.15 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ de la poudre Cu_2SnSe_3

III.1.2.2 d : Coefficient d'extinction

Le coefficient d'extinction est la mesure de la fraction de lumière perdue due à la diffusion et à l'absorption par unité de distance du milieu participant. Il est relié au coefficient d'absorption optique par la relation :

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (\text{III. 9})$$

La figure III.16 représente l'évolution du coefficient d'extinction k en fonction de la longueur d'onde. L'indice k décroît avec l'augmentation de la longueur d'onde : au bord du front d'absorption, il y a une augmentation de la valeur de k due à l'augmentation de

l'absorption dans cette zone, une faible valeur est signalée à des longueurs d'ondes élevées indiquant la haute transparence de la couche dans la zone d'interférence. Le maximum de k correspond à la longueur d'onde λ égale 800nm.

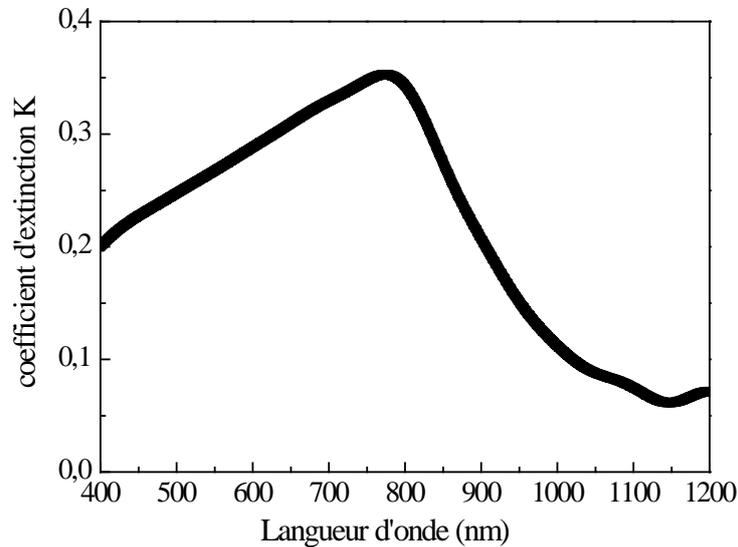


Figure III.16 : Variation du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde

III.1.2.2.e : Indice de réfraction

De nombreuses études suggèrent qu'il existe une corrélation directe entre l'indice de réfraction et l'énergie du gap. Une relation simple proposée par Moss [12] est :

$$n^4 E_g = K \quad (III. 10)$$

Avec K, une constante t égale à 95 eV

En outre, Ravindra et al. [13,14] ont proposé une relation linéaire régissant la variation de l'indice de réfraction avec un gap d'énergie dans les semiconducteurs, exprimée comme suit :

$$n = 4.08 - 0.62E_g \quad (III. 11)$$

L'indice de réfraction (n) est calculé en utilisant le modèle de Hervé-Vandamme. Dans un semi-conducteur, l'indice de réfraction diminue lorsque l'énergie de la bande interdite E_g est augmentée.

La relation Hervé-Vandamme [15] est :

$$n^2 = 1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2 \quad (III.12)$$

Où A et B sont des constantes comme A=13.6 eV et B= 3.4 eV et E_g sont les données expérimentales.

L'écart moyen en pourcentage de l'indice de réfraction est estimé avec la relation suivante :

$$\Delta n = \frac{100 |n_{exp} - n_{relation}|}{n_{exp}} \quad (III.13)$$

Où n_{exp} et $n_{relation}$ sont les indices de réfraction expérimentaux et estimés par différentes méthodes, respectivement.

Les valeurs estimées de l'indice de réfraction à partir de divers modèles sont présentées dans le tableau III.5.

Indice de réfraction					
Moss	Δn	Ravindra	Δn	Hervé-Vandamme	Δn
3.170	13.36	3.497	21.97	3.289	14.71

Tableau III.5 : Indice de réfraction et pourcentage de déviation de Cu_2SnSe_3 calculé par différentes méthodes.

III.1.2.3 : Les propriétés électriques

Les propriétés électriques des films ont été déterminées par la méthode "Van der Pauw" à la température ambiante. Ces expériences ont permis de déterminer le type des porteurs de charges dans un matériau conducteur grâce au signe de la tension de Hall. La résistivité électrique est de 1.01 (Ω cm). Elle est légèrement plus élevée par rapport à celle des couches minces obtenues par pulvérisation (0.12 Ω cm) [16], ou à celle des couches obtenues par nanoincoating (0.25 Ω cm) [17] et elle est inférieure à la valeur obtenue sur les couches minces élaborées par bombardement électronique (2.13 Ω cm) [18]. Elle est par contre très inférieure à celle des films minces évaporés par la méthode flash (16 à 124 Ω cm) [19].

La concentration des trous et les valeurs de la mobilité Hall (μ_H) de la couche déposée sont respectivement $5.12 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; $5.21 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$.

III.2 : L'influence de la composition chimique

III.2.1. Etude des deux poudres

III.2.1.1 : Analyse structurale

Sur la figure III. 17, nous avons présenté les deux spectres de diffraction des couches minces de Cu_2SnSe_3 pour différentes compositions chimiques. Les deux spectres de diffraction obtenus révèlent la présence des raies principales (111), (220), (311), (400), (331),(422), et (511) de la structure cubique.

Toutes les intensités des pics observés dans chacun des deux diagrammes de diffraction peuvent être indexées comme des réflexions de Bragg correspondant à une structure cubique.

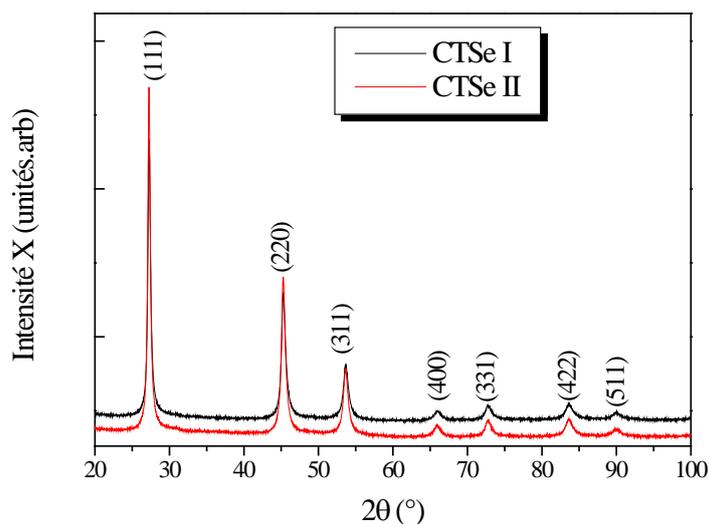


Figure.III.17 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X du mélange Cu_2SnSe_3 en fonction de la composition chimique

Pour mieux illustrer le déplacement du pic principal, nous avons représenté sur la figure III.18.a la superposition des pics (111) la plus intense pour les deux compositions chimiques de ternaires Cu_2SnSe_3 . Pour mieux discerner le déplacement du pic (111) un agrandissement de l'intervalle angulaire est montré sur cette figure.

La diminution de l'intensité et l'augmentation de la largeur à mi-hauteur de ce pic de diffraction avec la composition chimique sont liées à la réduction de la taille des cristallites et

l'augmentation du taux de microdéformation à l'intérieur des domaines de diffraction. Nous avons également observé sur les diagrammes des rayons X un déplacement de la raie (111) vers les faibles angles 2θ à mesure que la composition chimique augmente. Ce déplacement s'accompagne en général d'une augmentation des paramètres cristallins du matériau. L'effet des contraintes de premier ordre sur le diffractogramme se traduit par un déplacement des pics vers les petits angles [20, 21].

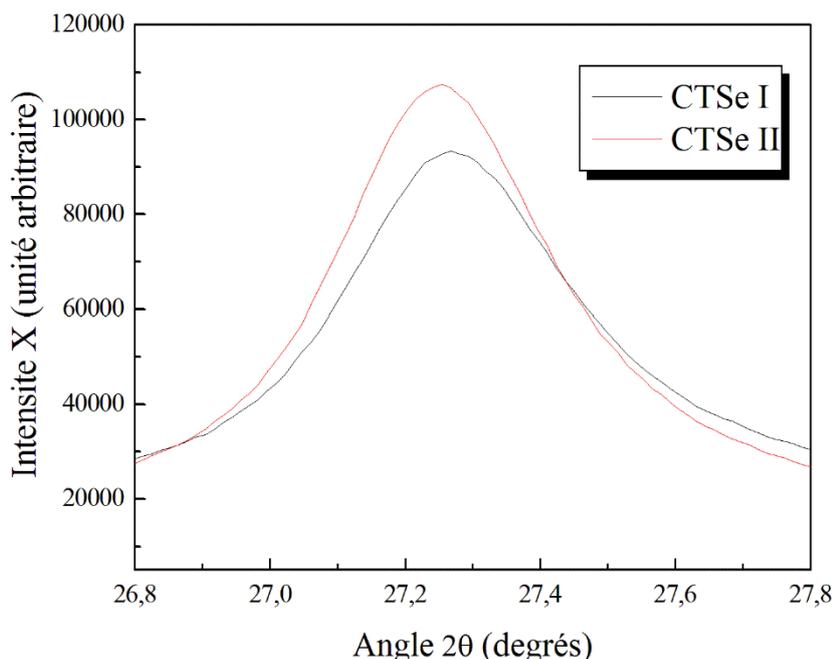


Figure.III.18 : Superposition de la réflexion de Bragg la plus intense (111) pour les deux compositions chimiques

III.2.1.1.a : Calcul du paramètre cristallin

Le paramètre cristallin a de la maille cristalline du matériau Cu_2SnSe_3 est déterminée à partir de la relation III.1.

hkl sont les indices de Miller et d est la distance inter-réticulaire séparant les plans d'une même famille (hkl).

Les valeurs du paramètre cristallin de la maille élémentaire calculé à partir de l'expression de la distance réticulaire d_{hkl} de la structure cubique des deux couches sont regroupées dans le tableau III.6. Ces valeurs sont en bon accord avec les données de la fiche JCPDS Card N°.03-065-4145 de Cu_2SnSe_3 .

CTSe I			CTSe II			d_{hkl} (JCPDS03-065-4145)	(hkl)
θ (°)	d_{hkl}	$a(\text{Å})$	θ (°)	d_{hkl}	$a(\text{Å})$		
13.63	3.266	5.658	13.62	3.268	5.660	3.29	(111)
22.66	1.998	5.652	22.62	2.001	5.660	2.20	(220)
26.82	1.706	5.658	26.80	1.707	5.662	1.72	(311)
32.92	1.416	5.666	32.93	1.416	5.665	1.43	(400)
36.37	1.298	5.659	36.39	1.297	5.657	1.31	(331)
41.83	1.154	5.655	41.82	1.154	5.656	1.16	(422)
45.00	1.088	5.657	44.91	1.090	5.666	1.01	(511)

Tableau III. 6 : Paramètre cristallin (a) et plans (hkl).

III.2.1.1.b : Taille des cristallites et déformations.

La taille moyenne des nano-cristallites a été estimée, à partir des pics de diffraction de la phase cubique (111), en utilisant l'équation de Scherrer et les valeurs obtenues sont : 20 et 19 nm.

La déformation ϵ et la taille D des grains sont évaluées à partir des relations définies dans le paragraphe III.1.1.c.

Les variations des courbes de $\beta\cos\theta$ en fonction de $4\sin\theta$ sont illustrées sur la figure III.19. Dans les deux cas, l'allure de droites ne passe pas par l'origine.

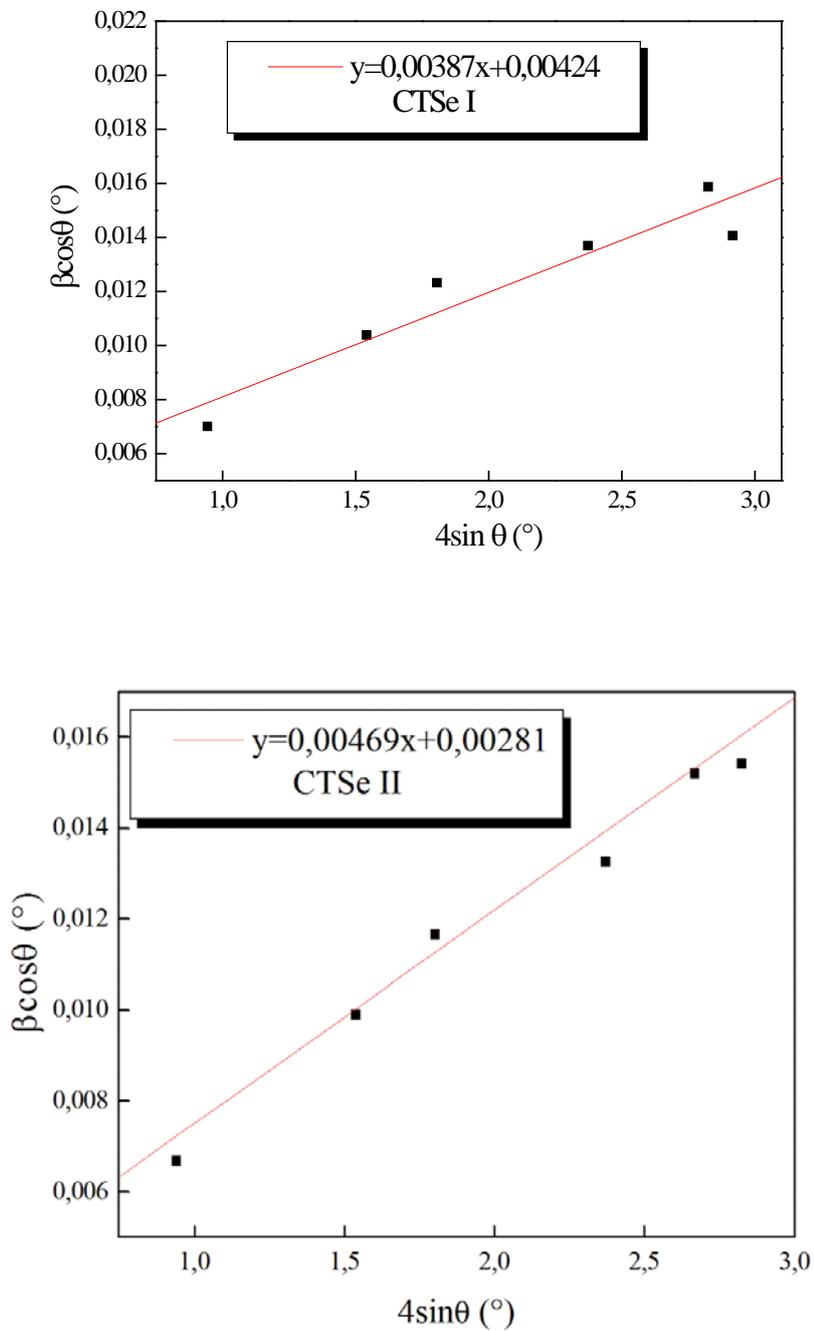


Figure.III.19 : Courbes de Hall-Williamson en fonction de $4 \sin \theta$

Les valeurs estimées pour la taille des cristallites, la déformation et la densité des dislocations engendrées sont rassemblées dans le tableau III.7 suivant :

Les couches minces	Taille de grains Scherrer (nm)	Hall-Williamson		δ (10^{14}) lignes/m ²
		D (nm)	ϵ (10^{-3})	
CTSe I	19.77	32.68	3.87	2.55
CTSeII	20.73	49.20	4.69	2.32

Tableau III.7 : Valeurs de la taille des grains D , de la contrainte ϵ et de la densité des dislocations δ du composé Cu_2SnSe_3 à différentes composition chimique

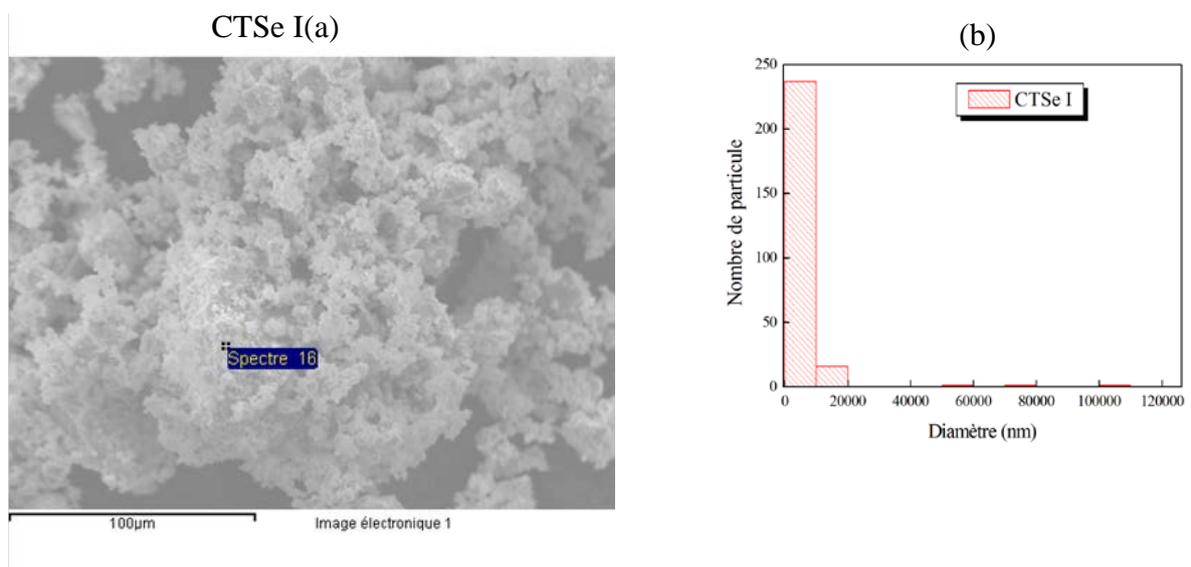
III.2.1.2 : Etude morphologique et analyse par EDX de la composition chimique

La morphologie de nos échantillons a été observée en mode électrons secondaires par un microscope électronique à balayage (MEB) de marque PHILIPS XL 30 FEG ESEM. L'analyse de la composition chimique a été effectuée grâce à l'analyseur de rayons X par dispersion d'énergie (EDX), couplé au microscope électronique.

III.2.1.2.a : La morphologie

La figure III.20 présente des images réalisées au microscope électronique à balayage des deux poudres CTSeI et CTSeII broyées pendant 3heures.

Les grains des deux poudres ont une distribution de grains homogènes et attestent d'une bonne homogénéité des poudres. Pour la première composition, nous observons une faible disparité sur la taille des grains. Pour la seconde composition, une forte disparité est observée. Ceci est confirmé pour les deux histogrammes.



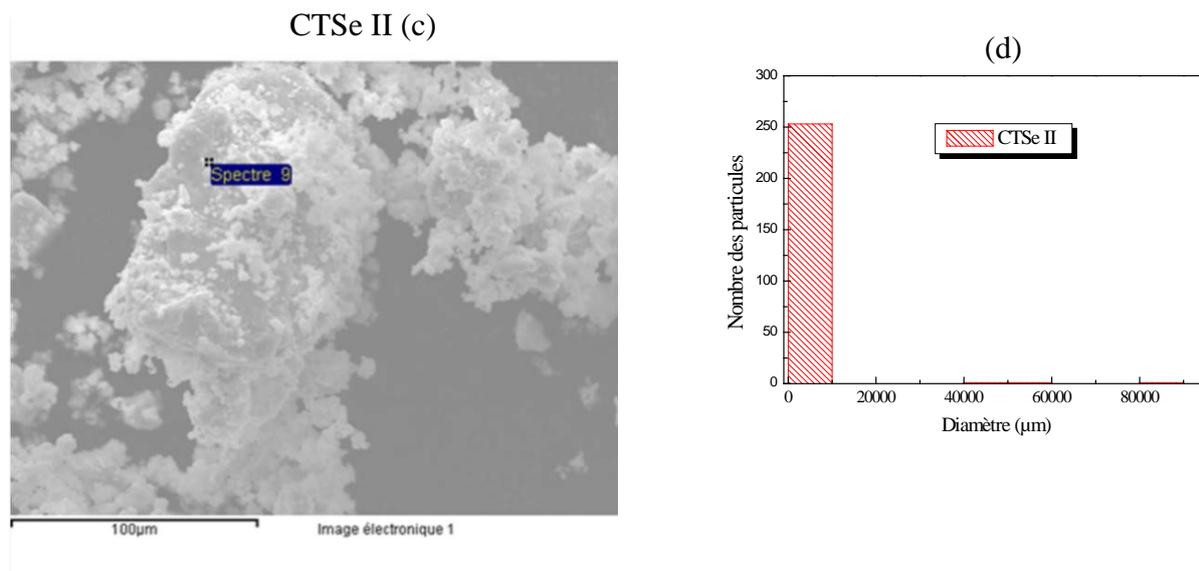


Figure III.20 : Images MEB des composés Cu_2SnSe_3 pour différentes compositions chimiques.

III.2.1.2.b : La Composition

La quantification par EDX a été effectuée pour toutes les couches élaborées. Les spectres EDX obtenus montrent que la composition finale est très proche de la composition nominale (même stœchiométrie). Cette analyse révèle aussi la non contamination de nos échantillons par les outils de broyage (jarres et/ou billes). La figure III.21 montre les spectres EDX relatifs aux couches ternaires de Cu_2SnSe_3 .

Les résultats de ces analyses EDS montrent que les teneurs en Sn et en Se sont constantes. Les pourcentages atomiques des trois éléments et le rapport de $\frac{Cu}{Sn}$ sont regroupés dans le tableau III.8 pour les deux compositions.

	Cu %Atomique	Sn %Atomique	Se %Atomique	Rapport $\frac{Cu}{Sn}$
$Cu_{2.24}Sn_{0.66}Se_{3.05}$	30.87	17.00	52.12	1.81
$Cu_{2.71}Sn_{0.65}Se_{2.93}$	38.32	17.27	50.41	2.21

Tableau III.8: Compositions des films du système Cu_2SnSe_3

La répartition des éléments dans les deux poudres est obtenue par enregistrement de la variation de l'intensité des raies en fonction de l'énergie des RX en keV. L'analyse des poudres a donné les deux spectres. On observe sur les deux spectres que les trois éléments composant les deux poudres sont en quantités importantes.

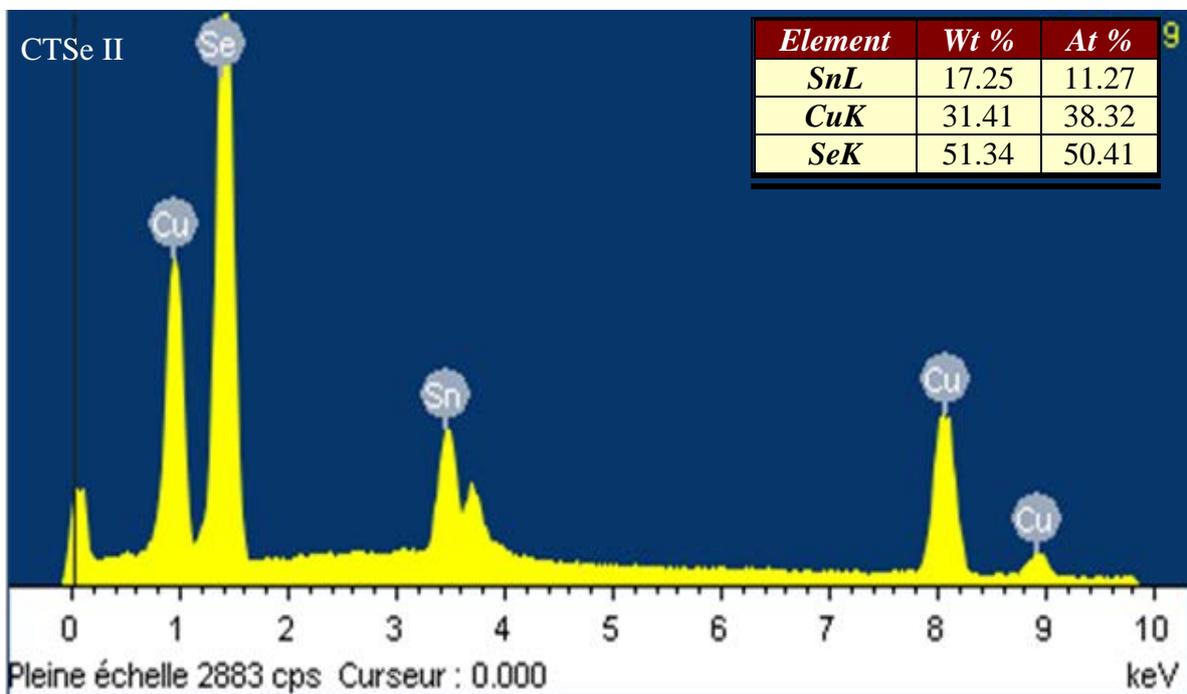
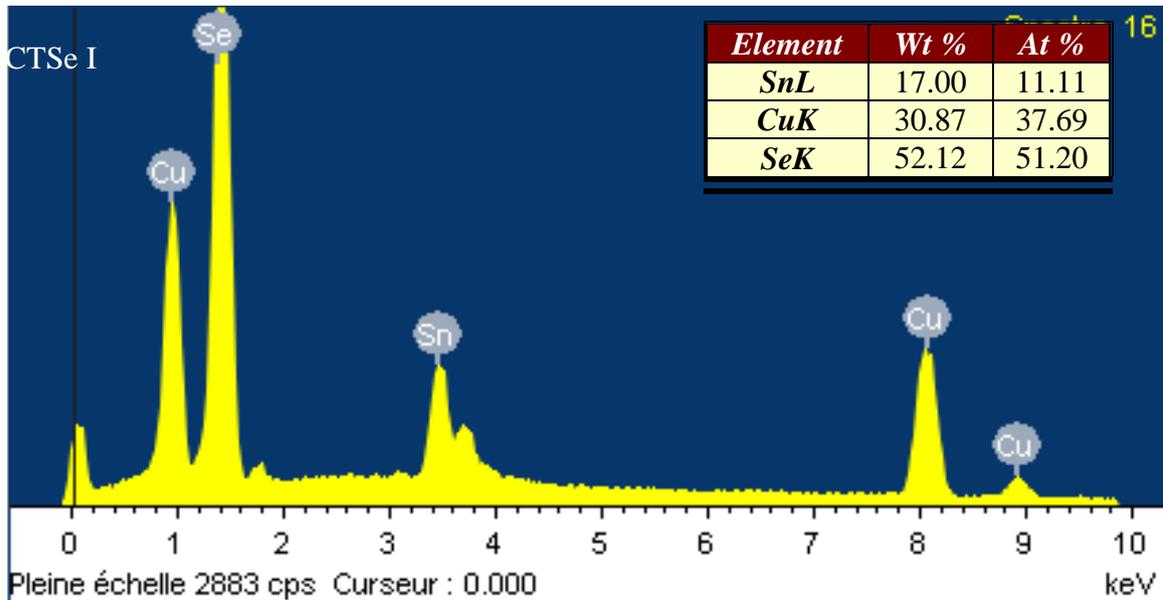


Figure III.21 : Spectres EDS des couches minces de Cu_2SnSe_3

III.2.2 : Etude des deux couches minces

III.2.2.1 : Analyse Structurale des couches minces

Le spectre de diffraction de la figure III.22, montre les raies principales de la structure cubique situées aux angles $2\theta = 27.34^\circ$, 45.33° et 53.69° . Ces derniers pics correspondent aux pics les plus intenses donnés dans les fiches (JCPDS Card N° 03-065-4145). Les plans réticulaires relatifs à ces angles sont : (111), (220) et (311). On signale aussi la présence des phases binaires avec des intensités faibles : Cu_7Se_4 ($2\theta = 59.53^\circ$), CuSe ($2\theta = 30.59^\circ$), Cu_3Sn ($2\theta = 43.40^\circ$), pour la couche CTSe I et la phase binaire Cu_2Se ($2\theta = 26.75^\circ$) pour la couche CTSe II.

Les paramètres cristallins a sont 0.566nm pour CTSe I et 0.575 nm pour CTSe II. Il présente une bosse entre les angles 17° et 35° provenant du substrat (phase amorphe). L'insert au cliché de diffraction de la figure III.22 correspond au cliché de diffraction du verre nu.

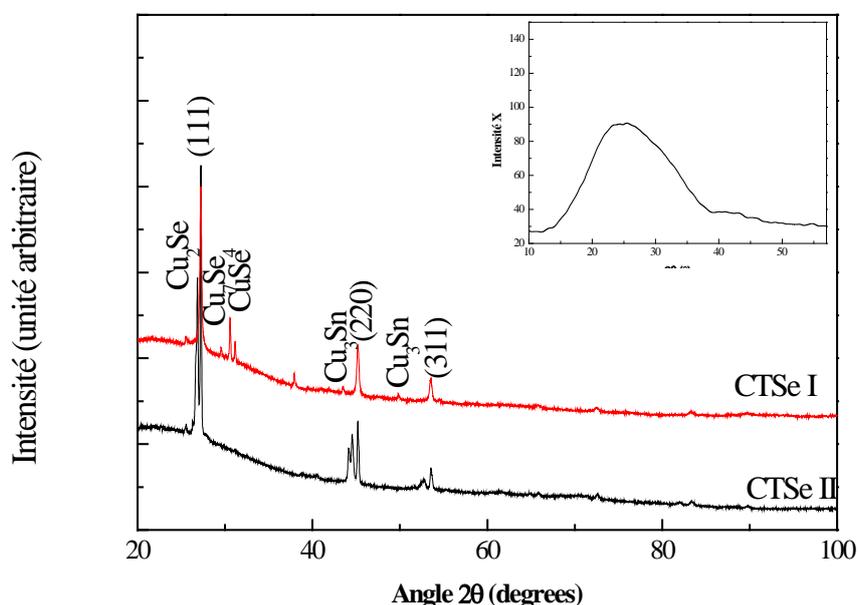


Figure.III.22 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X du mélange Cu_2SnSe_3 en fonction de la composition chimique

III.2.2.2 : Etude morphologique des couches

III.2.3.a : La morphologie

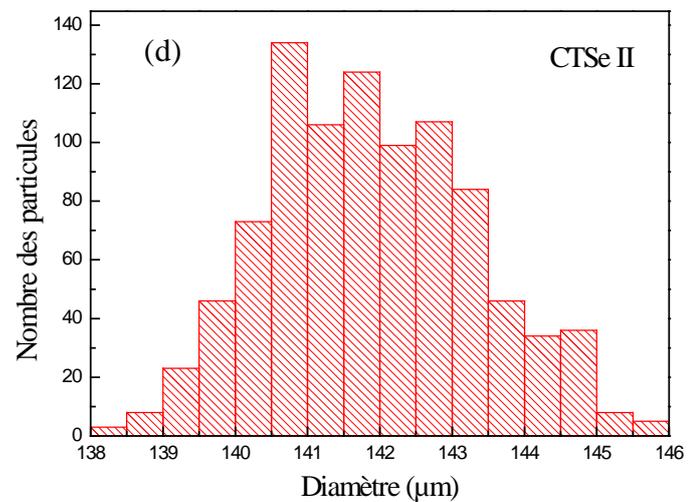
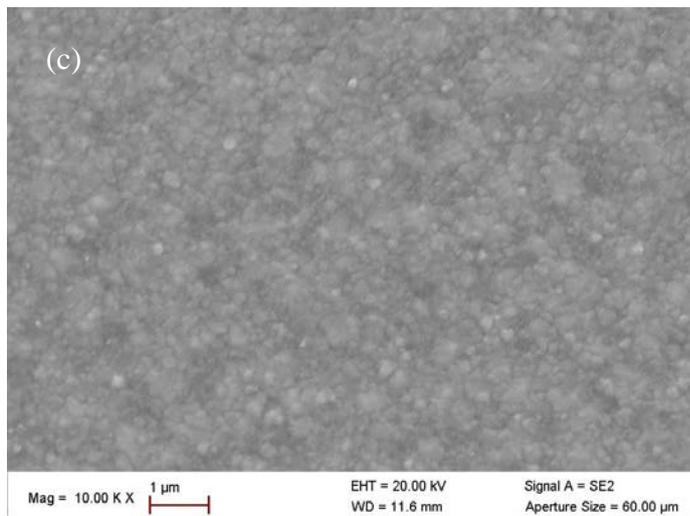
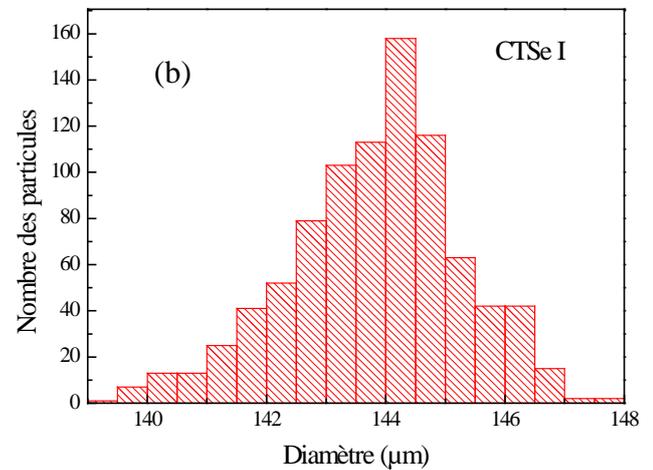
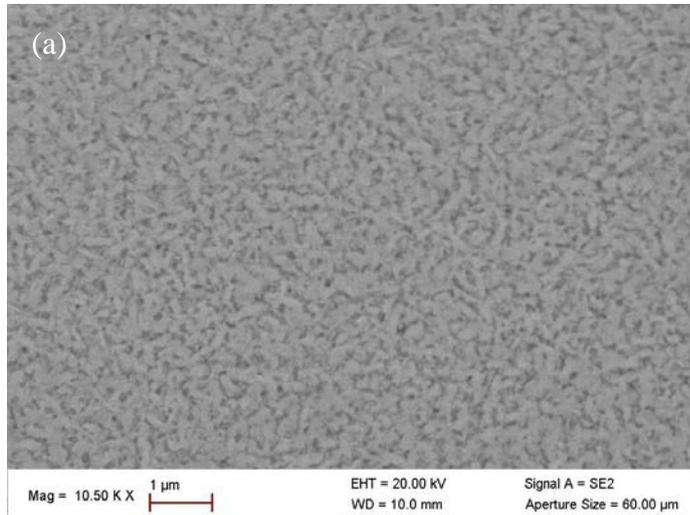


Figure III.23 : Micrographies de la surface des deux couches de Cu_2SnSe_3 élaborées sur verre à $T_s = 300^\circ\text{C}$

L'observation au MEB montre que la morphologie des couches minces n'est pas très différentes pour les deux teneurs en cuivre. La microstructure des couches est dense sans

fissure ni trou. Les couches obtenues sont rugueuses, compactes et constituées de grains relativement gros (figure III.23).

D'après les histogrammes (b, d) de la figure III.23, la taille de grains se répartit en une seule fenêtre, comprise entre 0-2800 pour CTSe I et 0-3000 pour CTSe II. On observe des agglomérats constitués de grains dont la taille moyenne est 114 μm

III.2.2.3 : Propriétés optiques des deux couches minces

III.2.2.3.a : Transmittance, Réflexion et Absorbance

Les spectres typiques de transmission obtenus pour des couches préparées avec les conditions expérimentales standard, à différentes compositions chimiques sont représentés sur les figures III.24a et III.24b. Pour plus de lisibilité, nous avons tracé les graphes des deux couches séparément. Les allures générales des spectres se ressemblent. On peut distinguer deux domaines de transmission selon la longueur d'onde :

- ✓ Un domaine ($\lambda < 800$ nm) caractérisé par une forte absorption et une faible transmission de la couche, et qui correspond à l'absorption fondamentale du matériau. La longueur d'onde de transition électronique intrabande se situe au voisinage de 800 nm, qui correspond à la largeur de la bande interdite

- ✓ Un domaine de forte transparence pour λ situé entre 800 et 1000 nm. Nous notons l'absence des franges d'interférence dans la région de grande longueur d'onde. Ces derniers sont dues aux réflexions multiples aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air. Il faut rappeler que ces franges d'interférence n'apparaissent que lorsque l'interface film/air est parfaitement lisse. En présence de rugosité en surface, la lumière sera diffusée et non réfléchi. Par conséquent, nous pouvons conclure que la surface de nos films est rugueuse ce qui est en parfait accord avec l'observation MEB qui révèle l'aspect rugueux.

L'absorbance est très faible dans les deux spectres par rapport à la transmission et à la réflexion.

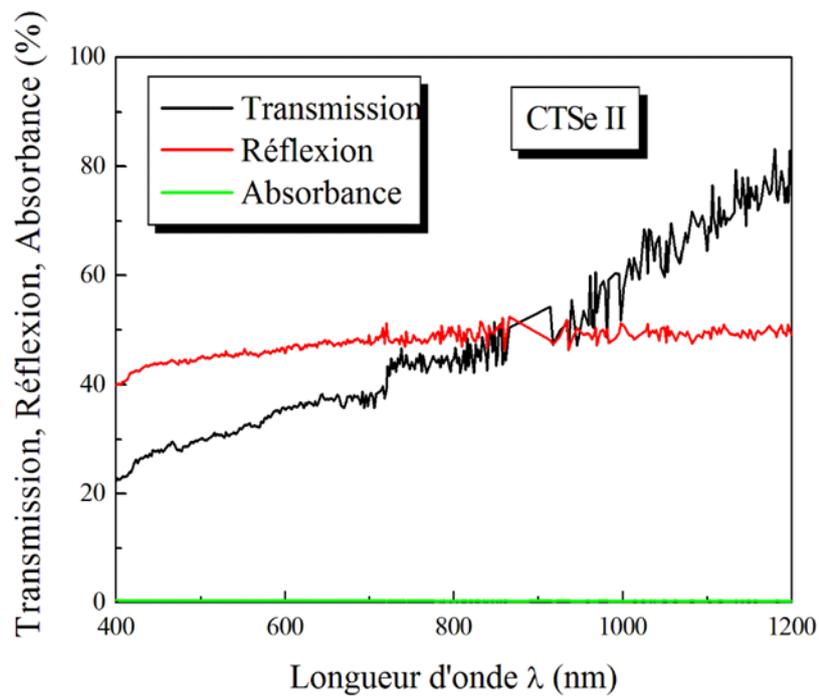
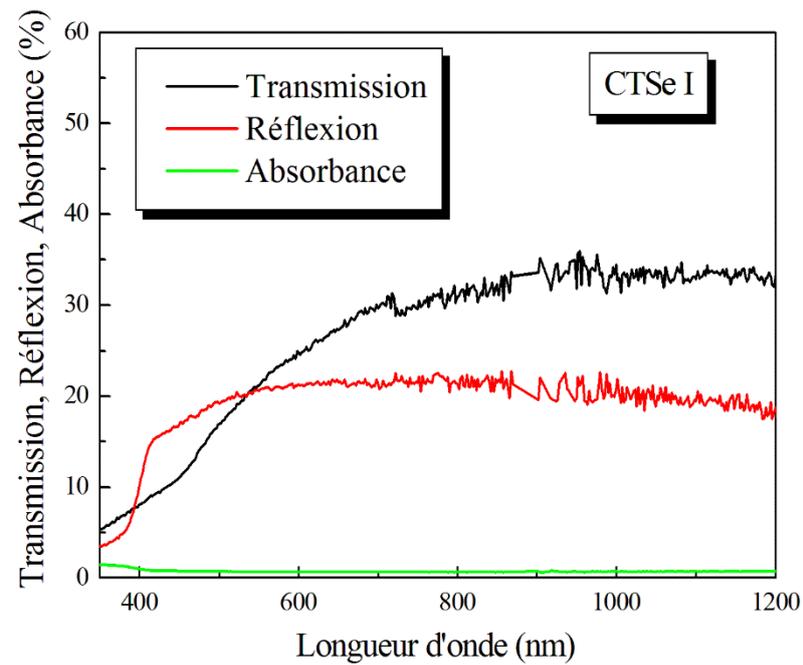


Figure III.24 : Spectres de transmittance et la réflexion des films Cu_2SnSe_3 préparés à partir de différentes compositions chimiques, en fonction de la longueur d'onde.

III.2.2.3.b : Coefficient d'absorption

D'après les lois de l'optique, le coefficient d'absorption α (cm^{-1}) est défini par la relation suivante :

$$\alpha = 2.303 \left(\frac{A}{e} \right) \quad (\text{III.14})$$

Ou ;

A est l'absorbance

e est l'épaisseur de la couche (égale à $1\mu\text{m}$)

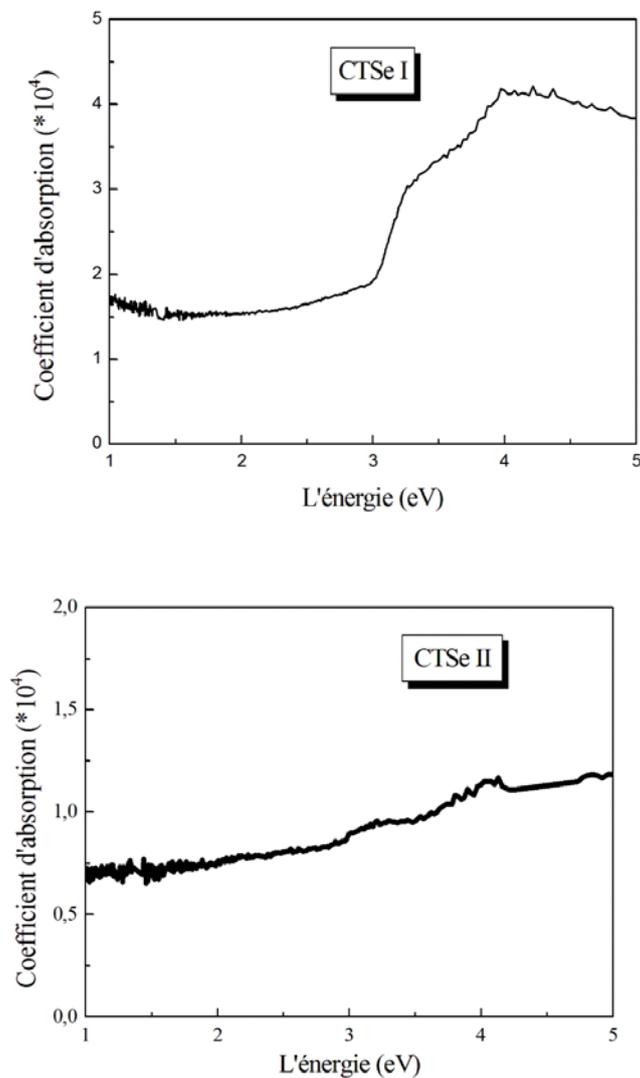


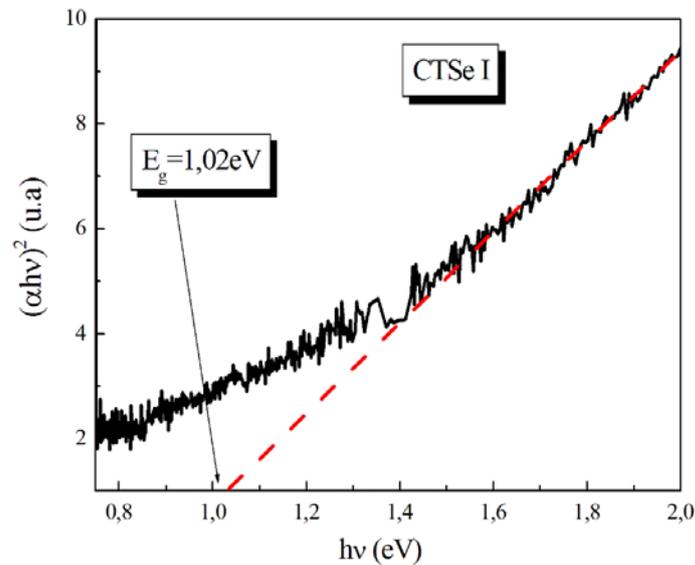
Figure III.25 : Variation de l'absorption α en fonction de l'énergie $h\nu$ pour les deux films minces.

La figure III.25, représente la variation du coefficient d'absorption (α) en fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$) des couches minces du Cu_2SnSe_3 , le coefficient d'absorption du Cu_2SnSe_3 est de l'ordre de 10^4 cm^{-1} .

III.2.2.4.C : Gap optique

A partir des spectres de transmission nous avons déduit le gap optique des couches Cu_2SnSe_3 pour différentes compositions chimiques. La figure III.26 illustre la variation du gap optique des couches de Cu_2SnSe_3 élaborées à partir de deux compositions. Le composé Cu_2SnSe_3 , est considéré comme un semi-conducteur à gap direct dont la valeur du gap optique E_g , est obtenue à partir de la relation III.8.

Les valeurs du gap optique sont déterminées à partir de l'intersection de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ avec l'axe des énergies $h\nu$ illustrée sur la figure III.26. Les valeurs E_g de nos échantillons que nous avons trouvés sont 0.99 et 1.02 eV.



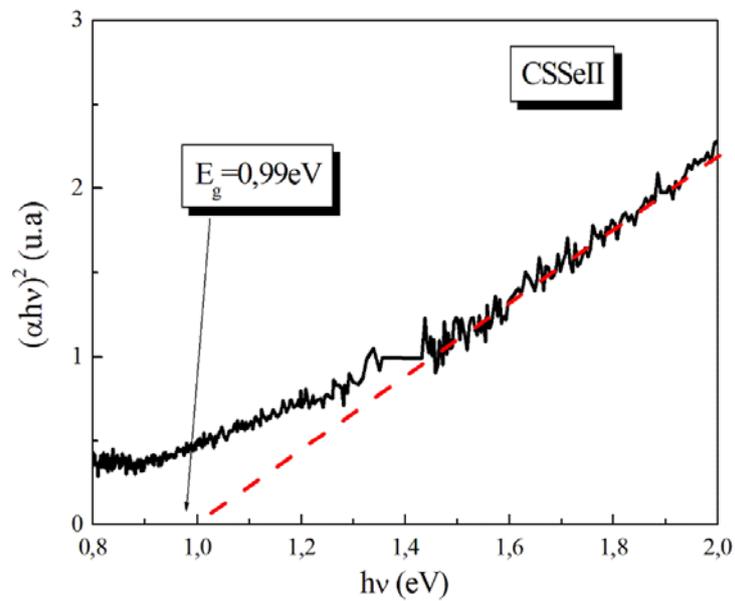


Figure III.26 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$

III.2.2.5.d : Indice de réfraction

Dans le tableau III.9, nous avons regroupé les indices de réfraction obtenus par les trois méthodes : Ravindra, Moss et Hervé-Vandamme.

Les couches minces	E_g (eV)	Indice de réfraction (n)					
		Ravindra	Δn	Moss	Δn	Hervé-Vandamme	Δn
CTSe I	1.02	3.44	11.07	3.10	10.71	3.23	15.35
CSSe II	0.99	3.40	23.63	3.05	10.90	3.18	15.63

Tableau III.9 : Indice de réfraction n et pourcentage de déviation Δn de Cu_2SnSe_3 calculés par différentes méthodes.

III.3 : Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'ensemble des résultats expérimentaux concernant la structure cristalline, la morphologie, la composition chimique et les propriétés optiques. Ces résultats ont été confrontés à ceux rapportés dans la littérature.

Référence chapitre III

- [1] M.J. Burger, John Wiley & Sons, X-ray crystallography, INC. Page 23.
- [2] R. Glang and L.I. Maissel. Handbook of thin film technology. McGraw-Hill New York, 1970.
- [3] M. Dhanam, P.K. Manoj, and R. Rajeev.Prabhu. High-temperature conductivity in chemical bath deposited copper selenide thin films. Journal of Crystal Growth, 280(3 ?4), Pages 425 – 435 (2005).
- [4] G.K. Williamson, R.E. Smallman, dislocation densities in some annealed cold worked metals from measurements on the x-ray Debye-Scherrer spectrum, Philos. Mag. 1 3.Pages 34-36 (1956).
- [5] G.S. Babu, Y.K. Kumar, Y.B.K. Reddy, V.S. Raja, Mater. Chem. Phys. Volume : 96. Page 442 (2006).
- [6] J. Rivet, P. Laruelle, J. Flahaut, Comp. Rend. Volume : 257. Pages 161 (1963).
- [7] B.B. Sharma, R. Ayyar, H. Singh, Phys. Status Solidi, Volume : A 40. Pages 691–696 (1977).
- [8] J. Jeong, H. Chung, Y. Chan Ju, J. Moon, J. Roh, S. Yoon, Y. R. Do, W. Kim, Mater. Lett. Volume : 64. Pages 2043– 2045(2010).
- [9] Y.B. Kishore Kumar, G. Suresh Babu, P. UdayBhaskar, V. Sundara Raja, Solar Energy Materials and Solar Cells. Volume : 93, Issue 8. Pages 1230-1237 (2009).
- [10] G. Marcano, C. Rincon, L.M. De Chalbaud, D.B. Bracho, G.S. Perez, J Applied Physics, Volume 90, Issue 4. Pages 1847-1853 (2001).
- [11] G.E. Delgado, A.J. Mora, G. Marcano, C. Rincon, Materials Research Bulletin. Volume: 38, Issue 15. Pages 1949-1955 (2003).
- [12] T.S. Moss, Proceedings of the Physical Society. Section B, Volume: 63, Number 3. Page167 (1950).
- [13] N.M. Ravindra, V.K. Srivastava, InfraredPhys.Volume: 19. Page603 (1979).
- [14] V.P. Gupta, N.M. Ravindra, Phys. Stat. Sol. B 100, Pages 715-719, (1980).
- [15] P. Herve, L.K.J. Vandamme, Infrared Physics & Technology, Volume: 35, Issue 4. Pages 609-615 (1994).
- [16] L.Zhu, Y.H Qiang, Y.-L. Zhao, X.Q. Gu, D.-M. Song, C.B. Song, Acta phys. Chem. Sin. Volume: 11. Page 2339 (2013).
- [17] P.LEE Y., SHEI S.-C, HSU E.-H., CHANG S.-J., Mater. Lett. Volume: 102. Page 120 (2013).

- [18] P.Prathiba, J. Helan, K. Mohanraj, G. Sivakumar, J Materials Science-Poland, Volume: 34(4). Pages 703-707 (2016).
- [19] G.Hema Chandra, O. Lakshmana Kumar, R. Prasada Rao, S. Uthanna, J. Mater. Sci., Volume :46. Page 6952(2011).
- [20] M. M. L. Castex, J. L. Lebrun, G. Maeder, J. M. Sprael, Détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers, publication scientifiques et techniques, Volume : 22, (1982).
- [21] http://www.physiqueindustrie.com/residual_stress.php / consulté le 1.10.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est d'optimiser les paramètres d'élaboration du composé Cu_2SnSe_3 . Des études antérieures réalisées au laboratoire ont démontrés l'aptitude de ce matériau à être utilisé comme absorbeur dans les cellules photovoltaïques. Le choix de ce type de semi-conducteurs découle de leurs caractéristiques optiques intéressantes en l'occurrence le coefficient d'absorption (α) et la largeur de bande interdite (E_g) qui permet un meilleur recouvrement du spectre solaire.

Le composé ternaire Cu_2SnSe_3 a été élaboré par mécanosynthèse. La taille de grain de ces composés est située dans le domaine nanométrique. Pour leur caractérisation, nous avons eu recours à de nombreuses techniques expérimentales : diffraction de rayons X, de microscopie électronique en transmission, MET-HR, microscopie électronique à balayage, analyse EDS, mesures optiques et mesures électriques.

L'influence de deux paramètres a été évaluée pour les poudres et les couches minces : le temps de broyage pour la première série et la composition chimique pour la deuxième série.

Les résultats issus de cette étude sont :

Première série : Influence du temps de broyage

❖ Poudres Cu_2SnSe_3

Les caractérisations physico-chimiques nous ont permis de déterminer la structure et la taille des nanoparticules synthétisées. La diffraction des rayons X a permis de confirmer la formation de Cu_2SnSe_3 avec une structure cubique à partir de la poudre broyée à 120 min. L'étude par microscopie électronique à balayage a permis de mettre en évidence l'influence du temps de broyage sur la forme et la distribution de la taille des particules formées au cours du broyage. Le temps minimum pour l'obtention de Cu_2SnSe_3 de structure cubique par broyage est de 120 min ; La taille de grains après 120 min de broyage est de 15 nm obtenu par MET-HR. Le paramètre de maille calculé est égal à 0,569 nm, après 120 min. Pour le temps de broyage 60 min on a surtout identifié des phases binaires et pour 90 min les mêmes phases coexistent avec apparition de la phase ternaire Cu_2SnSe_3 .

❖ Couche mince Cu_2SnSe_3 .

La couche mince du Cu_2SnSe_3 préparée à partir de la mécanosynthèse avec un temps de 120 min a été déposée par évaporation thermique sur un substrat de verre Corning à $T_s = 300$ °C. L'étude par diffraction des rayons X a bien montré que la couche mince Cu_2SnSe_3 présente une structure cubique. Des phases supplémentaires tel que : Cu_3Sn , Cu_2Se

Conclusion générale

avec les proportions 33,00% et 6,70% sont présentes. L'apparition de phases secondaires est liée aux effets suivants :

-Déviation par rapport à la composition idéale et l'épaisseur de la couche.

-Condition de croissance (vitesse d'évaporation et de dépôt, température du substrat,.....).

La caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible de couche mince élaborée a montré que la couche présente une transmission optique supérieure à 10^4 cm^{-1} et la valeur de l'énergie de gap est de 0,94eV. Ces deux paramètres confirment la possibilité d'utiliser ces composés comme couches absorbantes dans la fabrication des cellules photovoltaïques. D'autres paramètres optiques de Cu_2SnSe_3 à savoir : le coefficient d'extinction (k), l'indice de réfraction (n) ont été déterminés. Les propriétés électriques du film déterminées à température ambiante sont: $\rho=1,01(\Omega \text{ cm})$, $n=5,12 \cdot 10^{17} (\text{cm}^{-1})$ et $\mu_H=5,21(\text{cm}^2\text{V}^{-1} \text{ S}^{-1})$.

Deuxième série : Influence de la composition

❖ Poudres Cu_2SnSe_3

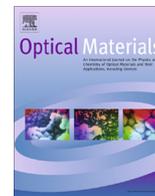
Pour les propriétés structurales les deux spectres de diffraction obtenus révèlent la présence des raies principales (111), (220), (311), (400), (331),(422), et (511) de la structure cubique. Dans le même temps, il est observé un déplacement des pics vers les petits angles. Le déplacement vers les petits angles est l'introduction par broyage des contraintes.

Le paramètre de maille obtenu pour les deux compositions sont très proches $a=0,565 \text{ nm}$ pour la composition CTSe I (%Cu =30,87%) et $a=0,566 \text{ nm}$ pour la composition CTSe II (%Cu =38,32%).

❖ Couches minces Cu_2SnSe_3 .

La diffraction des rayons X a révélé la structure cubique orientée selon la direction (111), avec le décalage attendu du pic (111) lorsqu'on augmente la composition du Cu. Nous avons déterminé les paramètres du réseau (0,566nm et 0,575nm), leurs valeurs ont été trouvées très proches de celles données dans la littérature. La morphologie des couches observée par MEB est presque la même pour les deux compositions.

Les mesures optiques ont permis la détermination de plusieurs paramètres. Le coefficient d'absorption α de l'ordre de 10^4 cm^{-1} , Les valeurs des bandes interdites varient de 0,99 eV (CTSe I) à 1,02 eV (CTSe II).



Synthesis and characterization of thermally evaporated Cu_2SnSe_3 ternary semiconductor



K. Hamdani^a, M. Chaouche^a, M. Benabdeslem^a, L. Bechiri^{a,*}, N. Benslim^a, A. Amara^f, X. Portier^b, M. Bououdina^{c,d}, A. Otmani^e, P. Marie^b

^a LESIMS, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Badji Mokhtar – Annaba, BP. 12, 23200 Sidi Amar, Algeria

^b CIMAP, Centre de recherche sur les ions, les matériaux et la photonique, CEA, UMR 6252 CNRS, ENSICAEN, UCBN, 6 Boulevard du Maréchal Juin, 14050 Caen cedex, France

^c Nanotechnology Centre, University of Bahrain, PO Box 32038, Bahrain

^d Department of Physics, College of Science, University of Bahrain, PO Box 32038, Bahrain

^e LRPCSI, Faculté des Sciences, Université de Skikda, BP26 route El-Hadaek, 21000 Skikda, Algeria

^f LEREC, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Badji Mokhtar – Annaba, BP. 12, 23200 Sidi Amar, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 April 2014

Received in revised form 5 June 2014

Accepted 17 June 2014

Available online 11 July 2014

Keywords:

Cu_2SnSe_3

Mechanical alloying

X-ray diffraction

TEM

ABSTRACT

Copper Tin Selenide (CuSnSe) powder was mechanically alloyed by high energy planetary ball milling, starting from elemental powders. Synthesis time and velocity have been optimized to produce Cu_2SnSe_3 materials. Thin films were prepared by thermal evaporation on Corning glass substrate at $T_s = 300$ °C. The structural, compositional, morphological and optical properties of the synthesized semiconductor have been analyzed by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray analysis (EDAX), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy. The analyzed powder exhibited a cubic crystal structure, with the presence of Cu_2Se as a secondary phase. On the other hand, the deposited films showed a cubic Cu_2SnSe_3 ternary phase and extra peaks belonging to some binary compounds. Furthermore, optical measurements showed that the deposited layers have a relatively high absorption coefficient of 10^5 cm^{-1} and present a band gap of 0.94 eV.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

$\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) is widely studied owing to its promise as a low cost material for high-efficiency thin film solar cells. Recently, a CIGS thin film solar cell with a record efficiency of 20% has been reported [1]. Both the cost and scarcity of In and Ga are the first reason to replace thin film materials containing only abundant earth elements. Cu_2SnSe_3 (CTSe) is a semiconductor compound that belongs to the $\text{I}_2\text{-IV-VI}_3$ ternary family which consists of abundant and extremely low toxicity materials in the earth's crust. These ternary compounds have been extensively studied mainly because they have potential applications such as photovoltaic and acousto-optic near infrared devices [2]. The precursor Cu_2SnSe_3 (CTSe) and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) are emerging absorbers for thin-film solar cells that contains earth abundant elements, with a near optimum direct band gap energy in the range 0.74–1.5 eV and a large absorption coefficient $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ [3–6]. Cu_2SnSe_3 has been synthesized by various techniques [7–11]. Here, we

report on the physical properties of latter materials obtained by direct synthesis of CTSe using a mechanically alloyed nanopowder.

2. Experimental details

Copper (granular, 99.99%), tin (granular, 99.99%), and non-metal selenium (pellets, 99.99%) were used as starting materials. Such materials were weighed to give a molar ratio of $\text{Cu}:\text{Sn}:\text{Se}/2:1:3$. Ball-to-powder weight ratio was maintained at 2:1. Milling was conducted in a planetary ball mill (Fritsch premium line P-7) [12]. The milling time was 2 h and the rotational speed was fixed at 300 rpm. In order to prevent from nanoparticles oxidation in air, the nanoparticles were taken out in a glove box.

X-ray diffraction (XRD) was used to characterize the structural properties of the powders and thin layers. The powders were prepared by milling and the layer onto the glass substrates by thermal evaporation technique as described elsewhere [13] at a substrate temperature of 300 °C. The measurements operated on a Philips Xpert NPD Pro diffractometer with $\text{Cu } K\alpha_1$ radiation ($\lambda = 1.5406$ Å) using a step size of 0.02° and step time of 2 s. Surface morphology observation and chemical analysis were performed using a Jeol JSM 6400 scanning electron microscopy (SEM). Energy

* Corresponding author. Tel.: +213 38871968.

E-mail address: bechiri94@yahoo.fr (L. Bechiri).

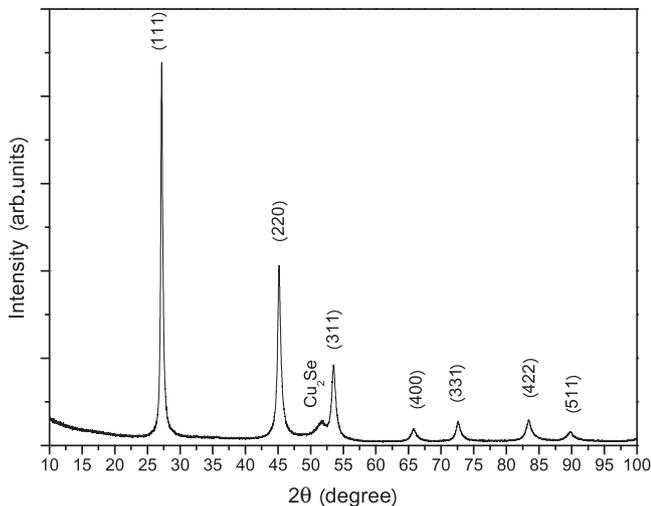


Fig. 1. XRD patterns of the as-synthesized Cu_2SnSe_3 powder prepared by mechanical alloying.

dispersive X-ray (EDAX) spectroscopy measurements were also carried out to determine the chemical composition of the samples during the SEM observations. Scanning electron microscopy (SEM) was used to analyze the morphology of the powder's nanoparticles. Transmission electron microscopy (TEM) samples were prepared by dropping diluted nanoparticles solution onto carbon film copper grids and a 2010 FEG JEOL microscope operated at 200 kV was used to observe the powders. Optical properties of the as-prepared thin layers were characterized by UV–Vis absorption

spectroscopy recorded with a Perkin Elmer Lambda 950 UV–Vis spectrometer.

3. Results and discussion

3.1. Powder sample

Fig. 1 shows a typical XRD pattern from the powder. CTSe with cubic structure has been identified with the standard pattern of Cu_2SnSe_3 (JCPDS No. 03-65-4145). The diffraction peaks at $2\theta = 27.18^\circ, 45.30^\circ, 53.46^\circ, 65.82^\circ, 72.45^\circ, 83.62^\circ$ and 89.63° can be attributed to the (111), (220), (311), (400), (331), (422), and (511) plans of Cu_2SnSe_3 respectively. The film showed that a dominant orientation is following the (111) planes. From the XRD pattern of the Cu_2SnSe_3 powder, the deduced cubic lattice parameter is $a = 0.569$ nm. This latter value is in good agreement with the Cu_2SnSe_3 powder data from (JCPDS Card No. 03-065-4145). An extra plane namely (311) belonging to Cu_2Se (Bellidoite) (JCPDS Card No. 00-075-0889) was identified at 51.95° . The average crystal size of the Cu_2SnSe_3 nanoparticles was estimated to be 24.12 nm using Debye–Scherrer equation [14]:

$$X_c = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta)_{hkl} \cos \theta_{hkl}}$$

where X_c is the average crystalline size, K is the shape factor, λ is the X-ray wavelength, $\Delta(2\theta)_{hkl}$ (0.375°) is the line broadening at half the maximum intensity (FWHM), and θ is the Bragg angle corresponding to the main diffraction line.

Fig. 2(a) shows a typical low-magnification SEM image of the Cu_2SnSe_3 powder, with an average pelota diameter of 100 μm . Various grain sizes are also shown in the SEM image. A magnified SEM view (**Fig. 2b**) of pelota exhibits an asparagus appearance

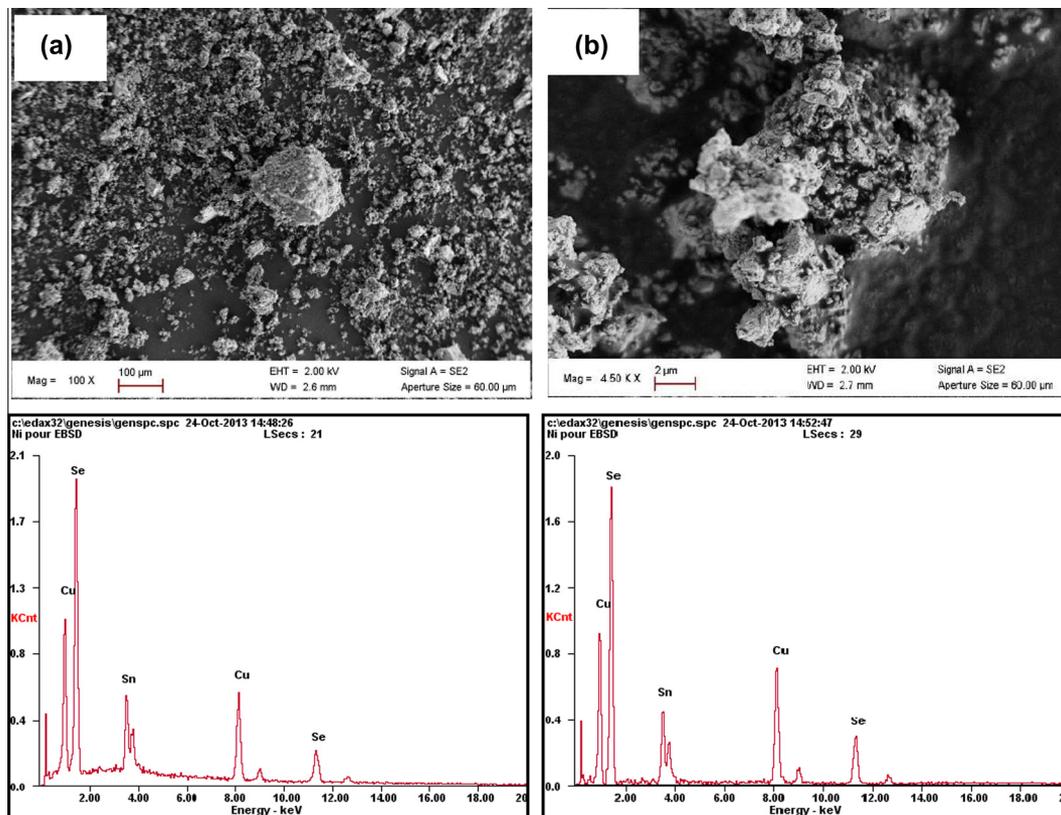


Fig. 2. (a) Low magnification SEM image of the Cu_2SnSe_3 powder and (b) a magnified SEM image of the individual Cu_2SnSe_3 pelota. The EDAX spectrum for each image is presented.

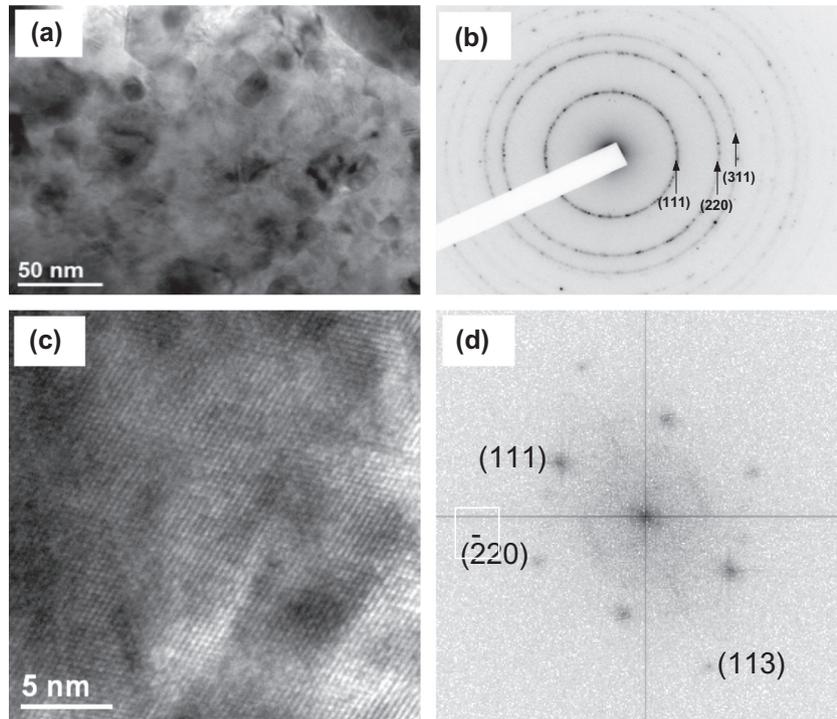


Fig. 3. (a) Bright-field transmission electron microscopy (TEM) image, (b) the corresponding selected-area electron diffraction (SAED) pattern, (c) high resolution TEM image of a grain following a $[110]$ zone axis and (d) the corresponding Fourier transform of the HREM image confirming the cubic structure of the grain.

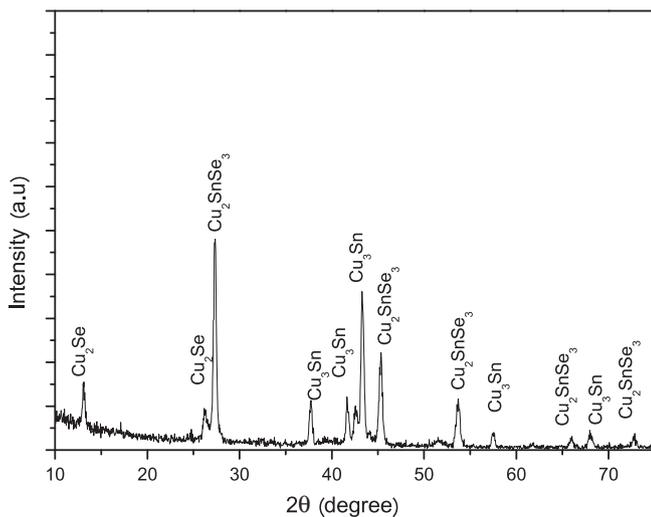


Fig. 4. XRD pattern of the as-synthesized Cu_2SnSe_3 thin film.

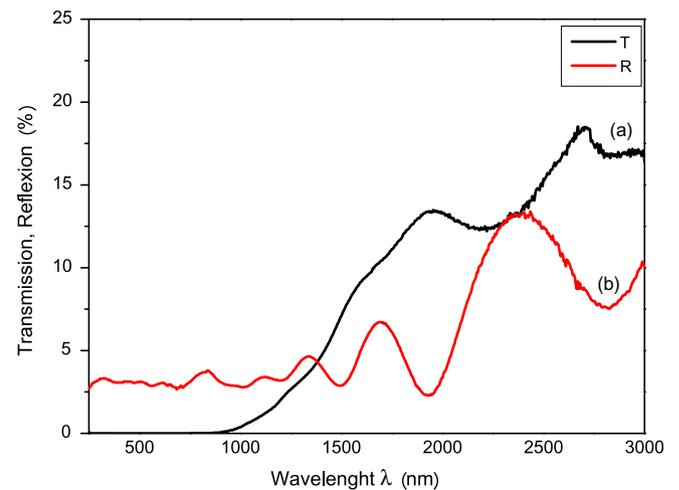


Fig. 5. The wavelength dependence of optical transmittance (a) and reflection (b) of Cu_2SnSe_3 thin film.

morphology. The compositional analysis of the ball-milled powders using energy dispersive X-ray spectroscopy is Cu:37.43 at.%, Sn:10.82 at.% and Se:51.75 at.%. However the inner pelota composition is Cu:37.92 at.%, Sn:08.34 at.% and Se:53.74 at.%. Evidently, our sample is copper-rich with $[\text{Cu}]/[\text{Sn}] = 3.5$. This value is higher than 2 which is expected for Cu_2SnSe_3 single phase film. The Sn deficiency is due to the mechanical alloying process.

The crystal structure of the ball milled powder is analyzed by means of selected area electron diffraction (SAED) (see figure 3b). The presence of Cu_2SnSe_3 phase with distinct cubic peaks belonging to (111), (220) and (311) lines is confirmed in the SAED

pattern. The three first rings correspond to 0.329 nm, 0.202 nm and 0.172 nm lattice plane distances. The periodic fringe spacing of 0.329 nm corresponds to the interplanar spacing of the (111) planes of Cu_2SnSe_3 , which is in well agreement with the XRD data. The bright-field TEM image of Fig. 3a shows a grain size of the order of 15 nm. Fig. 3c is an high resolution TEM (HREM) image of a grain and the corresponding Fourier projection of a cubic structure having a lattice parameter of 0.569 nm. The Cu_2SnSe_3 mechanical alloyed powder adopts thus a cubic structure as it is observed by other researchers [15–18].

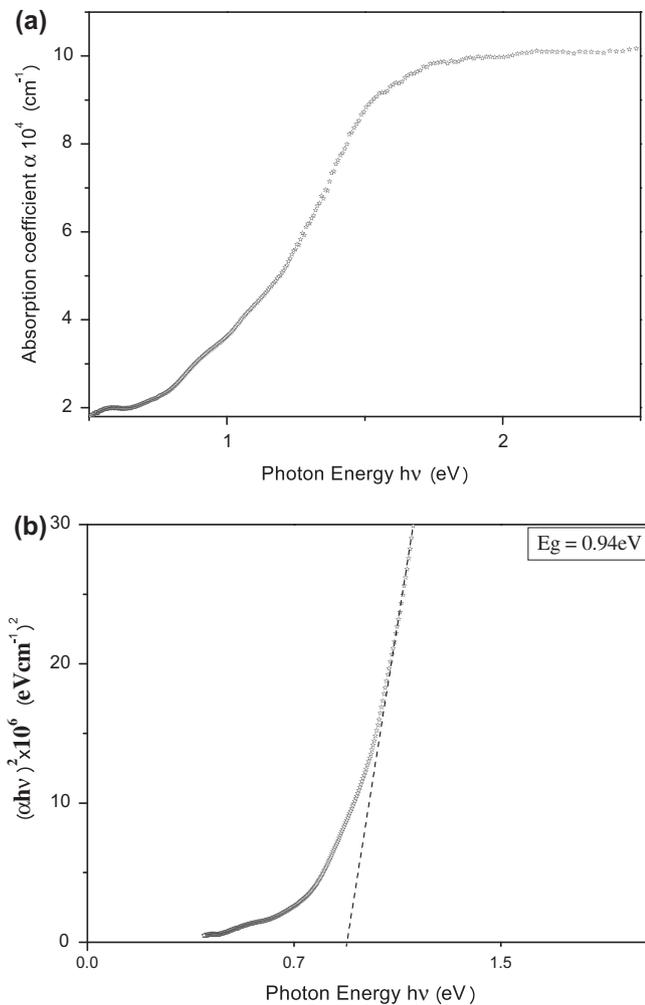


Fig. 6. (a) Absorption spectrum of Cu_2SnSe_3 thin layer and (b) $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy ($h\nu$) with a linear fit (dashed line) indicating the value of the band gap.

3.2. Thin film sample

Crystallographic studies of as-prepared Cu_2SnSe_3 thin film synthesized by the well-known thermal evaporation technique at $T_s = 300^\circ\text{C}$ and deposited on direct 7059 Corning glass substrate was analyzed by XRD. The pattern recorded for the deposited film is shown in Fig. 4. It shows three Bragg reflections at $2\theta = 27.34^\circ$, 45.33° and 53.69° , corresponding to d spacing values of 0.326 nm, 0.200 nm and 0.171 nm, respectively. These peaks are identified as reflections from (111), (220) and (311) planes of cubic Cu_2SnSe_3 (JCPDS Card No. 03-065-4145). The identified reflections occurring at 13.12° and 26.26° , correspond to Cu_2Se secondary phase (JCPDS Card numbers 00-037-1187). Furthermore, Additional peaks with very low intensities are exhibited in XRD diffractogram. According to the JCPDS data (JCPDS No. 03-065-9057), these peaks are due to reflexions from Cu_3Sn planes. The quantitative estimation of the phases contents were calculated using the X-ray peaks areas. The proportions of the phases are 56.32%, 33.00%, and 6.70% for Cu_2SnSe_3 , Cu_3Sn and Cu_2Se respectively.

Spectra of transmission $T(\%)$ and reflection $R(\%)$ of Cu_2SnSe_3 thin film deposited on glass substrate at 300°C , are shown in Fig. 5. These curves show that the sample has a very low spectral dependence, in the visible wavelength range (400–800 nm). This dependence increases in the near-IR wavelength region.

Fig. 6a shows the optical absorption coefficient, α , which is estimated using the data presented in Fig. 5, i.e. the transmittance $T(\%)$, and the reflection $R(\%)$ measurements. The absorption coefficient α is related to the incident photon energy ($h\nu$) by the following equation [19]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{T} \right)$$

where d is the layer thickness and is found to be 100 nm. It was found that the studied sample has a high absorption coefficient value of about 10^5 cm^{-1} (Fig. 6a).

The optical absorption of a thin semiconductor layer with an allowed direct transition can be fitted using Tauc equation:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

where α is the absorption coefficient measured as a function of photon energy $h\nu$, A is a constant factor, E_g is the energy gap and n is a number that depends on the type of transition process, here $n = 1/2$, for allowed direct electronic transition. A straight line fit to a plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ gives a linear version of the Tauc equation as shown in Fig. 6(b). The X-intercept of the line fit to the data corresponds to the optical band gap. The estimated value for Cu_2SnSe_3 is $E_g = 0.94 \text{ eV}$, which is in good agreement with the reported values in the literature [20,21].

The electrical properties of the films were determined by the Van der Pauw method at room temperature. The resistivity, hole concentration, and Hall mobility values of the as deposited layer are $5.12 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $5.21 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $1.01 \text{ } (\Omega \text{ cm})$ respectively.

4. Conclusion

Cu_2SnSe_3 semiconductor has been successfully prepared by mechanical alloying technique. X-ray diffraction peaks of Cu_2SnSe_3 and secondary phase Cu_2Se were observed. The CTSe powder is polycrystalline in nature with (111) plane as a preferential orientation. It crystallizes in a cubic structure with a unit-cell parameter $a = 0.5693 \text{ nm}$. Thin film (CTSe) composed of non-toxic and abundant precursors has been grown by thermal evaporation on glass substrate at a substrate temperature of 300°C . The XRD pattern confirmed the formation of Cu_2SnSe_3 cubic structure. Extra peaks with low intensities belonging to secondary phases are revealed in the XRD pattern. The optical measurements show that Cu_2SnSe_3 material has a high optical absorption, and the evaluated energy band gap is 0.94 eV.

References

- [1] J. Philip, H. Dimitrios, L. Erwin, P. Stefan, W. Roland, M. Richard, W. Wiltraud, P. Michael, New world record efficiency for $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells beyond 20%, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 19 (2011) 894–897.
- [2] L.K. Samanta, *Phys Status Solidi A* 100 (1987) K93–K97.
- [3] K. Jimbo, R. Kimura, T. Kamimura, S. Yamada, W.S. Maw, H. Araki, K. Oishi, H. Katagiri, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5997–5999.
- [4] H. Katagiri, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 426–432.
- [5] H. Katagiri, K. Saitoh, Washio, T. Shinohara, H. Kurumadani, T. Miyajima, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 65 (2001) 141–148.
- [6] Y.B. Kishore Kumar, G. Suresh Babu, P. Uday Bhaskar, V. Sundara Raja, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 1230–1237.
- [7] G. Marcano, C. Rincon, L.M. De Chalraud, D.B. Bracho, G.S. Perez, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 1847–1853.
- [8] G.E. Delgado, A.J. Mora, G. Marcano, C. Rincon, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 1949–1955.
- [9] G. Marcano, L.M. de Chalraud, C. Rincon, G.S. Perez, *Mater. Lett.* 53 (2002) 151–154.
- [10] H. Kuo, W.D. Haung, Y.S. Huang, J.D. Wu, Y.J. Lin, *Thin Solid Films* 518 (2010) 7218–7221.
- [11] Kang Min Kim, Hitoshi Tampo, Hajime Shibata, Shigeru Niki, *Thin Solid Films* 536 (2013) 111–114.

- [12] A. Djekoun, A. Otmani, B. Bouzabata, L. Bechiri, N. Randrianantoandro, J.M. Greneche, *Catal. Today* 113 (2006) 235–239.
- [13] L. Béchiri, L. Mahdjoubi, R. Madelon, G. Nouet, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 77 (2003) 41.
- [14] L. Alexander, H.P. Klug, *J. Appl. Phys.* 21 (1950) 137.
- [15] G.S. Babu, Y.K. Kumar, Y.B.K. Reddy, V.S. Raja, *Mater. Chem. Phys.* 96 (2006) 442.
- [16] J. Rivet, P. Laruelle, J. Flahaut, *Comp. Rend.* 257 (1963) 161.
- [17] B.B. Sharma, R. Ayyar, H. Singh, *Phys. Status Solidi A* 40 (1977) 691–696.
- [18] Jinhoo Jeong, Haegeun Chung, Yong Chan Ju, JiWon Moon, JaeSung Roh, Sungho Yoon, Young Rag Do, Woong Kim, *Mater. Lett.* 64 (2010) 2043–2045.
- [19] I.V. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, New York: Dover 1975, p. 34.
- [20] G. Marcano, C.L. Rincon, L.M. de Chalbaud, D.B. Bracho, G.S. Perez, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 1847.
- [21] N. Mosose, M.T. Htay, K. Sakurai, S. Iwano, Y. Hashimoto, K. Ito, *Appl. Phys. Exp.* 5 (2012) 081201.