



**Faculté des Sciences  
Département de Physique**

**THESE**

Présentée pour obtenir le diplôme de **Doctorat**

**Option : Physique des Matériaux**

**THEME**

**Synthèse et caractérisation de  
matériaux à base de chalcogènes (Se,S)  
destinés à la conversion photovoltaïque**

Par : **SEGMANE Nour El Houda**

**Devant le jury :**

**Président :**

DRICI Abdelaziz

Professeur

Université Badji Mokhtar Annaba

**Directeur de thèse :**

AMARA Abdelaziz

Professeur

Université Badji Mokhtar Annaba

**Examineurs :**

BENCHOUK Kheireddine

Professeur

Université Essania Oran

BECHIRI Lakhdar

Professeur

Université Badji Mokhtar Annaba

# Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

- Mes chers parents Omar et Karima
- Monsieur AMARA Abdellaziz pour ses conseils et orientations précieuses.
- Mon cher époux pour sa compréhension et son entière disponibilité.
- Ma princesse Lino
- Ma sœur Imene , Mon unique frère chouchou

*La recherche, c'est comme une boîte de chocolat,  
on ne sait jamais sur quoi on va tomber"*  
*Adapté de Forrest Gump*

## Remerciements

*Ce travail a été réalisé au laboratoire d'étude et de la recherche des états condensés LEREC (Département de Physique, Faculté des sciences de l'université Badji Mokhtar Annaba).*

*Je tiens à adresser mes plus sincères reconnaissances à Monsieur le Professeur DRICI Abdelaziz, à l'université Badji Mokhtar Annaba pour avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire de fin d'étude.*

*Je remercie vivement Monsieur AMARA Abdelaziz le concentré de patience et de gentillesse, Professeur à l'université Badji Mokhtar Annaba, pour les conseils, les orientations et discussions qui m'ont été d'une aide considérable dans l'élaboration de ce modeste travail.*

*Mes remerciements sont adressés également à Monsieur BENCHOUK Kheïr-Eddine, Professeur à l'université d'Essania-Oran 1 et Monsieur Lakhdar BECHIRI, Professeur à l'Université d'Annaba pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et d'avoir accepté d'être membres de jury de cette thèse.*

*Une partie de ce travail a été réalisée au Laboratoire de Photovoltaïque et Matériaux Semi conducteurs (LPMS), Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis (ENIT). Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Bahri REZIG, de m'avoir accueillie avec bienveillance dans son laboratoire.*

*J'exprime mes sincères remerciements à toute l'équipe du LEREC de l'université Badji Mokhtar Annaba, je suis également reconnaissante à mes nombreux amis. Je ne saurais les citer tous non qu'ils ne soient pas présents individuellement à mon esprit, mais l'accumulation de noms rend impersonnel le remerciement. Je sais, de toute façon, qu'ils se reconnaîtront*

# Abstract

The present work is devoted to the synthesis and characterization of semiconductor materials based on chalcogenide elements (**Se,S**) namely: **CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>**, **SnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>** in order to be used as an absorbing layer in the fabrication of solar cells. Nanostructured powders were prepared by mechanical alloying in a planetary ball mill. The milled powders were used as a source to deposit **CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>**, **SnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>** thin films by thermal evaporation under vacuum onto unheated glass substrates. The investigated materials were characterized for their structural and optical properties using X-ray diffraction (Rietveld method combined with Fourier analysis using Maud program was exploited to fit X-ray diffraction data of milled powders), Raman spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy, atomic force microscopy (AFM) and optical measurements. The X-ray analysis revealed that the film of **CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>** deposited without heating substrate has an amorphous nature. An annealing process is important to improve the crystallinity of synthesized thin film. It was found that the band gap values of elaborated thin films of **CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>** and **SnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>** were close to the optimal value with an average absorption coefficient values exceeding  $>10^4 \text{ cm}^{-1}$  in the visible region. Other optical parameters have been estimated namely: the extinction coefficient (**k**), the refractive index (**n**), the optical conductivity ( **$\sigma$** ) and the real and imaginary parts of the complex dielectric constant. The dispersion of the refractive index is discussed in terms of Wemple-DiDomenico single-oscillator and Spitzer-Fan models. The nonlinear optical parameters of **CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>** thin films were investigated for the first time.

**Key words:** **CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>**, **SnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>**, thin films, milled powder, mechanical alloying, optical properties

# Résumé

Le présent travail est basé sur la synthèse et la caractérisation des matériaux semiconducteurs à base des éléments chalcogénures (**S,Se**). Les composés que nous avons choisis sont : **CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>**, **SnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>**, dans le but de les utiliser comme des couches absorbantes dans les cellules solaires. Les poudres nanostructurées ont été préparées par mécanosynthèse dans un broyeur planétaire. Les poudres broyées sont considérées comme source afin d'obtenir des couches minces **CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>** et **SnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>** par évaporation thermique sous vide sur des substrats en verre non chauffés. Les matériaux investigués sont caractérisés selon leurs propriétés structurales et optiques en utilisant la diffraction des rayons- X (Les spectres de DRX ont été fités par le programme Maud, qui est basé sur la méthode de Rietveld combinée à l'analyse de Fourier), Spectroscopie Raman, la spectrométrie photoélectronique X (XPS), la microscopie à force atomique (AFM) et des mesures optiques. L'analyse des rayons X a révélée que la couche mince **CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>** déposée sur un substrat non chauffé possède une nature amorphe. Le processus de recuit est important pour améliorer la cristallinité des couches synthétisées. On a trouvé que les valeurs de la largeur de la bande interdite des couches élaborées **CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>** et **SnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>** sont voisines de la valeur optimal avec des coefficients d'absorption de valeur moyenne  $>10^4 \text{ cm}^{-1}$  dans la limite du visible. D'autres paramètres optiques ont été estimés à savoir : le coefficient d'extinction (**k**), l'indice de réfraction (**n**), la conductivité optique (**σ**) et les parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique. La dispersion de l'indice de réfraction est décrite par deux modèles : le modèle de Wemple-Didomenico et celui de Spitzer-Fan. Les paramètres optiques non linéaires des couches minces **CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>** ont été déterminés pour la première fois.

**Les mots clés :** **CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>**, **SnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>**, couches minces, poudres broyées, mécanosynthèse, propriétés optiques

# ملخص

هذا العمل يركز على تحضير ودراسة خواص المواد النصف ناقلة التي تتكون أساسا من عناصر كالكوجينية (S او Se) ( عنصر الكبريت أو السليوم) الدراسة اقتصر على مركبين من النوع  $CuIn_3Se_5$  و  $SnSb_2S_4$  لغرض استعمال كطبقات ممتصة للضوء في الخلايا الشمسية. ثم تحضير المساحيق النانومترية بطريقة الطحن الميكانيكية باستعمال جهاز الطحن المستوي. المساحيق استعملت كمنبع لتحضير طبقات رقيقة بتقنية التبخير الحراري في الفراغ على ركائز زجاجية. تمت دراسة الخواص البنيوية و الضوئية للعينات المرغوبة باستعمال الأشعة السينية - س - (تم استغلال طريقة Rietveld مرتبطة بتحليل Fourier لمحاكاة بيانات الأشعة السينية للمساحيق المطحونة باستعمال برنامج Maud ) ، رامان الطيفي (RAMAN) ، مجهر القوة الذرية (AFM) ، الأشعة السينية الضوئي الطيفي (XPS) ، قياسات ضوئية . تحليل الأشعة السينية اظهر ان الطبقة الرقيقة للنوع  $CuIn_3Se_5$  المتوضع على ركيزة غير مسخنة تملك طبيعة عديمة الشكل (غير متبلورة) . عملية التسخين هي عملية مهمة لتحسين تبلور الطبقات المحضرة. لقد وجد أن قيم طاقة انتقال الفجوة للطبقات المحضرة  $CuIn_3Se_5$  و  $SnSb_2S_4$  انها تقارب القيمة الأفضلية مع قيم متوسطة لمعاملات الامتصاص تفوق  $10^4 cm^{-1}$  في المجال المرئي. تم تقدير مقادير اخرى بصرية و هي : معامل الانقراض (ك) ،معامل الانكسار(ن) ،الموصلية البصرية و الأجزاء الحقيقية و الخيالية لثابت العزل الكهربائي . ثم مناقشة تشتت قرينة الانكسار باستعمال نموذجين (Wemple – DiDomenico و Spitzer -Fan). استخرجت العوامل الضوئية الغير خطية للطبقات الرقيقة للنوع  $Cu In_3Se_5$  للمرة الاولى.

كلمات مفتاحية:  $CuIn_3Se_5$  ،  $SnSb_2S_4$  ، طبقات رقيقة ، المسحوق المطحون، الطحن الميكانيكي، خصائص ضوئية

<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Généralité sur les cellules solaires et les composés ternaires chalcopyrites et sulfosels</b>	
<i>Partie 1 : Généralités sur les cellules solaires</i>	
<b>Introduction</b>	<b>3</b>
<b>I. Principe d'une cellule photovoltaïque</b>	<b>3</b>
<b>I.1. Approche théorique</b>	<b>3</b>
<b>I.2. Description de la cellule solaire</b>	<b>4</b>
<b>I.2.1. Les principaux éléments dans la cellule photovoltaïque</b>	<b>5</b>
<b>I.3. Principe physique de fonctionnement</b>	<b>9</b>
<b>I.3.1. Absorption du rayonnement solaire</b>	<b>11</b>
<b>I.3.2. Le transfert d'énergie des photons aux charges électriques</b>	<b>12</b>
<b>I.3.3. La collecte des charges</b>	<b>13</b>
<b>II.3.1. Paramètre physiques des cellules photovoltaïques</b>	<b>14</b>
<b>II. Les différentes filières photovoltaïques en couche minces</b>	<b>16</b>
<b>II.1. la filière Silicium en couche mince</b>	<b>19</b>
<b>II.1.1. cellule en Silicium amorphe</b>	<b>19</b>
<b>II.1.2. cellule en Silicium microcristallin et polycristallin</b>	<b>20</b>
<b>II.2. La filière CdTe /CdS</b>	<b>20</b>
<b>II.3. La filière CZTS</b>	<b>21</b>
<b>II.4. Les cellules solaires organiques</b>	<b>21</b>
<b>II.5. La filière chalcopyrite (matériaux CIS et CIGS)</b>	<b>22</b>
<b>II.6. les cellules à base de sulfosel Sn-Sb-S</b>	<b>23</b>
<b>III. Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque</b>	<b>24</b>
<b>IV. Les applications de l'énergie photovoltaïque</b>	<b>24</b>
<i>Partie 02 : Généralités sur les matériaux ternaires (chalcopyrites et sulfosels)</i>	<b>26</b>
<b>I. Les matériaux chalcopyrites</b>	<b>26</b>
<b>I.1. Diagramme de phase pseudo binaire <math>\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3</math></b>	<b>29</b>
<b>I.2. les propriétés structurales du <math>\text{CuIn}_3\text{Se}_5</math></b>	<b>31</b>
<b>I.3. les propriétés optiques et électriques du <math>\text{CuIn}_3\text{Se}_5</math></b>	<b>32</b>
<b>II. Les matériaux sulfosels</b>	<b>33</b>
<b>II.1. Diagramme de phase ternaire du système Sn-Sb-S</b>	<b>34</b>
<b>II.2. Quelques propriétés des matériaux <math>\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z</math></b>	<b>35</b>
<b>Conclusion</b>	<b>37</b>

# Table des matières

<b>Chapitre II : Etude bibliographique sur les techniques d'élaborations et de caractérisations utilisées</b>	
<b>II.1. Introduction</b>	<b>38</b>
<b><i>Partie 1 : Généralités sur les techniques d'élaboration utilisées</i></b>	<b>38</b>
<b>II.2. Le broyage mécanique</b>	<b>38</b>
<b>II.2.1. Introduction</b>	<b>38</b>
<b>II.2.2. Les différents broyeurs mécaniques</b>	<b>39</b>
<b>II.2.2.1. Le broyeur attriteur</b>	<b>39</b>
<b>II.2.2.2. Le broyeur vibratoire</b>	<b>40</b>
<b>II.2.2.3. Le broyeur planétaire</b>	<b>41</b>
<b>II.2.3. Mécanisme de la mécanosynthèse</b>	<b>42</b>
<b>II.2.4. Type de matériaux soumis au broyage</b>	<b>45</b>
<b>II.2.4.1. Mélanges de poudres ductiles-ductiles</b>	<b>45</b>
<b>II.2.4.2. Mélanges de poudres ductiles-fragiles</b>	<b>45</b>
<b>II.2.4.3. Mélanges de poudres fragiles –fragiles</b>	<b>45</b>
<b>II.2.5. Les paramètres pertinents de la mécanosynthèse</b>	<b>46</b>
<b>II.2.5.1. Type de broyeur</b>	<b>46</b>
<b>II.2.5.2. Temps de broyage</b>	<b>47</b>
<b>II.2.5.3. Température de broyage</b>	<b>47</b>
<b>II.2.5.4. La nature des billes et des jarres</b>	<b>47</b>
<b>II.2.5.5. Le rapport masse bille/ masse poudre</b>	<b>47</b>
<b>II.2.5.6. Le degré de remplissage</b>	<b>48</b>
<b>II.2.5.7. L'intensité de broyage</b>	<b>48</b>
<b>II.2.5.8. L'atmosphère de broyage</b>	<b>48</b>
<b>II.2.6. La contamination</b>	<b>49</b>
<b>II.3. L'évaporation thermique</b>	<b>49</b>
<b>II.3.1. Introduction</b>	<b>49</b>
<b>II.3.2. Principe</b>	<b>51</b>
<b>II.3.3. Description du dispositif d'évaporation</b>	<b>54</b>
<b>II.3.3.1. Chambre à vide</b>	<b>54</b>
<b>II.3.3.2. Système de pompage et appareillage de mesures du vide</b>	<b>55</b>
<b>II.3.3.3. Source d'évaporation</b>	<b>55</b>
<b>II.3.3.4. Le porte substrat</b>	<b>56</b>
<b>II.3.3.5. Dispositifs de chauffage des substrats</b>	<b>56</b>
<b>II.3.3.6. Paramètres de contrôle des dépôts</b>	<b>57</b>
<b>II.3.3.6.1. La température</b>	<b>57</b>
<b>II.3.3.6.2. La pression</b>	<b>57</b>
<b>II.3.3.6.3. Techniques de dégazage et d'évaporation</b>	<b>57</b>
<b><i>Partie 2 : Les techniques de caractérisation des poudres et des couches minces</i></b>	<b>58</b>
<b>II.1. Caractérisations structurales et morphologiques</b>	<b>58</b>
<b>II.1.1. La diffraction des rayons X (XRD)</b>	<b>58</b>
<b>II.1.1.1. Introduction et description de l'appareillage</b>	<b>58</b>
<b>II.1.1.2. Principe de la diffraction des rayons X</b>	<b>60</b>
<b>II.1.1.3. Exploitation des spectres DRX</b>	<b>61</b>



# Table des matières

II.1.1.4. Affinement des spectres DRX	63
II.1.2. La microscopie à force atomique (AFM)	64
II.1.3. La spectroscopie Raman	66
II.1.4. Spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS)	67
II.2. Caractérisation optique	69
II.2.1. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Vis	70
II.2.2. Spectres de transmission et de réflexion	71
II.2.2.1. Epaisseurs des couches minces	73
II.2.2.2. Coefficient d'absorption	73
II.2.2.3. Energie de la bande interdite	74
II.2.3. Modèle de Swanepoel, Wemple-DiDomineco et Spitzer-Fan	74
Conclusion	76
<b>Chapitre III : Résultats expérimentaux et interprétations</b>	
III.1. Introduction	77
<b>Partie 1 : Synthèse et caractérisation de la poudre du <math>\text{CuIn}_3\text{Se}_5</math></b>	77
III.2. Synthèse de la poudre $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$	77
III.3. Caractérisation de la poudre broyée	79
III.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X	79
III.3.1.1. Affinement du diffractogramme	81
III.3.2. Caractérisation par spectroscopie photo-électronique	82
<b>Partie 2 : L'effet du recuit sur les propriétés des couches minces de <math>\text{CuIn}_3\text{Se}_5</math> élaborées par la technique d'évaporation thermique sous vide</b>	83
III .1. Elaboration des couches minces	83
III.1.1. Procédure expérimentale	83
III.2. Caractérisation des couches minces de $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$	85
III.2.1. Caractérisation structurales	85
III.2.1.1. Détermination des paramètres microstructurales	86
III.2.2. Caractérisation morphologiques	87
III.2.3. Caractérisation optiques	89
III.2.3.1. Spectres de transmission et de réflexion	89
III.2.3.2. Coefficient d'absorption	91
III.2.3.3. Energies de la bande interdite	92
III.2.3.4. Indices de réfraction et épaisseur	94
III.2.3.5. Coefficient d'extinction	96
III.2.3.6. La conductivité optique et les propriétés diélectriques	97
III.2.3.7. Analyse de la dispersion de l'indice de réfraction	101
III.2.3.8. Le coefficient de verdet	105
III.2.3.9. La profondeur de pénétration	107
III.2.3.10. La non linéarité dans les couches minces de $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$	108
<b>Partie 3 : Etude de quelques propriétés du matériau <math>\text{SnSb}_2\text{S}_4</math></b>	113
III.1. Caractérisation de la poudre broyée $\text{SnSb}_2\text{S}_4$	113

# Table des matières

---

III.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X et affinement du diffractogramme	113
III.1.2. Spectroscopie Raman	115
III.2. Caractérisation de la couche mince SnSb <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	116
III.2.1. Caractérisation optiques	116
III.2.1.1. Le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction	116
III.2.1.2. Energie de la bande interdite	118
III.2.1.3. L'indice de réfraction	118
III.2.1.4. La conductivité optique et les propriétés diélectriques	121
Conclusion Générale et Perspectives	124
Références	126

## Chapitre I

Figure	Légende	Page
Fig. I.1	Evolution des records de rendements de chaque filière de cellules photovoltaïques NREL	5
Fig. I.2	(a) Schéma de l'empilement typique des cellules solaires à base de CIGS et (b) image de microscopie électronique à balayage correspondant à la coupe transversale du dispositif	6
Fig. I.3	Schéma explicatif du fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque	8
Fig. I.4	a) Processus d'absorption de la lumière dans un matériau, b) Vue en coupe d'une cellule photovoltaïque	10
Fig. I.5	Représentation schématique du fonctionnement d'une cellule solaire à homojonction p-n.	11
Fig. I.6	Les trois évènements optiques d'un rayon lumineux	12
Fig. I.7	a) caractéristique courant-tension de la cellule photovoltaïque sous éclairage et sous obscurité et b) représentation conventionnelle de la courbe I(V).	14
Fig. I.8	Schéma équivalent d'une cellule solaire	14
Fig. I.9	a) Evolution des technologies [32] ; b) Structure de base des principales filières technologiques	18
Fig. I.10	Répartition des matériaux pour la conversion photovoltaïque sur le marché mondial	19
Fig. I.11	Schéma de l'empilement typique des cellules solaires à base de Sn-Sb-S et image de microscopie électronique à balayage correspondant à la coupe transversale du dispositif	23
Fig. I.12	Installation physique autonome	25
Fig. I.13	Installation physique raccordée au réseau électrique.	26
Fig. I.14	Une portion du tableau périodique les deux familles de semi conducteurs en phase chalcopyrite.	27
Fig. I.15	Diagramme basé sur la méthode de substitution croisée de Goodman	27
Fig. I.16	Structure chalcopyrite (b) déduite de celle de la sphalérite (a) représentée ici en maille double	28

Fig. I.17	Liaison entre les atomes S-Cu et S-In (a), Cu-S (b) et In-S (c)	29
Fig. I.18	Diagramme de phase pseudo binaire $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$	30
Fig. I.19	les modèles de structure, a) $\text{CuInSe}_2$ (chalcopyrite) et b) $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ (Sous-réseau identique des anions et occupation statistique des cations, des lacunes sur les sites 2a et 2b, et occupation complète de l'Indium sur les sites 4d).	31
Fig. I.20	structure de la maille élémentaire de :a) La Chalcopyrite $\text{CuInSe}_2$ , b) la sphalérite du $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$	31
Fig. I.21	Schéma illustrant le concept des défauts ordonnés dans le système Cu-In-Se :(a) monocouche (001) et unité de maille du matériau $\text{CuInSe}_2$ , (b) $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$ et (c) $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ composés OVC. Les atomes de Cu et d'In sont en orange ; cat% : indique le pourcentage cationique	32
Fig. I.22	Structure de $\text{SnSb}_2\text{S}_4$ projetée sur le plan (010)	34
Fig. I.23	Diagramme ternaire de phase du système Sn-Sb-S.	35

## Chapitre II

Figure	Légende	Page
Fig. II.1	Dessin de l'attriteur	40
Fig. II.2	Exemple de broyeur vibrant	40
Fig. II.3	Schéma des broyeurs planétaires P5(a), P7(b) et P6(c)	41
Fig. II.4	(a) Schématisation d'un broyeur planétaire [9] (b) et de l'action des billes pendant le processus	42
Fig. II.5	Schéma de principe du broyage à haute énergie : alternance de déformations plastiques, fractures, soudage	43
Fig. II.6	Différentes étapes d'évolution des poudres élémentaires pendant le broyage	44
Fig. II.7	Schéma du phénomène de fragmentation lors du co-broyage des éléments A et B	44
Fig. II.8	Différentes étapes d'agglomération au cours du Co-broyage : (a) soudure(b) enrobage et (c) agglomération	44
Fig. II.9	L'effet du type de broyeur sur l'évolution de la taille des cristallites du fer poudre en fonction du temps de broyage	46

---

<b>Fig. II.10</b>	<b>Les modes de croissance d'une couche mince selon le processus cinétique</b>	<b>50</b>
<b>Fig. II.11</b>	<b>Les différentes techniques de dépôt en couches minces</b>	<b>51</b>
<b>Fig. II.12</b>	<b>Méthodes de chauffages en évaporation thermique sous vide</b>	<b>52</b>
<b>Fig. II.13</b>	<b>Schéma conventionnel d'une évaporation thermique</b>	<b>53</b>
<b>Fig. II.14</b>	<b>Principe de dépôt en couche mince par évaporation thermique sous vide</b>	<b>53</b>
<b>Fig. II.15</b>	<b>Dispositif expérimental utilisé pour la synthèse de nos couches minces disponible au niveau du laboratoire LPMS-ENIT ; Tunisie.</b>	<b>54</b>
<b>Fig. II.16</b>	<b>Dispositif de lames de verre sur le porte substrat</b>	<b>56</b>
<b>Fig. II.17</b>	<b>Dispositifs de chauffage des substrats</b>	<b>56</b>
<b>Fig. II.18</b>	<b>Emplacement du thermocouple entre les substrats</b>	<b>57</b>
<b>Fig. II.19</b>	<b>Diffractomètre de type Philips PW 3710 (Laboratoire des Ressources Minérales, Département de Géologie, Faculté des Sciences de Tunis).</b>	<b>59</b>
<b>Fig. II.20</b>	<b>Schéma typique du dispositif de la diffraction des rayons X (Bragg Brentano)</b>	<b>60</b>
<b>Fig. II.21</b>	<b>Principe de la diffraction des rayons X</b>	<b>61</b>
<b>Fig. II.22</b>	<b>Largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction de RX</b>	<b>63</b>
<b>Fig. II.23</b>	<b>Photographie de l'AFM qui se trouve au centre des ressources technologiques de la technopole de Bordj Cedria</b>	<b>65</b>
<b>Fig. II.24</b>	<b>Schéma de principe du fonctionnement de la microscopie AFM</b>	<b>65</b>
<b>Fig. II.25</b>	<b>Illustration des différents modes du fonctionnement d'un microscope à force atomique</b>	<b>66</b>
<b>Fig. II.26</b>	<b>Illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman</b>	<b>67</b>
<b>Fig. II.27</b>	<b>Principe d'un ensemble de spectrométrie de photoélectron</b>	<b>68</b>
<b>Fig. II.28</b>	<b>Spectrophotomètre Shimadzu UV 3100S (Laboratoire de Photovoltaïque &amp; Matériaux Semiconducteurs, ENIT, Tunisie).</b>	<b>70</b>
<b>Fig. II.29</b>	<b>Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Vis</b>	<b>71</b>
<b>Fig. II.30</b>	<b>Les spectres de transmission et de réflexion des couches minces SnSb<sub>4</sub>S<sub>7</sub> déposées à différentes températures du substrat.[</b>	<b>72</b>

---

Fig.II.31	Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur	73
Fig .II.32	Exemple de la méthode des enveloppes	75

### Chapitre III

Figure	Légende	Page
Fig. III.1	le mode de fonctionnement du broyeur planétaire	78
Fig. III.2	Balance électronique	79
Fig. III.3	Diffractogramme de la diffraction des rayons X de la poudre du matériau $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ théorique (a) et synthétisée (b) ( $\lambda\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ .)	80
Fig. III.4	Affinement Rietveld du diffractogramme de rayon X de poudre $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ synthétisée par broyage mécanique à haute énergie	82
Fig. III.5	Spectre XPS à haute résolution, représentation des raies de (a) $\text{Cu}2p$ ; (b) $\text{In}3d$ et (c) $\text{Se}3d$ , de la poudre $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ synthétisée par broyage mécanique.	83
Fig. III.6	Four programmable de type (Nabertherm-Allemagne).	85
Fig. III.7	Les spectres de diffraction des rayons X des couches minces de $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ obtenus avec différentes conditions de recuit	86
Fig. III.8	Images AFM des couches mince $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ obtenues avec différentes conditions de recuit a) : couche non recuite, b) : couche recuite sous vide, c) : couche recuite sous air	88
Fig. III.9	Les spectres de transmission(a) et de réflexion(b) des couches minces $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ obtenues à différentes conditions de recuit.	90
Fig.III.10	Les coefficients d'absorption des couches minces $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ obtenues à différentes conditions de recuit	92
Fig.III.11	Variation de la transition directe des couches minces $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ obtenues à différentes conditions de recuit.	94
Fig. III.12	La variation de l'indice de réfraction n en fonction de la longueur d'onde $\lambda$ pour les couches obtenues à différentes conditions de recuit	95
Fig. III.13	La variation du coefficient d'extinction k en fonction de la longueur d'onde $\lambda$ pour les couches obtenues à différentes conditions de recuit	97
Fig. III.14	La variation de la conductivité optique $\sigma$ en fonction de la longueur d'onde $\lambda$ pour les couches obtenues à différentes conditions de recuit	98

Fig. III.15	<i>La variation de la partie réelle (a) et la partie imaginaire (b) de la constante diélectrique complexe en fonction de la longueur d'onde <math>\lambda</math> pour les couches obtenues à différentes conditions de recuit.</i>	100
Fig. III.16	<i>La variation du facteur de perte (<math>\delta</math>) en fonction de la longueur d'onde <math>\lambda</math> pour les couches obtenues à différentes conditions de recuit.</i>	101
Fig. III.17	Variation de $(n^2-1)^{-1}$ en fonction de $(h\nu)^2$ des couches minces $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ obtenues à différentes conditions de recuit	102
Fig. III.18	Variation de $\epsilon_r$ en fonction de $\lambda^2$ des couches minces $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ obtenues à différentes conditions de recuit	103
Fig. III.19	Variation de $-4\chi_e$ en fonction de $\lambda^2$ des couches minces $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ obtenues à différentes conditions de recuit.	104
Fig. III.20	la variation du coefficient de verdet en fonction de la longueur d'onde $\lambda$ pour les différentes couches minces recuite et non recuite.	106
Fig. III.21	la variation de la profondeur de pénétration ( $\delta$ ) en fonction de $(h\nu)$ des couches minces obtenues à différentes conditions de recuit.	107
Fig. III.22	la variation de a) la susceptibilité linéaire $\chi^{(1)}$ et b) non linéaire $\chi^{(3)}$ en fonction de la longueur d'onde $\lambda$ pour les différentes couches minces recuites et non recuites	111
Fig. III.23	La variation de l'indice de réfraction non linéaire en fonction de la longueur d'onde $\lambda$ pour les différentes couches recuite et non recuite	112
Fig. III.24	la variation du coefficient d'absorption non linéaire en fonction de l'énergie du photon $h\nu$ pour les différentes couches minces recuite et non recuite	113
Fig. III.25	Diffraction de la diffraction des rayons X de la poudre du matériau $\text{SnSb}_2\text{S}_4$ synthétisée (a) par broyage mécanique à haute énergie et théorique (b).	114
Fig. III.26	Affinement Rietveld du diffractogramme de rayon X de poudre $\text{SnSb}_2\text{S}_4$ synthétisée par broyage mécanique à haute énergie.	115
Fig. III.27	Spectre Raman de la poudre $\text{SnSb}_2\text{S}_4$ synthétisée par broyage mécanique à haute énergie.	116
Fig. III.28	Variation du coefficient d'absorption en fonction de $h\nu$ de la poudre $\text{SnSb}_2\text{S}_4$ synthétisée par broyage mécanique à haute énergie.	117
Fig. III.29	Variation du coefficient d'extinction en fonction de $\lambda$ de la poudre $\text{SnSb}_2\text{S}_4$ synthétisée par broyage mécanique à haute énergie.	117
Fig. III.30	Variation de la transition directe de la couche mince $\text{SnSb}_2\text{S}_4$ préparée à partir de la poudre broyée par mécanosynthèse	118

---

Fig. III.31	Variation de l'indice de réfraction de la couche mince SnSb <sub>2</sub> S <sub>4</sub> en fonction de la longueur d'onde $\lambda$	119
Fig. III.32	Variation de $(n^2-1)^{-1}$ en fonction de $(h\nu)^2$ de la couche mince SnSb <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	120
Fig. III.33	Variation de $\epsilon_r$ en fonction de $\lambda^2$ de la couche mince SnSb <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	120
Fig. III.34	Variation de $-4\pi\chi_e$ en fonction de $\lambda^2$ de la couche mince SnSb <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	121
Fig. III.35	La variation de la conductivité optique $\sigma$ en fonction de la longueur d'onde $\lambda$ pour la couche mince SnSb <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	122
Fig. III.36	La variation de la partie réelle (a) et la partie imaginaire (b) de la constante diélectrique complexe en fonction de la longueur d'onde $\lambda$ pour la couche mince SnSb <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	123
Fig. III.37	La variation du facteur de perte ( $\delta$ ) en fonction de la longueur d'onde $\lambda$ pour la couche mince SnSb <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	123

---



## Chapitre I

Tableau	légende	Page
Tableau I.1	les principaux matériaux utilisés comme couche tampon et les meilleurs rendements enregistrés.	7
Tableau I.2	l'évolution des rendements records du photovoltaïque sur 2 ans, entre juin 2013 et août 2015 d'après les données du NREL et comparaison entre les différentes filières.	17
Tableau I.3	Avantages et inconvénients de l'électricité solaire photovoltaïque.	24
Tableau I.4	Composés OVC en fonction du nombre n de mailles élémentaires du matériau CIS	30
Tableau I.5	les paramètres cristallins ainsi les valeurs de $E_g$ de quelques composés ternaires chalcopyrites	33
Tableau I.6	Quelques matériaux sulfosels et leurs méthodes de dépôt en couche minces	34
Tableau I.7	Quelques propriétés optiques des matériaux Sn-Sb-S.	36
Tableau I.8	Quelques propriétés électriques des matériaux Sn-Sb-S	36

## Chapitre III

Tableau	Légende	Page
Tableau III.1	Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments Cu, In, Se	78
Tableau III.2	Les paramètres microstructuraux de la couche mince $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ recuite sous air	87
Tableau III.3	Les valeurs de $n_0$ et les paramètres de fit déterminés en utilisant la formule de Cauchy pour les différentes couches recuites et non recuites	95
Tableau III.4	Récapitulation des constantes optiques des couches minces $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ obtenues à différentes conditions de recuit.	104
Tableau III.5	Les valeurs des paramètres cristallins calculés ainsi les paramètres déterminés en utilisant le programme MAUD pour la poudre broyée $\text{SnSb}_2\text{S}_4$	114

# *Introduction Générale*

Le paysage mondial de l'énergie évolue à un rythme rapide, remodelant les attentes à long terme pour notre avenir énergétique. La consommation et les besoins énergétiques ne cessent d'augmenter. L'accroissement de la population mondiale et le revenu moyen par habitant ainsi que le développement accéléré de certains pays dans le monde conduisent à une augmentation importante des besoins énergétiques.

**Actuellement 80 %** de la production mondiale d'énergie est essentiellement basée sur **les combustibles fossiles** (le pétrole, le gaz naturel, le charbon...). Ces ressources étant non renouvelables et limitées, leur raréfaction se fait sentir provoquant une augmentation importante de leur prix, déjà visible aujourd'hui. L'épuisement inéluctable des différentes ressources énergétiques nous contraint à explorer de nouvelles sources d'énergies alternatives qui pourront suffire à la demande, toujours croissante, tout en préservant notre environnement. Dans ce contexte des recherches poussées ont été entreprises pour trouver des substituts renouvelables pouvant garantir un développement durable. L'énergie solaire photovoltaïque est l'énergie la plus prometteuse, elle est produite par la conversion directe du rayonnement solaire en énergie électrique, grâce à un composant électronique appelé cellule photovoltaïque. En effet, pendant chaque heure, le soleil fournit à la terre une énergie qui est presque équivalente à toute la consommation énergétique mondiale pendant un an. Il n'y a pas d'autre source d'énergie qui peut fournir sans cesse une puissance de **120 000 TW** comme le soleil.

Depuis quelques années le monde de la conversion photovoltaïque, aussi bien au niveau de la recherche qu'au niveau de l'industrie connaît une mutation profonde associée à l'intérêt croissant pour l'énergie photovoltaïque. Plusieurs filières photovoltaïques existent déjà à l'échelle industrielle. Parmi eux, le silicium est le matériau le plus utilisé. Néanmoins dans un souci de réduction du coût qui est dû principalement à la grande utilisation du matériau et des processus de fabrication qui utilisent des techniques compliquées et très chères, un grand nombre d'équipes de recherche explorent et élaborent d'autres matériaux en couches minces pour fabriquer des cellules solaires à moindre coût et plus performantes. Les filières (Cu-III-VI), (IV-V-VI) appelées les chalcopyrites et sulfosels respectivement ont attiré

beaucoup l'attention du chercheur vu l'importance de leurs propriétés électroniques et optiques, ces derniers sont utilisés comme absorbeurs dans les dispositifs photovoltaïques.

Dans notre étude on se limitera à la réalisation des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  et  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$  par évaporation thermique et leurs caractérisations. La présentation de ce manuscrit s'articulera autour de trois chapitres :

- **Chapitre .I :** est organisé en deux parties : **la première** sera consacrée à la description des généralités sur la conversion photovoltaïque à savoir le principe de la conversion et la présentation de différentes filières technologiques photovoltaïques. **La seconde** partie a été consacrée à un rappel bibliographique sur les matériaux semi conducteurs chalcopyrites et sulfosels.
  - **Chapitre. II :** une synthèse bibliographique portée sur les procédés de synthèse des couches minces notamment, la mécano-synthèse et l'évaporation thermique ainsi que le principe des techniques expérimentales de caractérisation utilisées le long de ce travail.
  - **Chapitre. III :** une analyse des résultats expérimentaux obtenus en ce qui concerne la synthèse et la caractérisation des différentes couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  et  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$ . L'accent sera mis particulièrement sur leurs propriétés optiques.
- ❖ Nous terminons cette thèse par une conclusion générale qui résume le contexte de notre travail ainsi que des perspectives de recherches futures.

# Chapitre I

.....

---

*Généralités sur les cellules solaires  
et les composés ternaires  
chalcopyrites et sulfosels*

---

### Partie 1 : Généralités sur les cellules solaires

#### Introduction

La Terre baigne dans l'énergie solaire, une énergie évidente, tellement évidente qu'on l'oublie souvent. Pourtant avec 1,56.10<sup>18</sup> kWh/an, l'énergie solaire incidente représente plus de 10 000 fois la consommation mondiale d'énergie (environ 1,1.10<sup>14</sup> kWh) [1]. Cette dernière est entrain de devenir l'une des principales sources d'énergie en remplaçant les combustibles fossiles et qui pourrait parfaitement couvrir une grande part de nos besoins énergétiques futurs. Les cellules photovoltaïques convertissent cette énergie solaire en énergie électrique en se basant sur un phénomène physique appelé effet Photovoltaïque. Afin de réaliser des cellules à faible coût et à haut rendement de conversion énergétique la plupart des grands laboratoires de recherche se sont intéressés à des nouveaux matériaux semi-conducteurs présentant des propriétés de transport supérieures à celles du Silicium, en particulier, les composés semi-conducteurs ternaires tel que les filières chalcopyrite et sulfosel objet de notre étude. Dans ce chapitre nous présentons les bases indispensables à la compréhension du sujet. Nous introduirons les cellules solaires photovoltaïques, leur principe de fonctionnement, leur schéma électrique équivalent, les paramètres caractéristiques des absorbeurs ainsi que les différentes technologies envisagées pour l'obtention de cellules photovoltaïques performantes. Des détails concernant les propriétés et les principaux résultats expérimentaux obtenus des matériaux étudiés y seront répertoriés.

#### I. Principe d'une cellule photovoltaïque

##### I.1. Approche théorique

Le mot "**photovoltaïque**", c'est un mot composé dont les racines viennent du mot grec "**phôtos**" qui signifie lumière (**photon**) et de "**volta**" du nom du physicien italien Alessandro Volta, connu pour ses travaux sur l'électricité et qui découvrit la pile électrique en 1800. Mais la découverte de l'effet photovoltaïque remonte à l'année 1839 quand le physicien français E. Becquerel [2], père d'Henry Becquerel qui découvrit en 1896 la radioactivité. Il a mis en évidence l'apparition d'une tension aux bornes de deux électrodes immergées dans une solution électrolytique, lorsque celle-ci était exposée à la lumière naturelle [3,4]. Mais il faudra attendre près d'un siècle pour que les scientifiques approfondissent et exploitent ce phénomène physique. En 1954 au sein des laboratoires Bell, la première cellule solaire à jonction p-n en silicium cristallin avec un rendement de 6 % a été réalisée par Chapin, Fuller

et Pearson [3]. Dans la même année, D.C. Reynolds et al. [5] ont réalisé des hétérojonctions de type CuS/CdS de même rendement. Cette recherche est encouragée par la naissance de l'industrie spatiale qui cherche des solutions nouvelles pour alimenter ses satellites. "En 1958 les Américains lancent un satellite Vanguard alimenté par des piles photovoltaïque"[3,6]. Au cours des années soixante tous les grands laboratoires tel que le centre national de la recherche scientifique (C.N.R.S, France), s'intéressent à cette nouvelle technologie et ont réalisé et développé des cellules photovoltaïques. Les premiers travaux concernant les photopiles à base de CuInSe<sub>2</sub> monocristallin dont un rendement est de l'ordre de 5% reviennent à Wagner et al. [7]. Après la crise énergétique et pour les raisons évoquées auparavant, l'énergie photovoltaïque a suscité un intérêt grandissant et de nombreuses avancées technologiques [3] ont été mises en évidence. A cette fin, la réduction du prix et l'amélioration de leurs performances sont devenues des impératifs. Des cellules solaires à base de couches minces ont donc été développées. Plusieurs sociétés et entreprises d'activité industrielle photovoltaïque sont apparues à travers le monde au États-Unis, au Japon, en Europe et plus tard en Chine qui est actuellement le plus grand producteur photovoltaïque dans le monde [3,6].

### **I.2. Description de la cellule solaire**

Une cellule photovoltaïque est un composant électronique dont l'épaisseur peut varier de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres, une fois exposé à une lumière suffisamment énergétique (photons), produit un courant électrique grâce à l'effet photovoltaïque ; ce dernier étant à l'origine du phénomène de conversion. La tension délivrée par la cellule photovoltaïque est une tension continue variant en fonction de la lumière incidente. Les cellules photovoltaïques sont constituées de semi-conducteurs principalement à base de silicium (Si) et d'autres semi-conducteurs : tellure de cadmium (CdTe), sélénure de cuivre et d'indium CuInSe<sub>2</sub> et sa variante Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS), etc. Ces matériaux sont considérés comme les meilleurs choix pour la production des cellules solaires à couches minces en raison de leurs bonnes propriétés optiques et de leurs bandes interdites souhaitables à l'absorption du spectre solaire [8-13]. Les couches minces commencent à pénétrer le marché mondial du photovoltaïque, elles ont atteint environ 15% en 2012, ce qui confirme leur l'intérêt en tant que solution photovoltaïque [14].

La figure (I.1) représente l'évolution des records de rendement de cellules PV obtenus en laboratoire pour toutes les filières depuis 1976 jusqu'en 2015. On remarque l'apparition de nouvelles filières au cours du temps et l'augmentation progressive des rendements. Les filières Si, CIS et CdTe sont actuellement les seules utilisées de façon importante. Cette charte est mise à jour régulièrement par le "National Renewable Energy Laboratory (NREL)". L'amélioration du rendement passe soit par la diminution des pertes, optiques ou électriques, pouvant limiter la tension délivrée ou le courant débité par la cellule, ou par l'amélioration de la qualité de matériau semi-conducteur utilisé pour la fabrication de cellule.

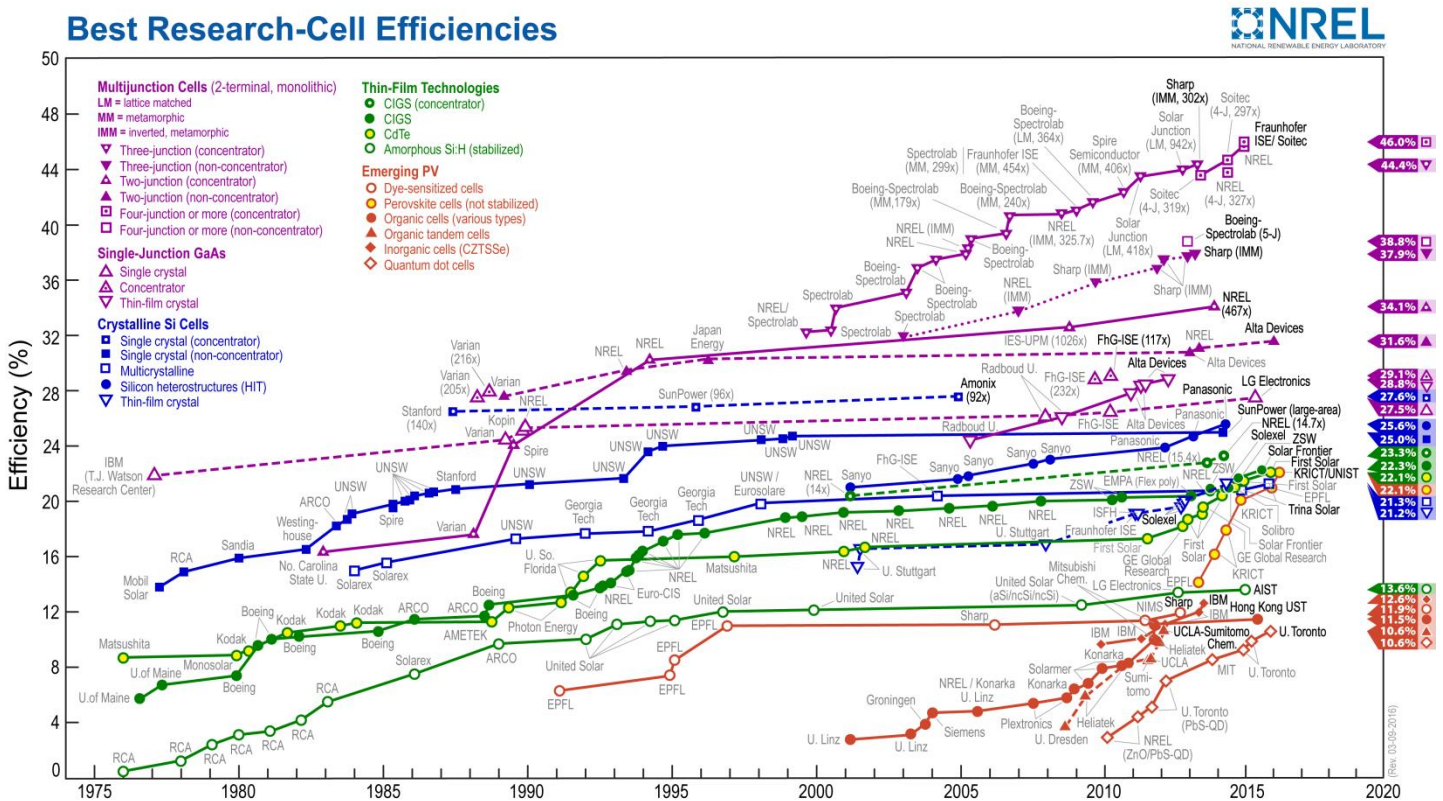


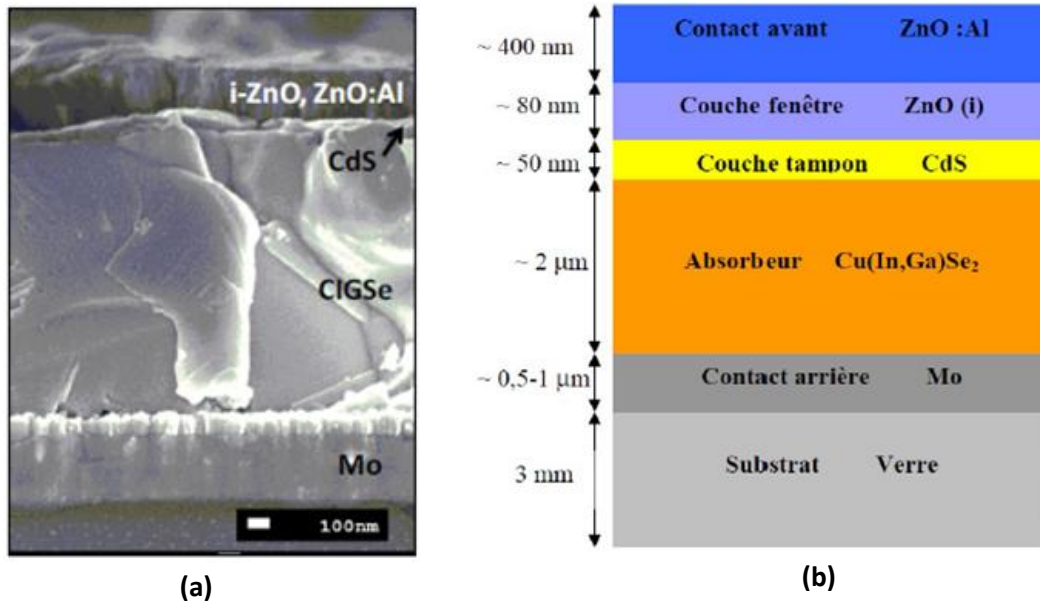
Figure I.1 : Evolution des records de rendements de chaque filière de cellules photovoltaïques NREL [15]

### I.2.1. Les principaux éléments dans la cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque en couche mince (cas du CIGS), comme le montre la figure (I.2), se compose de six éléments principaux à savoir :

**a) Un substrat :** Disponible et peu coûteux le verre sodé est le plus utilisé, le verre ordinaire (porte objet du microscope) ainsi des substrats flexibles (type Upolex) ou métalliques d'épaisseur variant entre 1 et 3 mm. Le choix du verre a été fait en raison de sa transparence qui s'adapte bien pour le calcul des paramètres optiques et pour des raisons cristallographiques

avec le contact inférieur (Mo). En effet, de nombreux travaux de recherche ont montré que le sodium contenu dans le verre ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) joue un rôle critique tant au niveau de la croissance que des performances photovoltaïques [16]. Au sein de la couche de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , le sodium se situe principalement aux joints de grains et en surface [17] permettant ainsi de rendre passifs les défauts et d'augmenter la densité d'accepteurs au sein de la couche de CIGSe [18].



**Figure 1.2 :** (a) Schéma de l'empilement typique des cellules solaires à base de CIGSe et image de microscopie électronique à balayage correspondant à la coupe transversale du dispositif (b) [19]

**b) Une couche absorbante :** Elle est constituée d'un semi conducteur de type p qui possède un fort coefficient d'absorption dans le domaine du visible, par exemple le  $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ ,  $\alpha=10^5 \text{cm}^{-1}$ , il est préférable que celui-ci ait une bande interdite directe, dont la valeur soit de l'ordre de 1.1-1.7 eV. Sa conductivité doit être de l'ordre de  $1-10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . Les couches absorbantes les plus répandues sont souvent le Si, CdTe,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .. Comme la longueur de diffusion des électrons minoritaires ( $L_n$ ) photogénérée dans la région de type p est supérieure à celle des trous minoritaires ( $L_p$ ) photogénérés dans la région de type n, préférentiellement la base est de type p, cela afin de limiter les recombinaisons [20].

**c) Une couche tampon :** Avec une conduction de type n, souvent dont la base est l'un de ces matériaux : CdS, ZnS,  $\text{CuInSe}_2$ . Elle est située entre les deux couches, absorbante et celle d'oxyde transparent conducteur (OTC). Si un contact couche absorbante/OTC est directement réalisé, une jonction photovoltaïque peut exister. En revanche son rendement sera limité par l'inadaptation des bandes interdites, des courants de fuite dus à la présence de



zones désordonnées aux joints de grains et de la diffusion de l'oxygène de l'OTC vers la couche absorbante. De ce fait il est préférable d'introduire une fine couche, dite couche tampon, entre ces deux composés afin d'optimiser les performances de la cellule. Cette couche doit avoir les propriétés suivantes:

- ❖ Une bande interdite intermédiaire permettant une transition souple entre celle du semi conducteur et celle de l'OTC, soit une valeur comprise entre 2,4 et 3,2 eV.
- ❖ Une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante de type p; de plus, afin d'éviter les effets de fuites de courant, sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante de l'ordre de  $10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
- ❖ Elle doit être morphologiquement très homogène et compacte pour éviter tout effet de court circuit au niveau des joints de grains de la couche absorbante.
- ❖ Une affinité électronique de même ordre de celle de la couche absorbante.
- ❖ Un paramètre cristallin proche à celui de la couche absorbante.

Le tableau (I.1) donne les principaux matériaux utilisés comme couche tampon et les meilleurs rendements enregistrés. [21]

Couche tampon	$E_{\text{Gap}}$ (eV)	La couche absorbante	Résultats des cellules solaires				
			$\eta$ (%)	$J_{\text{SC}}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$V_{\text{co}}$ (V)	FF(%)	Aire ( $\text{cm}^2$ )
CdS	2,4	Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>	19,2	35,5	0,689	78	< 1
ZnS	3,8	CuInS <sub>2</sub>	10,7	25,7	0,679	61	<1
Zn(O,S)	3,0	Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>	16,0	32,0	0,684	73	<1
ZnSe	2,7	Cu(In,Ga)(Se,S) <sub>2</sub>	13,6	34,4	0,544	73	<1
Zn(In,Se)	2,0	Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>	15,1	30,4	0,652	76	<1
In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2,8	Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>	16,4	31,5	0,665	78	<1

**Tableau I.1 : Les principaux matériaux utilisés comme couche tampon et les meilleurs rendements enregistrés**

**d) La couche d'oxyde transparent conducteur (OTC) :** appelée aussi fenêtre optique qui doit combiner deux propriétés essentielles, à savoir la conductivité électrique et la transparence optique. Dans le domaine du spectre solaire, la transmission des couches doit être supérieure à 80 % et la conductivité supérieure à  $10^4(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . En couche mince, de telles propriétés sont obtenues en utilisant des composés appartenant à la famille des oxydes

transparents conducteurs (OTC) dont les plus usuelles sont :  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO) et  $\text{ZnO}:\text{Al}$  (ZAO). Leur transparence est liée à la valeur de leur bande interdite tandis que leurs propriétés électriques dépendent de la composition des couches et d'un éventuel dopage. Généralement, on dépose une première couche non dopée de ZnO puis une deuxième couche soit du ZnO soit de l'ITO (indium tin oxyde) En effet, la couche de ZnO intrinsèque, donc non-conductrice, évite tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact supérieur. Il a été montré que cette couche pouvait être évitée si l'on déposait une couche tampon plus épaisse [22].

### **e) Les contacts métalliques avant et arrière**

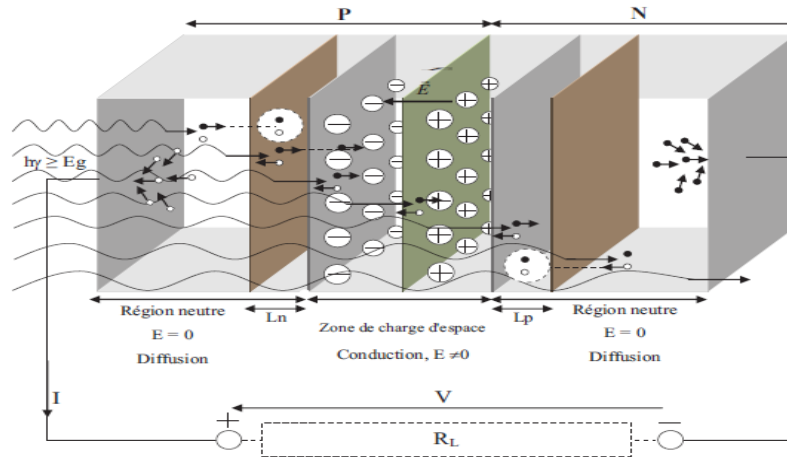
Les contacts métalliques à l'émetteur et au substrat servent à collecter le courant de porteurs photo générés. Les contacts doivent être ohmiques (la caractéristique  $I=f(V)$  du contact doit être linéaire). Au contact, la vitesse de recombinaison de surface atteint des valeurs très élevées qui diminuent le rendement des dispositifs. Pour réduire le taux de recombinaison sur cette face arrière, il est possible de diminuer les défauts d'interface ou d'éloigner un des types de porteurs. Pour la fabrication des cellules photovoltaïques à haut rendement, la pulvérisation cathodique ou l'évaporation sous vide sont utilisées. Généralement on utilise comme contact avant une grille métallique en Ni-Al, et le Mo ou l'ITO pour le contact arrière.

### **f) Couche anti reflet**

A ceci est parfois ajoutée une couche antireflet ( $\text{MgF}_2$ ). Ces matériaux ne sont bien évidemment pas choisis au hasard et doivent posséder des propriétés physico-chimiques bien particulières.

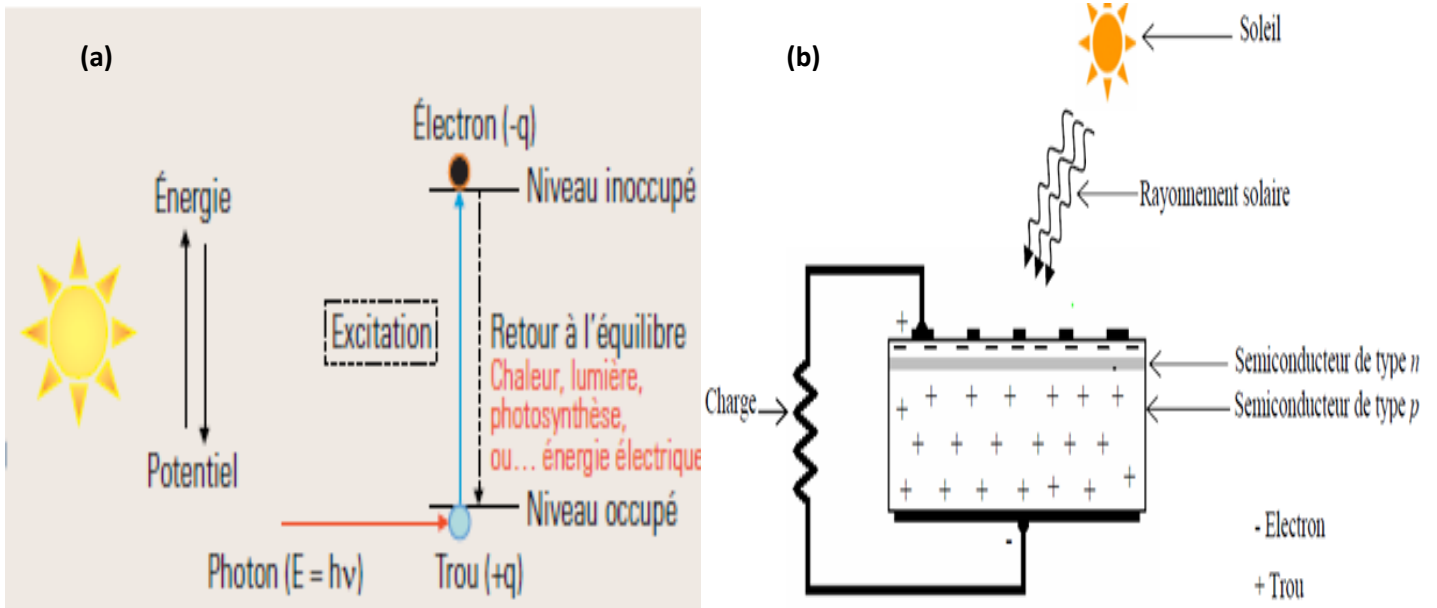
### I.3 Principe physique de fonctionnement

La figure (I.3) montre le principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque.



*figure I.3 : Schéma explicatif du fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque*

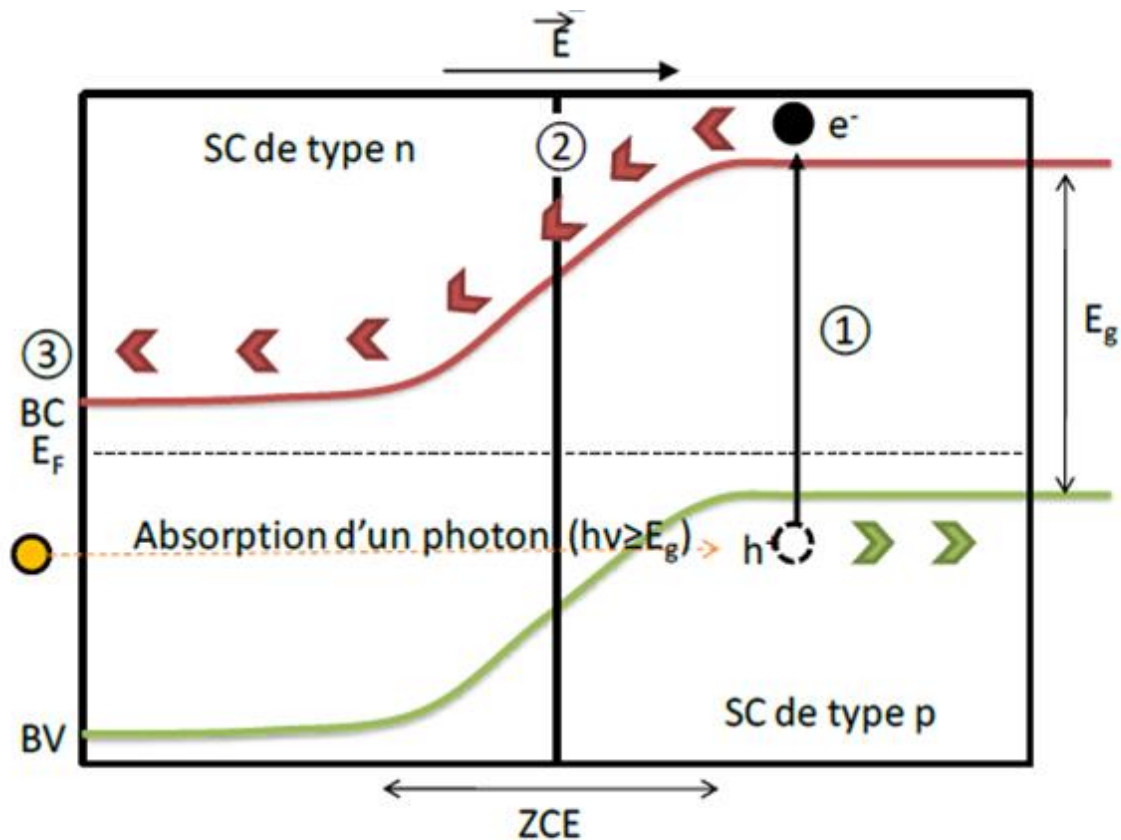
Le fonctionnement de la cellule photovoltaïque est basé sur les propriétés des matériaux semi conducteurs. Lorsque ces derniers sont éclairés par le rayonnement solaire, développent une force électromotrice capable de débiter un courant dans un circuit extérieur, c'est ce qu'on appelle la conversion photovoltaïque. Cette transformation de l'énergie du photon en énergie électrique est due au processus d'absorption de la lumière par la matière. Si l'énergie du photon incident ( $h\nu$ ) est supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ) du semi-conducteur, l'électron peut acquérir suffisamment d'énergie en absorbant le photon pour passer de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), créant ainsi une paire "électron-trou", de même énergie électrique (Fig I.4). Généralement cette paire "électron-trou" revient à l'équilibre en transformant son énergie électrique en énergie thermique... le matériau chauffe au soleil. Récupérer toute ou partie de cette énergie sous forme électrique est justement l'objectif de la conversion photovoltaïque, comment faire ? Tout simplement en séparant les paires "électron-trou" créées et en les forçant à passer dans un circuit extérieur. Cela a été rendu possible grâce au fait que les électrons et les trous ont des charges de signes opposés ( $-q$  ;  $+q$ ) et donc que si elles sont soumises à un champ électrique, les forces qui s'exerceront seront de sens opposé et devraient permettre la séparation.



**Figure I.4 : a) Processus d'absorption de la lumière dans un matériau, b) Vue en coupe d'une cellule photovoltaïque**

La structure la plus simple d'une cellule photovoltaïque comporte une jonction entre deux zones dopées différemment d'un même matériau (homojonction p- n) (Fig I.5) ou entre deux matériaux différents (hétérostructures), la moins épaisse étant soumise au flux lumineux. Chacune des régions est reliée à une électrode métallique au moyen d'un contact ohmique de faible résistance. Il convient donc de noter que le fonctionnement de la cellule solaire peut s'expliquer par trois phénomènes physiques essentielles, intimement liés et quasi-simultanés à savoir :

- L'absorption de la lumière (dont l'énergie est supérieure au gap) par le matériau constituant le dispositif;
- Le transfert de l'énergie des photons aux charges électriques. Ce qui correspond à la création de paires électron-trou dans le matériau semi conducteur;
- La collecte des charges générées dans le dispositif.



- ① Création d'une paire électron-trou par absorption d'un photon
- ② Séparation des charges par la jonction p-n
- ③ Collecte des porteurs

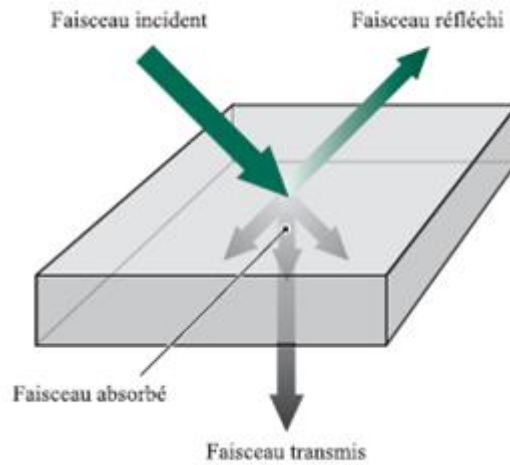
Figure 1.5 : Représentation schématique du fonctionnement d'une cellule solaire à homojonction p-n.

### I.3.1. Absorption du rayonnement solaire

L'absorption des photons est la première étape nécessaire au processus de conversion photovoltaïque. Lorsqu'un faisceau lumineux traverse une couche absorbante isolée d'épaisseur finie, trois mécanismes peuvent intervenir : la lumière peut être réfléchie, transmise ou absorbée. Pour augmenter le rendement de la conversion photovoltaïque, il faut optimiser l'absorption du flux solaire tout en réduisant les pertes optiques par réflexion ou par transmission (Fig I.6). Les propriétés optiques du matériau conditionnent la répartition de ces diverses contributions. Dans tous les cas, le principe de conservation de l'énergie doit être respecté. Ainsi, l'absorption  $A$  (ou la fraction de photons absorbés) est limitée à 1 :

$$A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda) \quad (I.1)$$

Où  $R(\lambda)$  et  $T(\lambda)$  représentent la fraction de photons réfléchis et transmis à la longueur d'onde  $\lambda$ .



**Figure I.6 : Les trois événements optiques d'un rayon lumineux**

Le spectre solaire s'étend de l'ultra-violet à l'infrarouge lointain en passant par le domaine visible. La partie la plus importante du spectre solaire à la surface de la Terre concerne le domaine du visible (390-780 nm) et du proche infrarouge. Dans un matériau photovoltaïque seule la lumière absorbée est restituée sous forme d'énergie électrique. Il faut donc que le matériau ait la capacité d'absorber la lumière visible, puisque c'est ce que l'on cherche à convertir. Si le gap du matériau est grand, peu de photons auront assez d'énergie pour créer du courant mais aux bornes de la cellule, la tension en circuit ouvert sera grande et facilitera d'autant plus l'exploitation de l'énergie électrique. A l'inverse, un matériau avec un faible gap absorbe plus de photons mais présente une tension plus faible à ses bornes [23].

L'une des propriétés d'un matériau photovoltaïque est son coefficient d'absorption ( $\alpha$ ). L'exploitation du spectre d'absorption permet de calculer toutes les transitions que peut subir un électron et ainsi accéder à la distribution des niveaux énergétiques dans le semi-conducteur. Ce coefficient est donc lié à l'énergie du gap en fonction des énergies des photons incidents, d'après les relations établies par Pankove [24] et qui permettent de déterminer la nature des transitions existantes entre les bandes d'énergies.

### **I.3.2. Le transfert d'énergie des photons aux charges électriques**

La seconde étape, c'est la séparation rapide des électrons et des trous avant leur recombinaison. Les charges élémentaires qui vont produire le courant électrique sous illumination sont les électrons contenus dans la matière semi conductrice (phénomène de

photoconductivité). Le principe de ce photo-courant est le suivant : Tout solide est constitué d'atomes qui comprennent un noyau et un ensemble d'électrons gravitant autour. Les électrons de la couche périphérique des atomes sont arrachés sous l'action du choc des photons absorbés, leur permettant ainsi de se libérer de l'attraction de leur noyau. En régime permanent, l'électron libéré laisse un trou qui se traduit par une charge positive. Si cet électron est attiré au dehors, c'est l'électron d'un atome voisin qui va venir combler ce trou, laissant à nouveau un trou, lui-même comblé par un électron voisin et ainsi de suite. On génère ainsi une circulation de charges élémentaires, les électrons dans un sens et les trous dans l'autre, ce qui donne un courant continu directement utilisable aux bornes de la cellule photovoltaïque, sous une tension électrique continue. Donc, il existe un seuil d'énergie minimum dépendant du matériau nécessaire à la libération des électrons par les photons. Ce seuil dépend du matériau, c'est le gap optique du matériau ou la largeur de la bande interdite.

### **I.3.3 La collecte des charges**

Une fois les charges électriques libérées (électrons chargés négativement et trous charges positivement), il faut les séparer et les extraire hors du matériau semi-conducteur dans le circuit électrique. Mais tous ces porteurs n'arrivent pas dans le circuit extérieur, certains sont piégés avant d'y arriver. Une des principales causes est les recombinaisons dues aux états d'interfaces qui sont constitués par l'ensemble des défauts de la structure du matériau ainsi les courbures de bandes non appropriées, par conséquent une modification des populations dans les bandes permises. Afin de collecter les particules générées, un champ électrique permettant de dissocier les paires électron-trou créées est nécessaire. Pour cela on utilise le plus souvent une jonction *p-n*. D'autres structures, comme les hétérojonctions et les Schottky peuvent également être utilisées. Le comportement des porteurs libres diffère suivant le lieu de leur création. Dans les régions électriquement neutres « n » et « p », les photoporteurs minoritaires diffusent, ceux qui atteignent la zone de charge d'espace sont propulsés par le champ électrique vers la région où ils deviennent majoritaires. Ces photoporteurs contribuent au courant par leur diffusion, il se crée un courant de diffusion. Dans la zone de charge d'espace, les paires (électron-trou) créées par les photons sont dissociés par le champ électrique interne (jonction), l'électron est propulsé vers la région de type « n » et le trou vers la région de type « p ». Ces deux contributions s'ajoutent pour donner un photo-courant résultant  $I_{ph}$ . C'est un courant de porteurs minoritaires. Il est proportionnel à l'intensité lumineuse.

### II-3-1. Paramètre physiques des cellules photovoltaïques

La variation du courant « I » en fonction de la tension « V » à l'obscurité et en particulier sous éclairage, permet d'évaluer la performance de la cellule solaire ; la figure (I.7) montre deux exemples de caractéristiques I(V) de cellule solaire sans et avec éclairage.

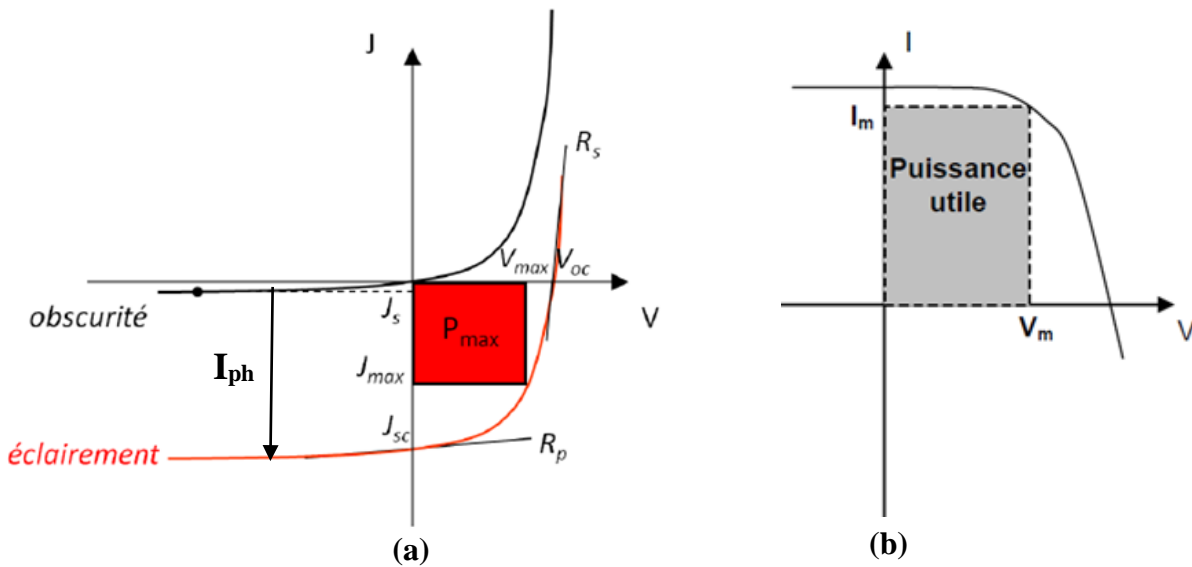


Figure I.7 : a) caractéristique courant-tension de la cellule photovoltaïque sous éclairage et sous obscurité et b) représentation conventionnelle de la courbe I(V).

A partir de la caractéristique courant tension de la cellule photovoltaïque on peut déterminer ses paramètres physiques à savoir: la tension de circuit ouvert, le courant du court circuit, la puissance caractéristique, la puissance maximale, la puissance crête, le facteur de forme, et le rendement. De brèves définitions de ces paramètres, ainsi que leurs déterminations de la caractéristique sont données ci-après.

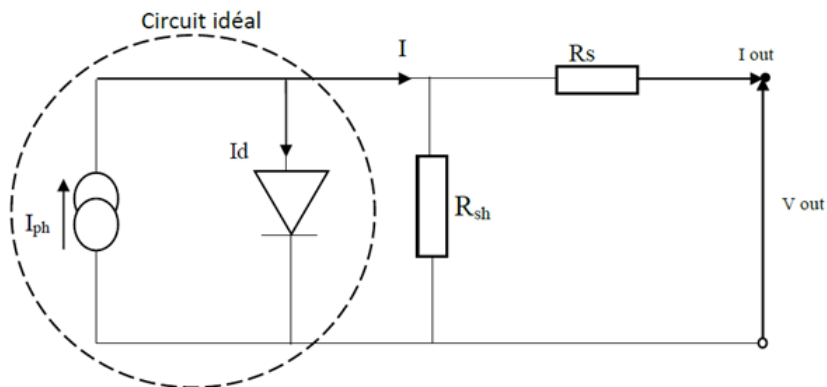


Figure I.8 : Schéma équivalent d'une cellule solaire



**a) Courant de court-circuit,  $I_{cc}$  :** Il s'agit du courant obtenu en court-circuitant les bornes de la cellule (en prenant  $V=0$  dans le schéma équivalent (Fig I.8), **d'où  $I_{ph}=I_{cc}$** ). Il croît linéairement avec l'intensité d'illumination de la cellule et dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs et de la température [25].

**b) Tension à circuit ouvert,  $V_{oc}$  :** La tension à circuit ouvert est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul c'est-à-dire  $I=0$ . Elle dépend de la barrière d'énergie, décroît avec la température et varie peu avec l'intensité lumineuse [25]. Elle est donnée par la relation :

$$V_{co} = nV_{th} \log \left( 1 + \frac{I_{ph}}{I_s} \right) \quad (I.2)$$

Où ;

$V_{th}$  : Le potentiel thermique en Volt (V).

$I_{ph}$  : Le photo courant généré en Ampère (A).

$I_s$  : le courant de saturation en Ampère (A).

**c) Le point de fonctionnement  $P_m$  ( $V_m$ ,  $I_m$ ) :** La puissance maximale d'une cellule photovoltaïque éclairée est la grandeur essentielle pour évaluer sa performance; elle est donnée par la relation :

$$P_m = I_m \times V_m \quad (I.3)$$

Elle traduit sur la caractéristique  $I(V)$  le point du fonctionnement  $P_m$  ( $V_m$ ,  $I_m$ ) qui est situé au coude de la caractéristique  $I(V)$  et dit point de puissance maximale où les valeurs de tension  $V_m$  et du courant  $I_m$  appelées également tension et courant maximums respectivement [26].

**d) Facteur de forme  $FF$  :** A l'aide de la caractéristique  $I(V)$  d'une cellule dans l'obscurité et sous éclairage, il est possible d'évaluer les performances et le comportement électrique de la cellule photovoltaïque, donc le facteur de forme ( $FF$ ) « en anglais : Fill Factor » est défini comme le rapport entre la puissance maximale et le produit ( $I_{cc}$ ,  $V_{co}$ ); il est donné par la relation :

$$FF = \frac{P_m}{I_{cc}V_{co}} = \frac{I_m V_m}{I_{cc}V_{co}} \quad (I.4)$$

Ce paramètre compris entre 0 et 1 et exprimé en %, il qualifie la forme plus ou moins rectangulaire de la caractéristique  $I(V)$  de la cellule solaire. Si celle-ci était carrée le facteur de forme serait égale à 1, la puissance  $P_m$  sera égale à ( $I_{cc}$ ,  $V_{co}$ ). Mais, généralement le facteur de forme prend des valeurs entre 0.6 et 0.85. [26].

e) **Le rendement** : Le rendement,  $\eta$  des cellules PV désigne le rendement de conversion en puissance. Il est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente,  $P_{inc}$ . Si  $S$  est la surface de la cellule (en  $m^2$ ) et  $E$  est l'éclairement-irradiante (en  $W/m^2$ ). Le rendement énergétique s'écrit [27] :

$$\eta = \frac{P_m}{S p_{inc}} \quad (I.5)$$

$P_{inc}$  : Puissance incident ;  $S$  : surface de la cellule photovoltaïque.

Ou d'après :  $P_m = FF \times I_{cc} \times V_{co}$

$$\eta = \frac{FF I_{cc} V_{co}}{S p_{inc}} \quad (I.6)$$

f) **La réponse spectrale** : La réponse spectrale d'une cellule solaire est le rapport du courant total généré par la cellule au courant qui peut être généré pour chaque longueur d'onde du spectre incident. Elle renseigne sur la réaction de la cellule à la radiation incidente et elle permet de fixer la gamme d'utilisation de la cellule [28]. Elle est donnée par la relation suivante [29] :

$$RS(\lambda) = \frac{I_{cc}(\lambda)}{p_{inc}(\lambda)} = \frac{I_{cc}(\lambda)}{S \phi(\lambda)} \quad (I.7)$$

Avec:  $(\lambda)$ : Réponse spectrale (A/W),

$(\lambda)$ : Densité de courant mesurée (A),

$(\lambda)$ : Densité de puissance incidente (W),

$\phi(\lambda)$ : Flux lumineux incident ( $W.m^{-2}$ ) ;  $S$ : Surface de la cellule ( $m^2$ ).

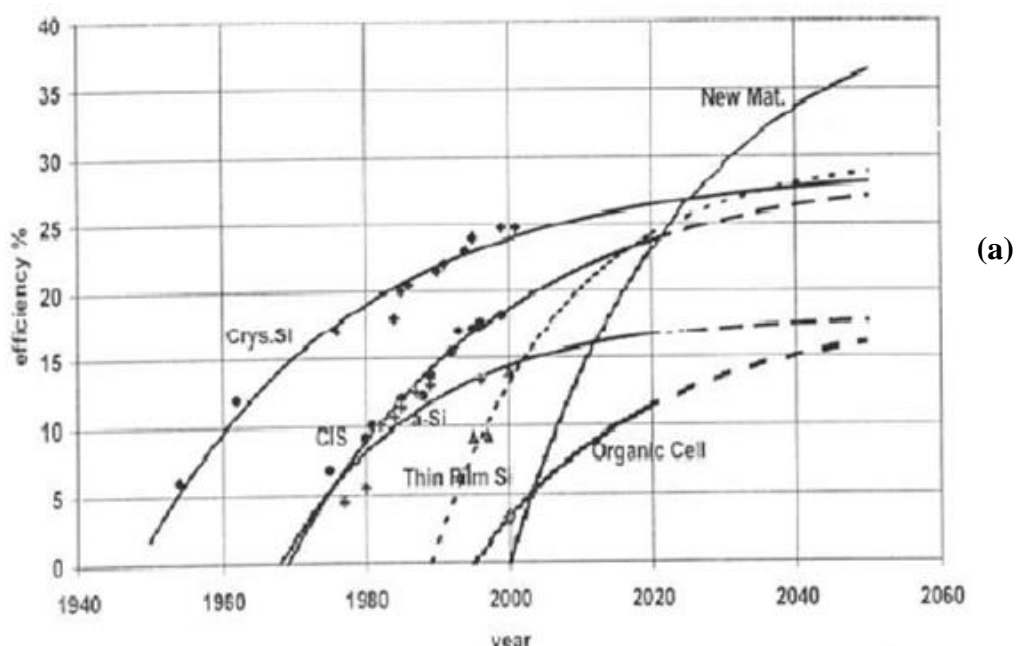
## II. Les différentes filières photovoltaïques en couche minces

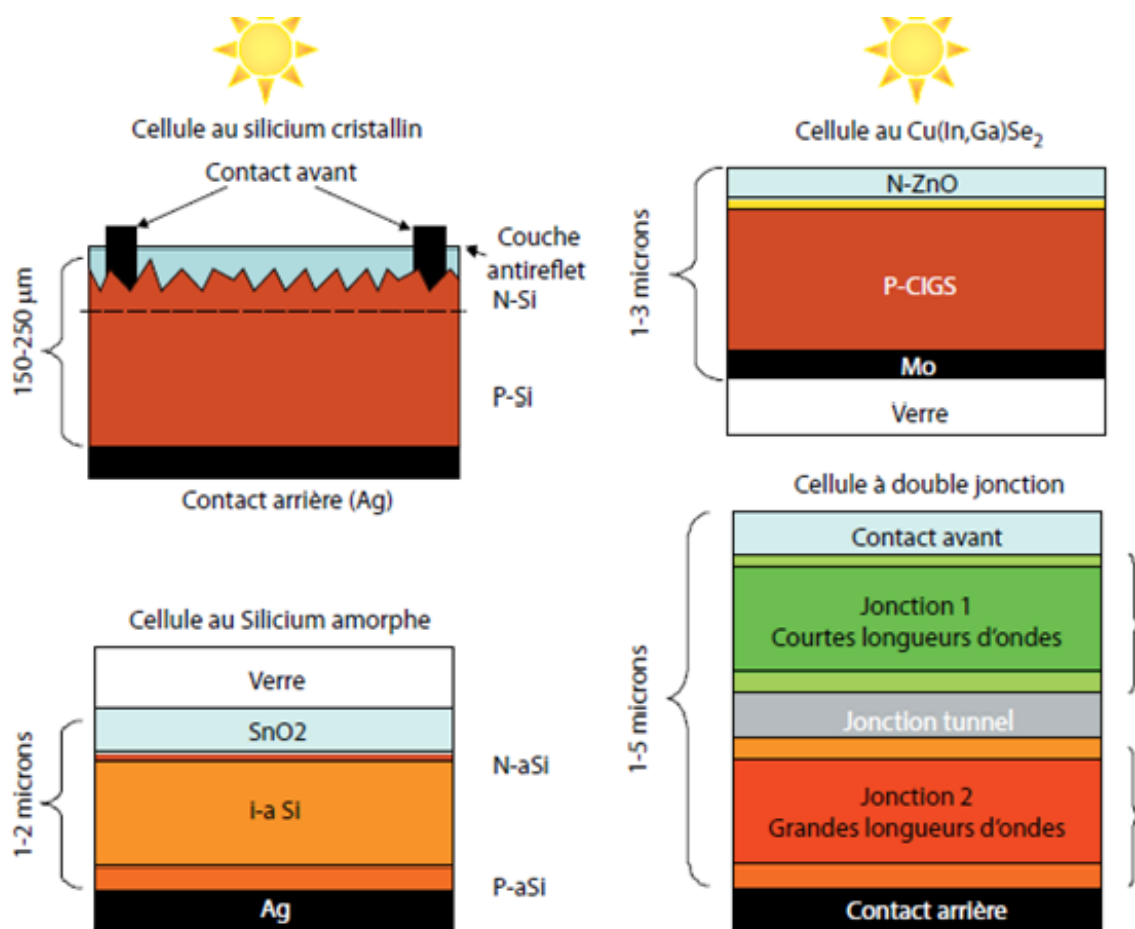
Le potentiel des cellules photovoltaïques en couches minces n'est aujourd'hui plus à démontrer. Un rendement maximal de conversion de 21,5% a en effet été obtenu par l'équipe de Zhao [30] sur une cellule de 47  $\mu m$  d'épaisseur. Ce résultat est proche du rendement de conversion record de 24,7% obtenu avec la même technologie sur des plaques de silicium plus épaisses [31]. Plusieurs technologies sont encore en phase de recherche et développement afin de réaliser des cellules photovoltaïques dont les degrés de maturité, de performance et de durée de vie sont très différents. Le tableau I.2 représente l'évolution des rendements records du photovoltaïque sur 2 ans, entre juin 2013 et août 2015 d'après les données du NREL et comparaison entre les différentes filières.

Type de cellule	Rendement (%) Juin 2013	Rendement (%) Août 2015
Silicium monocristallin	25	25,6
CIGS	20,4	21,7
CdTe	18,7	21,5
Silicium polycristallin	20,4	20,8
Couches minces Si	13,4	13,6
Cellules organiques	11,5	11,5
Cellules à particules quantiques	7	9,9

*Tableau I.2 : L'évolution des rendements record du photovoltaïque sur 2 ans, entre juin 2013 et août 2015 d'après les données du NREL*

La figure (I.9) montre les structures de base des principales filières photovoltaïques et l'évolution des technologies.





(b)

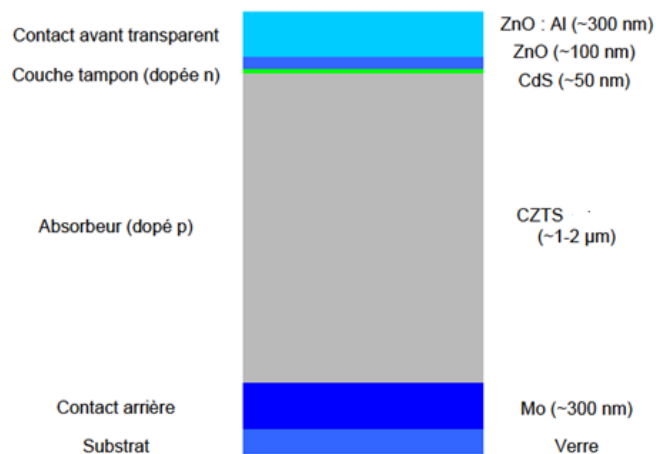
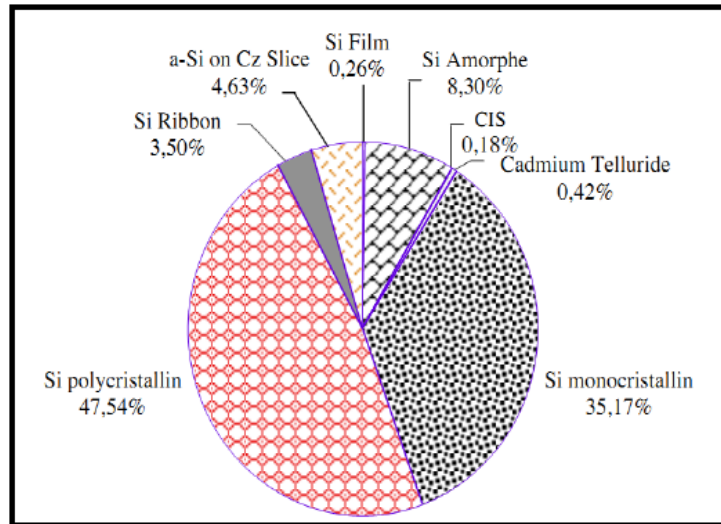


Figure I.9 :a) Evolution des technologies [32] ; b) Structure de base des principales filières technologiques

### II.1. la filière Silicium en couche mince

Les principaux matériaux qui ont été utilisés en tant qu'absorbeurs dans les dispositifs photovoltaïques sont le silicium ainsi que toutes ses formes. Il est l'un des éléments les plus abondants sur terre, parfaitement stable et non toxique, il constitue environ 28 % de l'écorce terrestre. Ces technologies représentent actuellement 87,6 % du marché des modules photovoltaïques [33]. (Figure I.10)



**Figure I.10 : Répartition des matériaux pour la conversion photovoltaïque sur le marché mondial .[33]**

#### II.1.1. cellule en Silicium amorphe

Des recherches intensives ont été entreprises pour utiliser le silicium à l'état amorphe de largeur de bande interdite de 1.8 eV. Les premiers résultats ont été rapportés par D.E Carlson et C.R Wronski en 1976 [34] qui ont enregistré un premier rendement de conversion de 2%. Très rapidement l'implantation de l'hydrogène a permis d'améliorer les propriétés photovoltaïques en raison de la diminution de l'énergie du gap à peu près de quelques dixièmes d'électron- volt. Ce matériau présente trois avantages majeurs:

- Son coefficient d'absorption optique est 100 fois supérieur à celui du Si monocristallin ;
- Son fonctionnement sous un éclairage faible et son aptitude à être déposé en grandes surfaces unitaires de l'ordre de  $m^2$  ;
- Les cellules basées sur ce type de matériau sont composées d'un support en verre ou en matière synthétique sur lequel est déposée une fine couche de silicium ; processus ne nécessitant que très peu d'énergie.

Bien que le rendement de telles cellules varie entre 8 –10% (autour de 13% en laboratoire pour une cellule non dégradée) plus bas que celui des cellules cristallines, ce qui est dû à la faible mobilité des porteurs de charge au sein de ces matériaux [35]. Des cellules amorphes en triples jonctions avec des rendements excédant légèrement de 13 % ont été réalisées.

### **II.1.2. cellule en Silicium microcristallin et polycristallin**

Les couches minces de silicium cristallin suscitent un intérêt majeur depuis quelques années, où Astropower aurait abouti en 1998 à une fabrication de cellules en couches minces sur une céramique de composition confidentielle avec une procédure de dépôt utilisant un alliage de silicium en phase liquide. Ce succès, a entraîné de nombreux laboratoires sur des projets de fabrication de couches de Si en phase vapeur sur supports de silicium, de céramique ou même de verre. Dans un premier temps Les rendements de conversion obtenus pour les cellules photovoltaïques basées sur du silicium microcristallin ( $\mu\text{-Si}$ ) avec une taille de grains inférieure à  $1\mu\text{m}$  sont voisins de 10%. Dans un second temps la recherche s'est orientée vers la fabrication de silicium polycristallin (poly-Si) à large grain déposé sur des substrats résistants à haute température (graphite où céramique). Les rendements de conversion sont alors de l'ordre de (15% -16,6%). Néanmoins, ces cellules représentent un handicap majeur à savoir leurs faibles coefficients d'absorption optique dû à leurs gaps indirects. En effet, plusieurs travaux de recherche se sont succédés pour améliorer leurs performances. On cite par exemple, les travaux de Redfield, Spitzer et al. et Barnet [31] qui se sont basés sur le principe des pièges de la lumière à travers la structure pour compenser la faible absorption optique de ce dernier. Malheureusement, ces méthodes alourdissent la conception et la réalisation des cellules solaires à faible coût.

Les recherches se sont aussi portées vers d'autres matériaux que le silicium, mieux adapté à une utilisation en couches minces tout en délivrant de hauts rendements.

### **II.2. La filière CdTe /CdS**

Les composés semi conducteurs à base de cadmium comme CdS, CdSe et CdTe permettent d'obtenir des cellules solaires présentant une efficacité de conversion assez élevée. Le CdTe, l'une des premières filières étudiées [36]. Ce matériau possède un gap optique optimal direct, de l'ordre de 1,5 eV, et une forte absorption qui permet en moins de  $2\mu\text{m}$  d'épaisseur d'absorber la quasi-totalité du spectre visible, ainsi il est adapté aux techniques de croissances simples et à faible coût. En couches minces, les premières hétérojonctions

CdTe/CdS/SnO<sub>2</sub>/Verre sont apparues en 1964 et le premier module CdS/CdTe en 1972. [37] Jusqu'à une date récente, il était admis que la filière au CdS-CdTe est l'une des approches les plus prometteuses pour le photovoltaïque terrestre qui représente une bonne stabilité et un rendement excédant les 16 % [38]. Bien que les derniers résultats soient très encourageants, il a connu des difficultés ralentissant sa production tels que :

- la présence de cadmium qui est toxique et dangereux à l'environnement (polluant) ;
- La sensibilité à l'humidité ;
- La difficulté de réaliser des contacts électriques ohmiques stables [39] ;
- les meilleurs rendements ont été obtenus sur des cellules utilisant comme substrat le silicate de bore, substrat fort coûteux.

### **II.3. La filière CZTS**

Face à ces difficultés, des mesures devront être prises pour contrecarrer ces problèmes de coût et de toxicité afin de produire des cellules solaires performantes respectant l'environnement. Le matériau quaternaire fait de cuivre, zinc, étain et soufre connu sous l'appellation CZTS fut l'une des solutions. Avec une énergie de gap directe et ajustable d'environ 1.5 eV et un coefficient d'absorption élevé de 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> [40,41], le CZTS est un candidat idéal pour être utilisé comme couche absorbante dans les cellules solaires en couches minces. Les éléments constitutifs de ce matériau à savoir le cuivre, le zinc, l'étain et le soufre sont encore disponibles dans la croûte terrestre et sont sans danger pour l'environnement [42-44]. La conversion en efficacité de cette cellule a été améliorée de 0.66% en 1997 [45] à 12.6% en 2014 [46]. Malgré le développement des différentes techniques de fabrication et l'amélioration de l'efficacité, Le rendement de ces cellules solaires est limité par ses faibles tensions de circuit ouvert par rapport à la largeur de bande interdite [47] en raison de l'inhomogénéité de composition ou de la présence des phases secondaires qui peuvent être formées pendant la préparation du matériau [48]. Alors qu'il est largement admis que les compositions riches en Zn et pauvre en Cu donnent les meilleurs résultats en termes de rendement de conversion de ces cellules [46].

En effet notre compréhension de ce type de cellules reste relativement limitée comparativement aux cellules solaires CIGS et CdTe [49].

### **II.4. Les cellules solaires organiques**

La cellule solaire organique autrement dit, la cellule plastique est composée d'un semi conducteur organique. Bien qu'il s'agisse d'une technologie très nouvelle, elle s'avère

prometteuse du fait qu'elle constitue une solution à très bas coût [50]. Les premières cellules présentaient des rendements de conversion en énergie faible, de l'ordre de 5–10 %. Dès 1978, Merritt prévoyait que les valeurs du rendement ne pourraient dépasser les 1 % [51], mais ce n'est qu'en 1986 que ce rendement a été atteint avec les travaux de Tang 0,95 % [52]. Durant les années qui suivirent, cette valeur a parfois été reproduite avec des matériaux différents mais elle n'a jamais été améliorée. Ce n'est qu'au début du XXI<sup>e</sup> siècle que le rendement a recommencé à croître, atteignant 2,5 % avec les travaux publiés par Shaheen [53] ainsi l'équipe de Heeger a même obtenu un rendement de 6,7 % avec des cellules de type «Tandem». Le rendement de ce type de cellules reste relativement faible de l'ordre de 5 % [54]. Cette valeur reste encore très faible si on la compare aux rendements obtenus par les autres technologies.

### II.5. La filière chalcopyrite (matériaux CIS et CIGS)

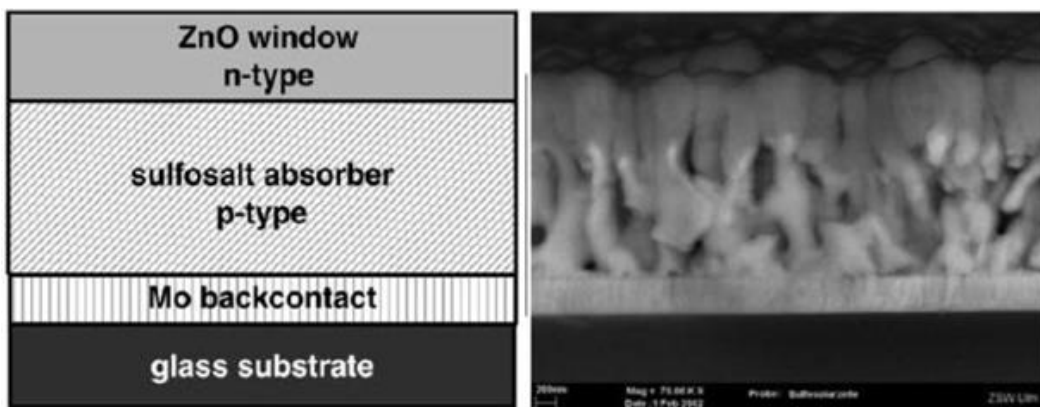
Les recherches se sont aussi portées vers d'autres matériaux que le silicium, mieux adaptés à une utilisation en couches minces tout en délivrant de hauts rendements. La filière des composés chalcogénures à structures chalcopyrites basées sur le diséléniure de cuivre et d'indium ( $\text{CuInSe}_2$ ) est actuellement plus prometteuse que les filières précédentes pour les cellules solaires. La première étude est celle de S. Wagner, qui avait produit la première cellule photovoltaïque de  $\text{CuInSe}_2$  avec un rendement de 12,5%. Cette filière est donc devenue rapidement la filière couche mince de référence. Ces couches minces polycristallines de  $\text{CuInSe}_2$  ont été largement étudiées surtout par Boeing, puis par le NEREL aux Etats-Unis, Matsushita au Japon et en Europe par Siemens Solar (ex- ARCO) et ZSW à Stuttgart, les résultats de recherche ont permis d'obtenir un rendement de conversion au-dessus de 17% [55]. Un rendement théorique de l'hétérojonction  $(n)\text{CdS}-(p)\text{CuInSe}_2$  se situe autour de 25 % . En effet Les composés ternaires chalcopyrites  $\text{Cu-III-VI}_2$  qui peuvent jouer le rôle d'absorbeur sont principalement le  $\text{CuGaSe}_2$ , le  $\text{CuInS}_2$ , le  $\text{CuAlSe}_2$  et le  $\text{CuInSe}_2$ . Du fait de leurs grands coefficients d'absorption optique, une épaisseur de 1.5-2  $\mu\text{m}$  est suffisante pour absorber la partie utile du spectre solaire. Cependant le matériau CIS possède une faible bande interdite de l'ordre de 1,02 eV ce qui limite la tension de circuit ouvert et donc le rendement de la cellule photovoltaïque. Afin de résoudre ce problème des travaux portent aujourd'hui sur l'introduction des atomes de Ga qui se substituent partiellement à l'In (CIGS), de façon à élargir la bande interdite et aussi introduire le désordre donc des défauts dans les couches. Les rendements de cette technologie ont atteint 19,9% en laboratoire et 17.4% sur des modules



commerciaux [56]. En conclusion la filière chalcopyrite est considérée comme étant le marché d'avenir le plus prometteur pour la fabrication de modules photovoltaïques car elle répond exactement aux critères de la conversion photovoltaïque à savoir : la possibilité de faire croître des couches minces polycristallines à faible coût, une haute efficacité ainsi une meilleure stabilité.

### II.6.les cellules à base de sulfosel Sn-Sb-S

Ces matériaux semi-conducteurs sulfosels sont des corps composés, inorganiques de la famille des sulfures naturels complexes, formés à partir d'un élément de la I et/ou IV colonne, un élément de la V colonne et un élément de la VI colonne de la classification périodique de Mendeleïev (I-V-VI ou IV-V-VI). En effet, les sulfures d'Etain et d'Antimoine préparés en couches minces présentent plusieurs particularités : le rendement de conversion photovoltaïque, le gap optique, le coefficient d'absorption, faible coût et de nature non toxique...etc. [57-59]. A cause de leurs propriétés qui semblent prometteuses, les recherches s'orientent vers l'utilisation de cette filière en tant que couche absorbante pour l'élaboration des cellules photovoltaïques (Figure I.11). La première cellule solaire réellement efficace à base de sulfosels Sn-Sb-S a été fabriquée en 1997[60] avec un rendement d'environ 1.05% et un facteur de forme FF= 37.9% [61]. Un autre essai en 2007, Dittrich et al ont fabriqué une autre cellule solaire avec un facteur de forme assez élevé de l'ordre 56% ce qui permet d'augmenter le rendement de cette dernière [60]. Cependant, le rendement maximum de ce type de cellules reste limité.



**Figure I.11 : Schéma de l'empilement typique des cellules solaires à base de Sn-Sb-S et image de microscopie électronique à balayage correspondant à la loupe transversale du dispositif [60].**

### III. Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque

Au moment de choisir le système, il faut peser les avantages et les inconvénients à la lumière des contraintes, besoins et spécifications du projet (tableau I.3)

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Une haute fiabilité des modules solaires (les garanties des fabricants dépassent 30 ans) ;</li> <li>❖ Elle ne comporte pas de pièces mobiles (pas d'usure); théoriquement éternelle ; qui la rend particulièrement appropriée aux régions isolées. C'est la raison de son utilisation sur les engins spatiaux ;</li> <li>❖ Le caractère modulaire des panneaux photovoltaïques permet un montage simple et adaptable à des besoins énergétiques divers. Les systèmes peuvent être dimensionnés pour des applications de puissances allant du milliWatt au MégaWatt ;</li> <li>❖ Leurs coûts de fonctionnement sont très faibles vu les entretiens réduits et ils ne nécessitent ni combustible, ni transport, ni personnel hautement spécialisé ;</li> <li>❖ La technologie photovoltaïque présente des qualités sur le plan écologique car le produit fini est non polluant, silencieux et n'entraîne aucune perturbation du milieu, si ce n'est par l'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Le rendement réel de conversion d'un module est faible ;</li> <li>❖ La fabrication du module photovoltaïque relève de la haute technologie et requiert des investissements d'un coût élevé ;</li> <li>❖ Le rendement horaire ou journalier imprédictible ;</li> <li>❖ Lorsque le stockage de l'énergie électrique sous forme chimique (batterie) est nécessaire, le coût du générateur photovoltaïque est accru.</li> <li>❖ L'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions.</li> </ul>

*Tableau I.3 Avantages et inconvénients de l'électricité solaire photovoltaïque.*

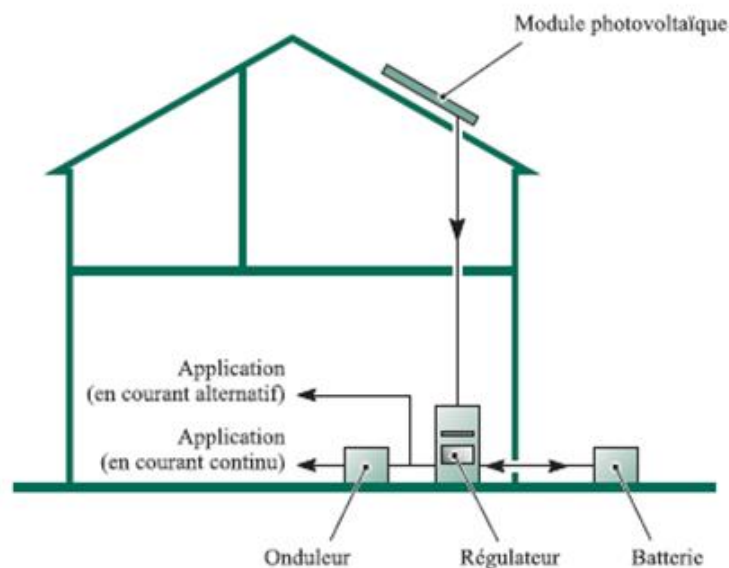
### IV. Les applications de l'énergie photovoltaïque

La technologie photovoltaïque est en plein essor. Aux quatre coins du monde, de nombreuses possibilités d'exploitation sont étudiées puis expérimentées dans l'espoir d'une commercialisation future. En dehors des applications spatiales (satellites, navettes,...) à

l'origine du développement des techniques photovoltaïques et des applications en électronique (alimentation de calculettes, de montres, Les chargeurs de batteries, radios, lampes de poche, luminaires de jardin, systèmes d'alarme, jouets, fontaines, tondeuses à gazon, etc. ; cette liste n'est pas limitative.). Il existe deux types de mise en œuvre d'une installation photovoltaïque selon qu'elle fonctionne de manière autonome ou qu'elle est raccordée a un réseau public de distribution d'électricité.

### ■ *Installation photovoltaïque autonome*

L'installation photovoltaïque autonome (Figure I.12) produit de l'électricité qui alimente tout consommateur qui n'est pas relié au réseau de distribution (des sites isolés comme habitat difficile d'accès, relais de télécommunication, bouées de signalisation maritime, signalisations autoroutières...).

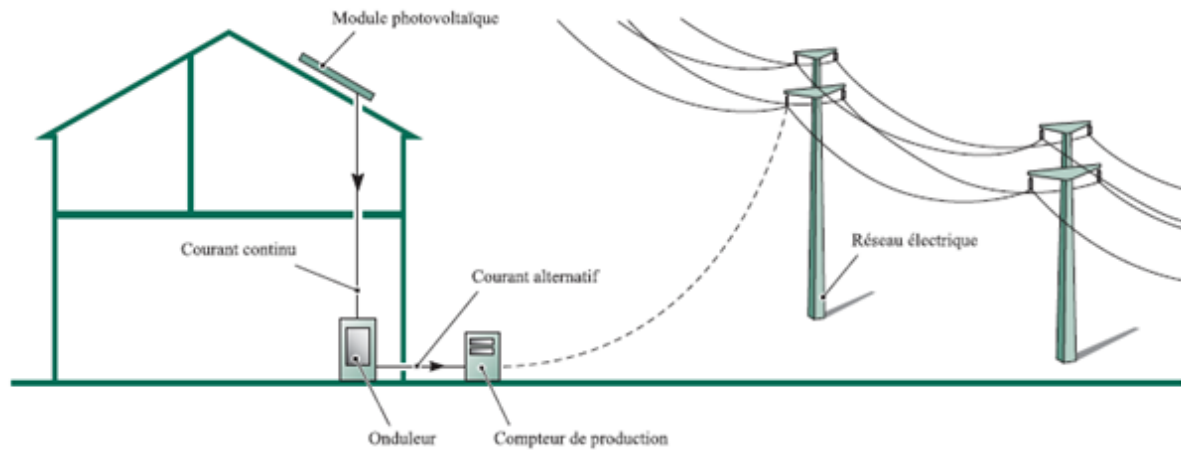


*Figure I.12 : Installation physique autonome*

### ■ Les centrales photovoltaïques

Les panneaux solaires photovoltaïques peuvent être raccordés au réseau (Figure I.13) de distribution électrique c'est ce qu'on appelle des centrales de production, dont l'énergie sera soit consommée sur place par le propriétaire, soit revendue sur le réseau. Ce raccordement ne peut se faire qu'après transformation, à l'aide d'un onduleur, du courant continu de tension variable fourni par les panneaux en courant alternatif adapté aux caractéristiques du réseau. 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. Des centrales de production

photovoltaïque sont expérimentées depuis quelques années en Europe, aux Etats-Unis et au Japon. 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.



*Figure I.13: Installation physique raccordée au réseau électrique.*

## Partie 02 : Généralités sur les matériaux ternaires (chalcopyrites et sulfosels)

Actuellement les semi conducteurs chalcopyrites sont largement étudiés grâce à leurs applications dans le domaine photovoltaïque, l'optique non linéaire et les dispositifs optoélectroniques et leurs rendements élevés. Pour les cellules solaires ces matériaux servent d'absorbeur et sont les meilleurs par rapport aux autres semi conducteurs dans les applications solaires grâce à leur basse symétrie, grande stabilité, grand coefficient d'absorption optique et bande interdite directe.

### I. Les matériaux chalcopyrites

Les composés ternaires de la famille I-III-VI<sub>2</sub> (composée d'un élément de la première colonne B, d'un élément de la troisième colonne A et d'un élément de sixième colonne A) et II-IV-V<sub>2</sub> (composée d'un élément de la deuxième colonne B, d'un élément de la quatrième colonne A et d'un élément de la cinquième colonne A) (Figure I.14), sont normalement cristallisés, à la température ambiante, sous la forme chalcopyrite. Néanmoins dans certaines conditions expérimentales de nombreux chercheurs qui ont synthétisés ces matériaux ont obtenu une autre forme allotropique appelée sphalérite (dite aussi zinc blende).

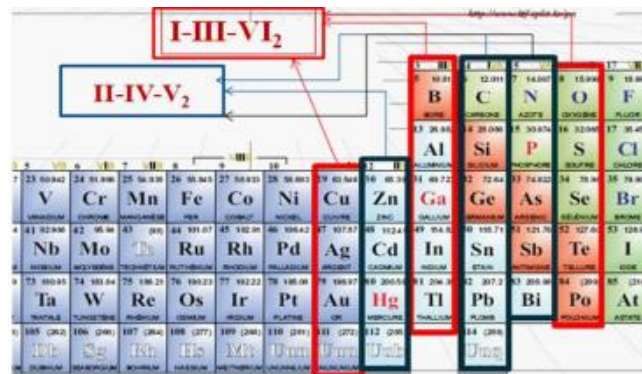


Figure I.14 : une portion du tableau périodique les deux familles de semi conducteurs en phase chalcopyrite.

Ces composés ternaires sont l'une des prévisions de Goodman; partant d'un semi-conducteur de la colonne IV, cristallisant dans la structure diamant on obtient des semi-conducteurs binaires de type III-V et II-VI (sphalérite), puis ternaire de type II-IV-V<sub>2</sub> et I-III-VI<sub>2</sub> (chalcopyrite) (Figure I.15) [62]. La chalcopyrite et la sphalérite sont des généralisations de la structure diamant par différenciation des atomes.

**Diamant** → **sphalérite** : par différenciation entre anion et cations.

**Sphalérite** → **chalcopyrite** : par différenciation des cations entre eux.

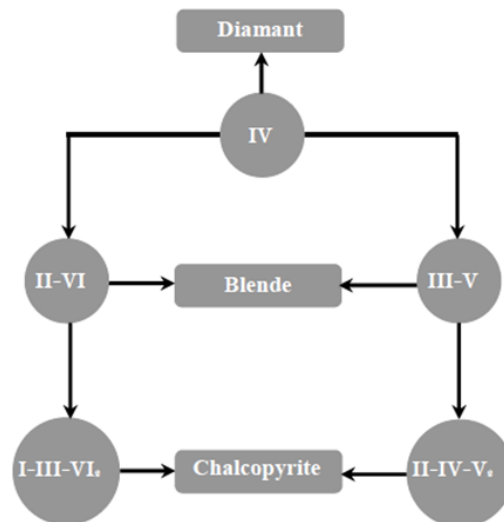


Figure I.15 : Diagramme basé sur la méthode de substitution croisée de Goodman [62].

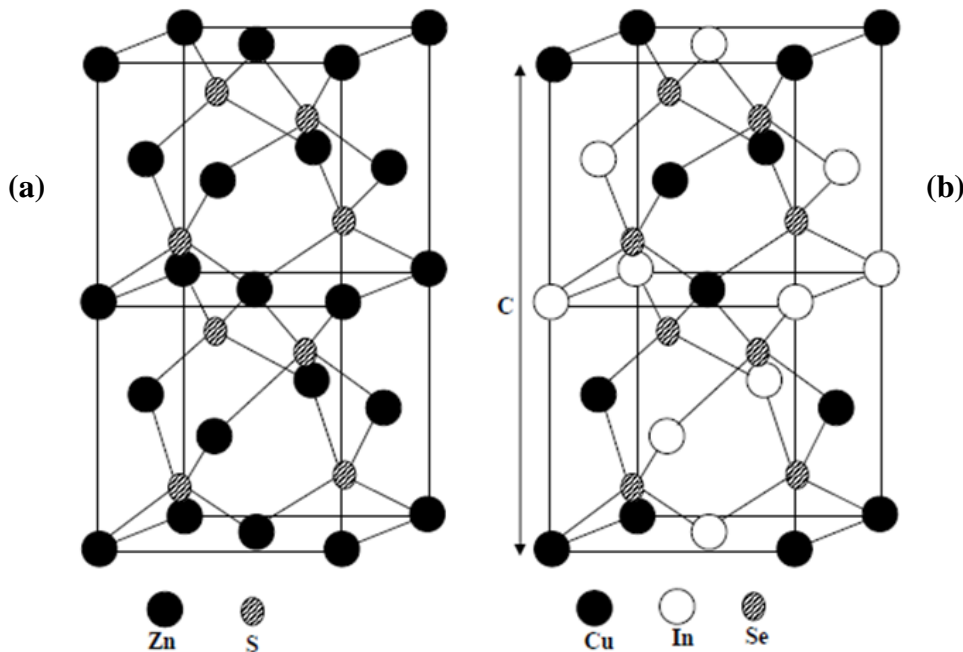
La sphalérite, de structure analogue à celle du zinc blende de formule chimique ZnS (Figure I.16.a), possède une maille cubique où l'occupation des sites tétraédriques est au hasard (phase désordonnée). En effet, les cations sont distribués aléatoirement sur les sites du

réseau et les anions sont aux centres des tétraèdres cationiques. Cependant on peut distinguer la chalcopyrite (Figure I.16.b) de la sphalérite par une extension suivant l'axe  $c$  ce qui lui confère une structure quadratique. Dans ce cas les cations occupent les positions de Zn alternativement ce qui donne une structure ordonnée, quand à l'atome de sélénium, il occupe un site tétraédrique et lié à deux atomes de cuivre et deux atomes d'indium (Figure I.17) [63]. En effet la maille élémentaire renferme huit atomes de sélénium, quatre atomes de cuivre et quatre atomes d'Indium. Le rapport de la maille  $c/a$  dans les matériaux de structure chalcopyrite est généralement différent de la valeur idéale 2. La valeur  $(2 - (c/a))$  est la mesure de la distorsion tétragonale.

Le passage de la structure sphalérite à la structure chalcopyrite provoque une diminution de la symétrie et un changement du volume de la maille et cela se traduit par les distances cation-chalcogène et anion donné par [64].

$$R_{Cu-ch} = [U^2 + (1 + (c/2a)^2/16)]^{1/2} a \quad (I.8)$$

$$R_{In-ch} = [(U-1/2)^2 + (1 + (c/2a)^2/16)]^{1/2} a \quad (I.9)$$



**Figure I.16: Structure chalcopyrite (b) déduite de celle de la sphalérite (a) représentée ici en maille double**

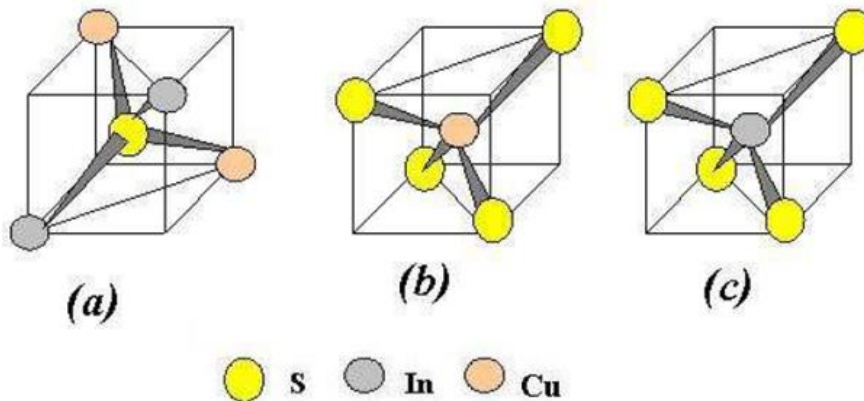
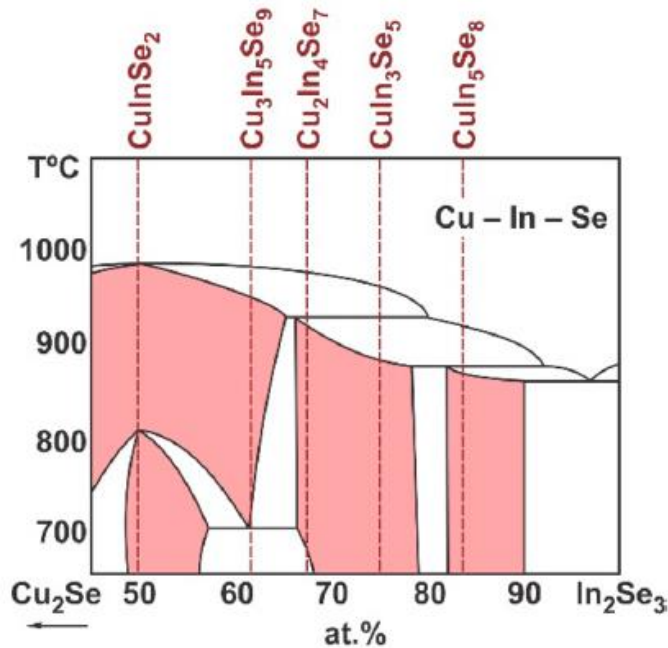


Figure I.17 : Liaison entre les atomes S-Cu et S-In (a), Cu-S (b) et In-S (c)

## I.1 Diagramme de phase pseudo binaire $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$

La figure I.18 montre un diagramme de phase pseudo binaire  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$  [65]. Le système Cu-In-Se se produit à partir d'une réaction chimique entre les deux binaires  $\text{Cu}_2\text{Se}$  et  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Ainsi le composé formé présente la molécularité et la stœchiométrie idéale. Pour ce système, quatre matériaux ternaires différents peuvent être réalisés (les régions colorées). A la température ambiante la phase  $\text{CuInSe}_2$  est apparue avec une structure chalcopyrite, alors si la température est élevée une modification de cette dernière est engendrée et la phase devient désordonnée de type sphalérite. Les autres matériaux ternaires représentent les phases Cu-In-Se riche en In, leur structure est similaire à celle du matériau chalcopyrite  $\text{CuInSe}_2$ . Pour tous les composés qui appartiennent au système Cu-In-Se, la composition peut être accordée sur un large éventail, permettant l'ajustement précis de propriétés par le contrôle de composition. Finalement plusieurs compositions Cu-In-Se riche en In exposent des défauts interstitiels ordonnés, généralement ces matériaux sont mentionnés dans la littérature OVC (Ordered vacancy compound) ou ODC (ordered defect compound). (Lignes en pointillés). Ces derniers peuvent exister sur la surface ou dans les joints de grains du  $\text{CuInSe}_2$  et jouent un rôle très important dans le rendement photovoltaïque des cellules solaires à base de  $\text{CuInSe}_2$  [10].



**Figure I.18 : Diagramme de phase pseudo binaire  $Cu_2Se-In_2Se_3$**

(Les régions monophasées sont colorées; les lignes pointillées montrent les composés OVC.) [65]

Les phases OVC peuvent être considérées comme des répétitions périodiques d'un défaut ( $2V_{Cu}+In^{2+}_{Cu}$ ) toutes les  $n$  mailles élémentaires du matériau CIS (chalcopyrite). Le tableau I.4 présente les phases OVC observées en fonction de  $n$ .

$n$	Composé
4	$CuIn_5Se_8$
5	$CuIn_3Se_5$
6	$CuIn_7Se_{12}$
7	$Cu_2In_4Se_7$
8	$Cu_4In_9Se_{16}$
9	$Cu_3In_5Se_9$
10	$Cu_7In_{11}Se_{20}$
11	$Cu_4In_6Se_{11}$

**Tableau I.4: Composés OVC en fonction du nombre  $n$  de mailles élémentaires du matériau CIS [66].**

Le  $CuIn_3Se_5$  est considéré comme l'un des composés (OVC) stœchiométriques les plus élevés du  $CuInSe_2$ . Ce dernier a attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de sa simple synthèse et le potentiel de ces applications dans les dispositifs optoélectroniques et le domaine photovoltaïque [67-69]. Ce matériau fait l'objet de notre étude, nous allons présenter quelques propriétés de ce composé OVC.



### I.2. les propriétés structurales du $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$

En 1998 Hönle et al. [70] ont rapporté la structure cristalline du composé  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  de type chalcopyrite (ODC) avec le groupe d'espace  $I\bar{4}2c$  (Figure I.19). Puis les travaux de Hanada et al [71] ont montré que ce composé se cristallise sous une autre structure cristalline appelée sphalérite (Figure I.20). Le modèle de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  proposé par Paszkowicz et al [72] est également basé sur la structure de type sphalérite (groupe d'espace  $I\bar{4}2m$ ).

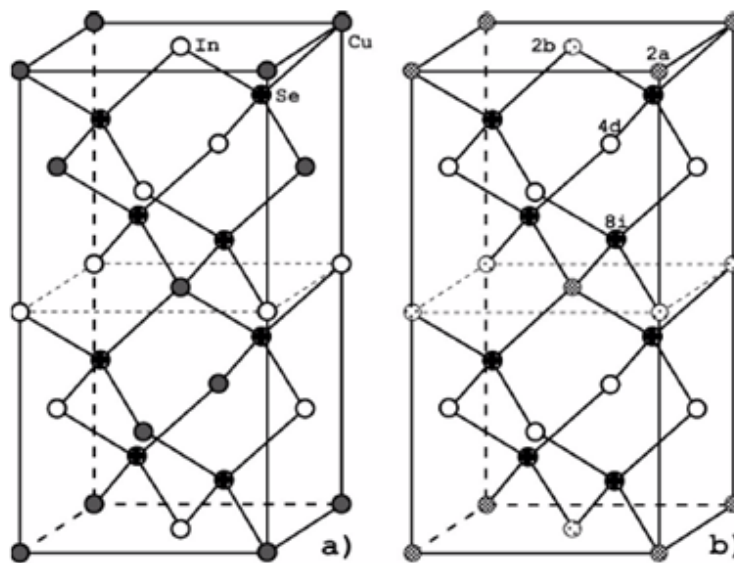


Figure I.19: les modèles de structure, a)  $\text{CuInSe}_2$  (chalcopyrite) et b)  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  (Sous-réseau identique des anions et occupation statistique des cations, des lacunes sur les sites 2a et 2b, et occupation complète de l'Indium sur les sites 4d).[2000D]

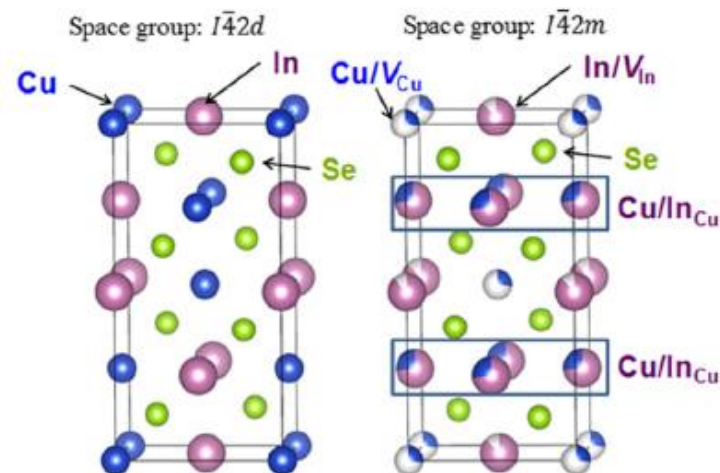
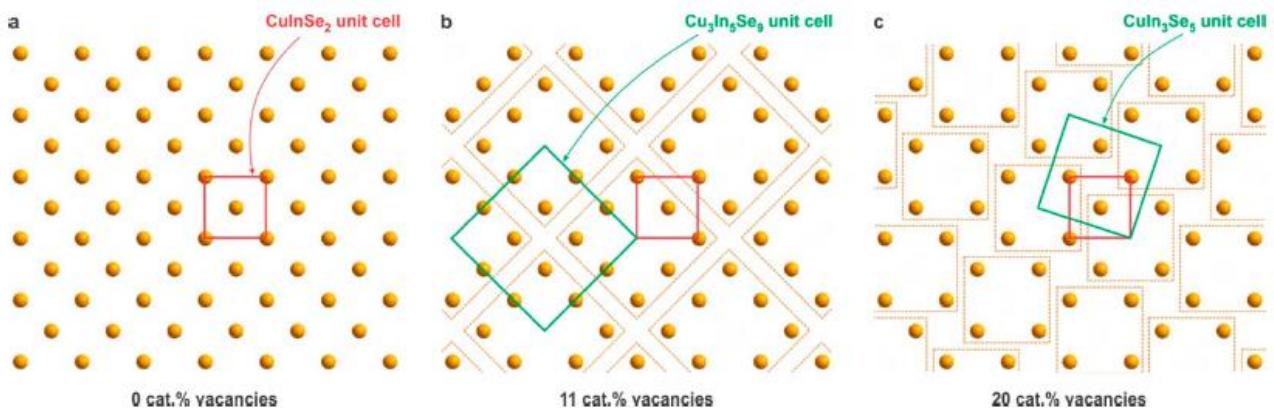


Figure I.20 : structure de la maille élémentaire de :a) La Chalcopyrite  $\text{CuInSe}_2$ , b) la sphalérite du  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  [74].

Zhang et al. [75] ont expliqués l'existence et la stabilité des défauts ordonnés dans la phase chalcopyrite, qui sont majoritairement des ensembles neutre du type  $(2V_{Cu}+In^{2+}_{cu})$ , car leur formation nécessite une très faible énergie.

Le concept des défauts ordonnés OVC peut être illustré pour la monocouche (001) de la phase Cu-In-Se (Figure I.21.a). La Figure I.21.b ; montre le plan (001) du composé stœchiométrique  $CuInSe_2$ . Le réseau carré cationique peut être divisé, par exemple, par groupes de 9 (Figure.3b) ou 5 atomes (Figure.3c). Si on enlève un cation de chaque groupe cela nous conduira à créer des défauts ordonnés à longue distance et des réseaux tétraogonaux OVC de  $CuIn_3Se_5$  et  $Cu_3In_5Se_9$  (qui apparaissent comme des carrés sur les figures b,c).



**Figure I.21 :** Schéma illustrant le concept des défauts ordonnés dans le système Cu-In-Se : (a) monocouche (001) et unité de maille du matériau  $CuInSe_2$ , (b)  $Cu_3In_5Se_9$  et (c)  $CuIn_3Se_5$  composés OVC. Les atomes de Cu et d'In sont en orange ; cat% : indique le pourcentage cationique. [65]

### I.3. les propriétés optiques et électriques du $CuIn_3Se_5$

Le  $CuIn_3Se_5$  est un matériau chalcopyrite (OVC) prometteur pour la conversion photovoltaïque qui peut servir comme une couche absorbante dans les cellules solaires. En raison de ces propriétés optiques et électriques intéressantes à savoir, une haute photoconductivité sur une large gamme de longueur d'ondes [76], un grand coefficient d'absorption de l'ordre de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  [77] et une bande interdite à transition directe de l'ordre de 1.3 eV (proche de la valeur optimale). Cette valeur est distinctement différente de celle de  $CuInSe_2$  [0,9-1,04] eV, cette différence est due à la réduction de la répulsion inter-bandes Se p-Cu d (hybridation), en raison d'une diminution du caractère d, qui est causée par la création des lacunes de cuivre Cu. En effet une abaisse de la VBM du composé augmentant ainsi  $E_g$  [75]. L'intérêt principale de  $CuIn_3Se_5$  est apparu après des recherches qui ont reportés la

possibilité de former une hétérojonction à partir d'une couche mince n-  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  et p- $\text{CuInSe}_2$  [78] Cette hétérojonction formée intrinsèquement a montré une amélioration considérable de l'efficacité des cellules solaires à base de  $\text{CuInSe}_2$  [78]. Le tableau I.5 représente les paramètres cristallins ainsi les valeurs de  $E_g$  de quelques composés ternaires chalcopyrites.

Composé	Energie du gap	Structure cristalline	Paramètre cristallins
$\text{CuSbS}_2$	1,38 eV	Orthorhombique	a=6.02, b=3.80, c=14.50
$\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$	1,10 eV	Hexagonale	a=7.20, c=32.10
$\text{CuInS}_2$	1,53 eV	Tétragonale	a=5.52, c=11.12
$\text{CuIn}_3\text{Se}_5$	1,3 eV	Tétragonale	a=5.75, c=11.54
$\text{CuIn}_5\text{Se}_8$	1,22 eV	Hexagonale	a=7.20, c=32.10
$\text{CuInSe}_2$	0,99 eV	Tétragonale	a=5.61, c=11.02

Tableau I.5 : les paramètres cristallins ainsi les valeurs de  $E_g$  de quelques composés ternaires chalcopyrites [79].

## II. Les matériaux sulfosels

Les cellules solaires en couche mince à base de matériau sulfosel sont actuellement des procédés agréables dont ces jours pour la conversion photovoltaïque. Les premiers travaux sur ces nouveaux semi conducteurs ont été effectués par une équipe de recherche en Autriche à l'université de Salzbourg [61]. Des recherches intensives montrent que ces composés sulfosels possèdent des propriétés physico-chimiques assez importantes, mais la connaissance de leurs propriétés reste encore limitée. Généralement les matériaux sulfosels sont combinés par des métaux et des semi-métaux. Ces composés sont caractérisés par une structure cristalline très complexe (ex : Figure I.22), qui ont la formule chimique générale Suivante :  $\text{A}_m\text{B}_n\text{X}_p$

Avec

**A** : représente les éléments métalliques comme :  $\text{Cu}^{1+}$ ,  $\text{Ag}^{1+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ....

**B** : représente les éléments semi-métalliques comme :  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$

**X** : peut être  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$ [80].

Le tableau I.6 présente quelques uns et leurs méthodes de dépôt.

Méthode du dépôt	Sulfosels
PVD	Sn-Sb-S
PVD	CuSbS <sub>2</sub>
RF Sputtering	Sn-Bi-S
RF Sputtering	Ag-Sb-S
Sputtering	Pb <sub>5</sub> Sb <sub>8</sub> S <sub>17</sub>
Pyrolyse par pulvérisation	CuSbS <sub>2</sub>
Dépôt par laser pulse	AgAsS <sub>2</sub> /AgSbS <sub>2</sub>

Tableau I.6 Quelques matériaux sulfosels et leurs méthodes de dépôt en couche minces

[81]

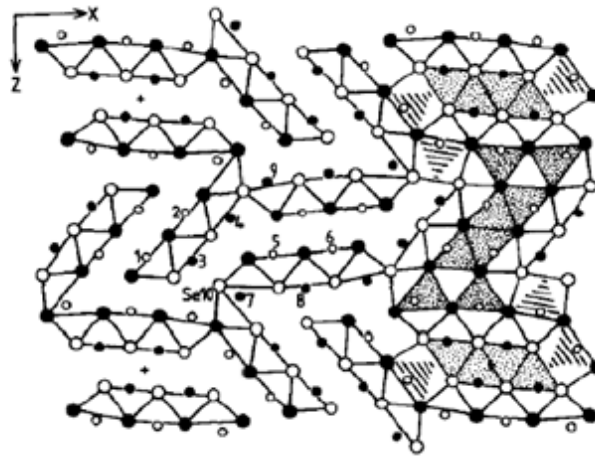


Figure I.22 : Structure de  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$  projetée sur le plan (010) [81]

(Cette structure est constituée par un ensemble des rubans semi-octaédriques (pyramide). Ces rubans sont reliés entre eux soit par plusieurs atomes de soufre (partie droite) soit par un seul atome de soufre).

### II.1 Diagramme de phase ternaire du système Sn-Sb-S

Les diagrammes de phases des systèmes sulfosels Sn-Sb-S ternaires ont été publiés en 1975[82]. La figure I.23 représente le diagramme de phase ternaire du système Sn-Sb-S. On peut obtenir les matériaux illustrés dans le diagramme en combinant les deux composés SnS et Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Ces matériaux sont représentés sur la ligne d'interconnexion entre SnS et par des points de couleurs différents.

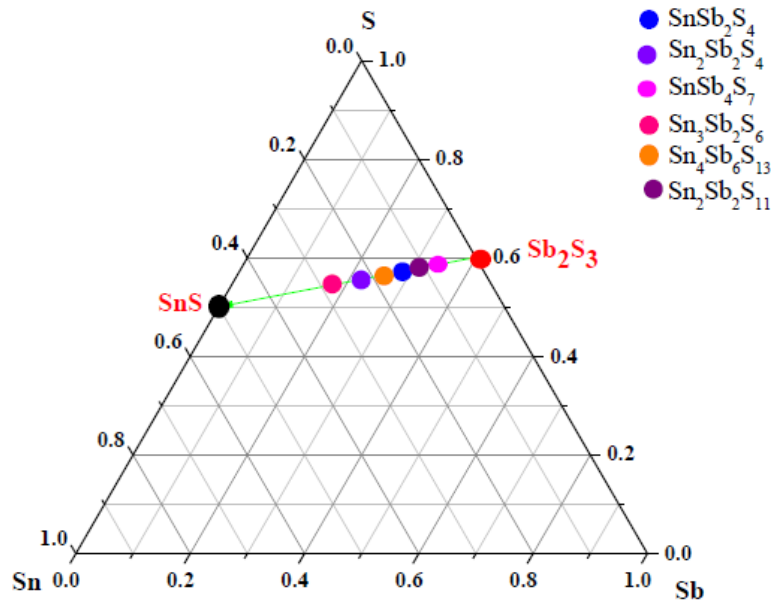


Figure I.23 : Diagramme ternaire de phase du système Sn-Sb-S. [83]

### II.2. Quelques propriétés des matériaux $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$

Le système de sulfosels à base d'étain Sn-Sb-S possède des propriétés optoélectroniques adéquates, un coefficient d'absorption qui dépasse  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  et une large gamme d'énergies de bande interdite qui varie entre 0,65 et 1,95 eV, ainsi couvrant la plupart du spectre visible. Quelques composés ont une bande interdite directe ce qui permet de les utiliser comme des couches absorbantes dans les cellules solaires. Des données sur les propriétés optiques de certains matériaux sulfosels sont présentées dans le tableau I.7.

Quelques études ont montré que sous l'effet de la température durant la synthèse (dépôt de la couche mince sur un substrat chauffé) ou après la synthèse (un recuit), les semi-conducteurs de la famille Sn-Sb-S, peuvent avoir une conductivité électrique de type n ou de type p [84-86]. Les propriétés électriques, des composés Sn-Sb-S, obtenues par de nombreux chercheurs en fonction des techniques et des conditions de croissance utilisées, sont résumées dans le tableau I.8.

Avec l'importance des propriétés structurales, optiques et électriques des matériaux Sn-Sb-S diverses applications en particulier dans les domaines photovoltaïques sont envisageables. Quelques résultats obtenus du matériau  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$  un membre de la famille Sn-Sb-S, seront exploités.

Condition de travail	Matériau	Energie de gap Eg (eV)	Indices de réfraction (n)	Coefficient d'absorption $\alpha$ (cm <sup>-1</sup> )
Température du récuit 50-250°C	Sn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	1.5-1.7	2.68-2.8	>10 <sup>4</sup>
	SnSb <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	0.60	-	>10 <sup>4</sup>
Température du substrat : 250°C	Sn-Sb-S amorphe	1.50-2.0	2.8-4.0	5x10 <sup>4</sup> -1x10 <sup>5</sup>
	Sn-Sb-S cristallin	1.4-1.75	3.0-3.4	[2.5-5]x10 <sup>5</sup>
PVD	SnSb <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	1.80	2.57	
	SnSb <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	1.62	2.66	
	Sn <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	1.46	2.72	10 <sup>4</sup> -2x10 <sup>5</sup>
	Sn <sub>2</sub> Sb <sub>6</sub> S <sub>11</sub>	1.85	2.52	
	Sn <sub>4</sub> Sb <sub>6</sub> S <sub>13</sub>	1.71	2.60	
Evaporation thermique sous vide : Température ambiante (25°C)	SnSb <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	1.80	2.57	
	SnSb <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	1.62	2.66	
	Sn <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	1.46	2.72	10 <sup>4</sup> -2x10 <sup>5</sup>
	Sn <sub>2</sub> Sb <sub>6</sub> S <sub>11</sub>	1.85	2.52	
	Sn <sub>4</sub> Sb <sub>6</sub> S <sub>13</sub>	1.71	2.60	

Tableau I.7: Quelques propriétés optiques des matériaux Sn-Sb-S. [83]

Matériau	Condition de travail	Type de conductivité	Résistivité $\rho$ (Ω cm)
Sn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Recuit à l'air 100-250°C	n	35.10 <sup>-4</sup>
	Récut dans un gaz d'argon 85-325°C	n p (325°C)	-
SnSb <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	Récut sous différents atmosphères 50-275°C pendant une heure	p	10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-3</sup>

Tableau I.8 : Quelques propriétés électriques des matériaux Sn-Sb-S. [83]

### **Conclusion**

A travers ce chapitre et dans la première partie nous avons rappelé quelques notions théoriques sur le photovoltaïque et ces applications sur les cellules solaires. On a commencé par une description succincte du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque et ses différentes caractéristiques puis nous avons abordé les différentes filières photovoltaïques en couches minces. Concernant la deuxième partie nous avons donné un aperçu sur les propriétés fondamentales des composés ternaires (chalcopyrites et sulfosels).

# Chapitre II

.....

---

*Etude Bibliographique sur les  
techniques d'élaborations et de  
caractérisations utilisées*

---



## **II.1. Introduction**

Ce chapitre est consacré aux différentes techniques de synthèse de nos échantillons sous forme de poudres ensuite en couches minces ainsi que les outils de caractérisation utilisées lors de cette étude. Dans la première partie, la technique du broyage mécanique est décrite, avec les paramètres impliqués dans le processus. Puis on met l'accent sur la technique d'évaporation thermique sous vide employée afin de préparer nos couches minces à partir des poudres obtenues par mécanosynthèse. Quand à la deuxième partie les techniques utilisées pour déterminer les propriétés structurales, morphologiques et optiques de nos échantillons sont décrites d'une manière succincte, à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage, la microscopie à force atomique, la spectroscopie photo électronique par rayons X (XPS) et la spectrophotométrie UV-visible. Nous décrivons également les modèles théoriques utilisés pour l'exploitation des résultats de caractérisation obtenus.

### **Partie 1 : Généralités sur les techniques d'élaboration utilisées**

## **II.2. Le broyage mécanique**

### **II.2.1. Introduction**

Des sollicitations mécaniques permettent d'obtenir des phases cristallines métastables, par exemple des phases qui ne s'obtiennent à l'équilibre qu'à haute température et/ ou sous forte pression, ou même des phases amorphes, à partir de phases cristallines stables à température et pression ambiantes. De telles transformations peuvent se produire au cours d'opérations de broyage. Deux termes sont couramment utilisés par la littérature anglo-saxonne pour désigner le processus de broyage réactif haute énergie. La mécanosynthèse proprement dite est un puissant outil permettant la production de poudres nanostructurées métastables (hors équilibre) à partir d'un mélange de poudres élémentaires (Mechanical alloying) ; soit par accumulation d'énergie mécanique ou par accélération de la diffusion à travers les interfaces entre les éléments [1]. 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.

Ce procédé développé à la base par J.S Benjamin [2] en 1966 était destiné à la production de superalliages base nickel renforcés par dispersion d'oxydes (ODS) pour des

applications dans le secteur de l'aérospatiale. Dès lors, cette technique a été appliquée à la synthèse de matériaux nanocristallins, le plus souvent sous la forme de poudre constituée de particules micrométriques à grains nanométriques, de taille moyenne de l'ordre de  $10^6$  nanograins/ $\mu\text{m}^3$  et peut être considérée comme un polycristal de grains équiaxes avec une forte densité de joints de grains. Le procédé mécanique est un véritable moyen pour mélanger et combiner des solides de l'échelle d'une particule de poudre jusqu'à l'échelle atomique tout en restant à l'état solide. Il se définit comme un procédé de synthèse par co-broyage, en général à sec, de mélanges de poudres d'éléments purs ou pré-alliés dans un broyeur à haute énergie. Cette méthode joue un rôle important car elle est simple à mettre en œuvre et permet de produire des quantités appréciables de matériaux avec une bonne reproductibilité. La synthèse par voie mécanique fait l'objet de nombreux travaux destinés à caractériser ce procédé et à comprendre les mécanismes selon lesquels des matériaux aussi variés peuvent être produits.

#### **II.2.2. Les différents broyeurs mécaniques**

Le broyage mécanique s'effectue généralement sous atmosphère contrôlée (argon, azote,...) dans différents types de broyeurs. Ces derniers sont constitués d'une ou de plusieurs jarres dans lesquelles sont contenues des billes ou des barres qui agissent sur les matériaux mis dans la jarre sous forme de poudre. Les jarres et les billes ou barres sont construites en général en matériaux qui manifestent une forte résistance à l'usure afin d'éviter la contamination.

L'équipement typique pour réaliser la mécanosynthèse est le broyeur de haute énergie. Les différents broyeurs se distinguent par le mécanisme de mise en mouvement du conteneur, mouvement permettant aux billes d'être en mouvement relatif permanent (leurs fonctionnements reposent sur le même principe). Les trois types de broyeur utilisés en laboratoire les plus courants sont :

- broyeur attriteur ou vertical ;
- broyeur planétaire ;
- broyeur vibreur ;

##### **II.2.2.1. Le broyeur attriteur**

L'attriteur est constitué d'une enceinte traversée par un axe équipé de barres qui sont fixées perpendiculairement à  $90^\circ$  les unes par rapport aux autres. L'agitation des billes et de la poudre est assurée par la rotation de l'arbre central comportant ces barres (le cylindre est fixe). Le broyage agit uniquement par frottement des billes sur la poudre. La capacité d'un

attriteur est comprise entre 0.5 et 40 kg de poudre. Une représentation schématique de ce type de broyeur est montrée dans la Figure (II.1). Nombreuses optimisations visant à améliorer l'homogénéité des composés broyés ainsi que l'efficacité des chocs mécaniques ont vu le jour. Cependant, du fait de la vitesse modérée des billes (moins de 1 m/s), ce type de broyeur est beaucoup moins énergétique (et donc moins efficace) que les broyeurs vibrants ou planétaires où les billes ont des vitesses jusqu'à dix fois plus élevées.

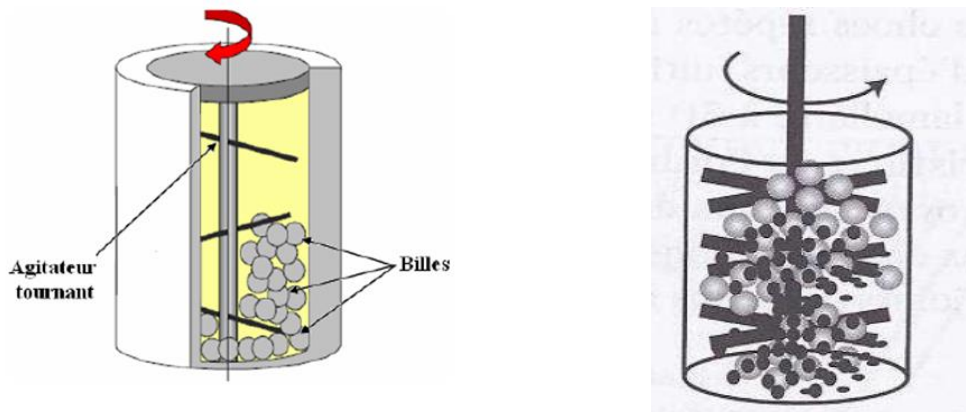


Figure II.1 : Dessin de l'attriteur [3].

#### II.2.2.2. Le broyeur vibratoire

Les broyeurs vibratoires de firme américaine SPEX sont fréquemment rencontrés dans le domaine de la recherche. Leur faible capacité de production (quelques dizaines de grammes maximum par broyage) les condamne à une utilisation en laboratoire. Le principe de ce broyeur réside dans la mise en mouvement du contenu de la jarre (poudres + billes) dans trois directions orthogonales (Figure II.2). Les billes heurtent alors les parois latérales de la jarre (frottement et chocs) ainsi que la base et le sommet de la jarre, décrivant un huit. Ceci confère aux billes une vitesse élevée (environ 5m/s) et occasionne une haute fréquence de l'ordre de 200 Hz. Hors chauffage extérieur, la température moyenne du creuset est de l'ordre de 60°C [4]. L'élévation locale de température peut atteindre 200°C [5]. La durée moyenne d'un broyage est de l'ordre de 24 h.

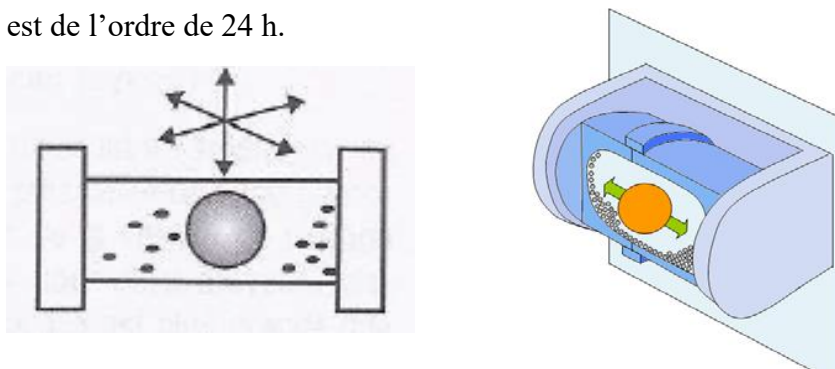


Figure II.2 : Exemple de broyeur vibrant [6].

#### II.2.2.3. Le broyeur planétaire

Les broyeurs planétaires sont les plus utilisés dans les laboratoires. Ces broyeurs sont généralement de type 'Fritsch Pulverisette' P7, P6 ou P5 (Figure II.3). Ils fonctionnent selon le même principe mais diffèrent par leurs vitesses de rotation et leurs capacités (volume et nombre des jarres). Le broyeur planétaire composé d'un plateau sur lequel sont fixées les jarres est mis en rotation (à une vitesse de l'ordre de 20 tours/seconde) pour atteindre une accélération centrifuge. Contenant de 30 à 50 g de masse les jarres sont elles mêmes mises en rotation de façon opposée. Ceci fait qu'à la fois les billes restent sur la paroi (effet de friction sur la poudre) ensuite elles seront renvoyées violemment vers l'autre côté de la jarre frappant la poudre (effet d'impact) [7,8]. Les contraintes élevées de cisaillement et de compression subies par la poudre rendent ce procédé particulièrement efficace. Un schéma de ce type de broyeur est montré dans la Figure (II.4).

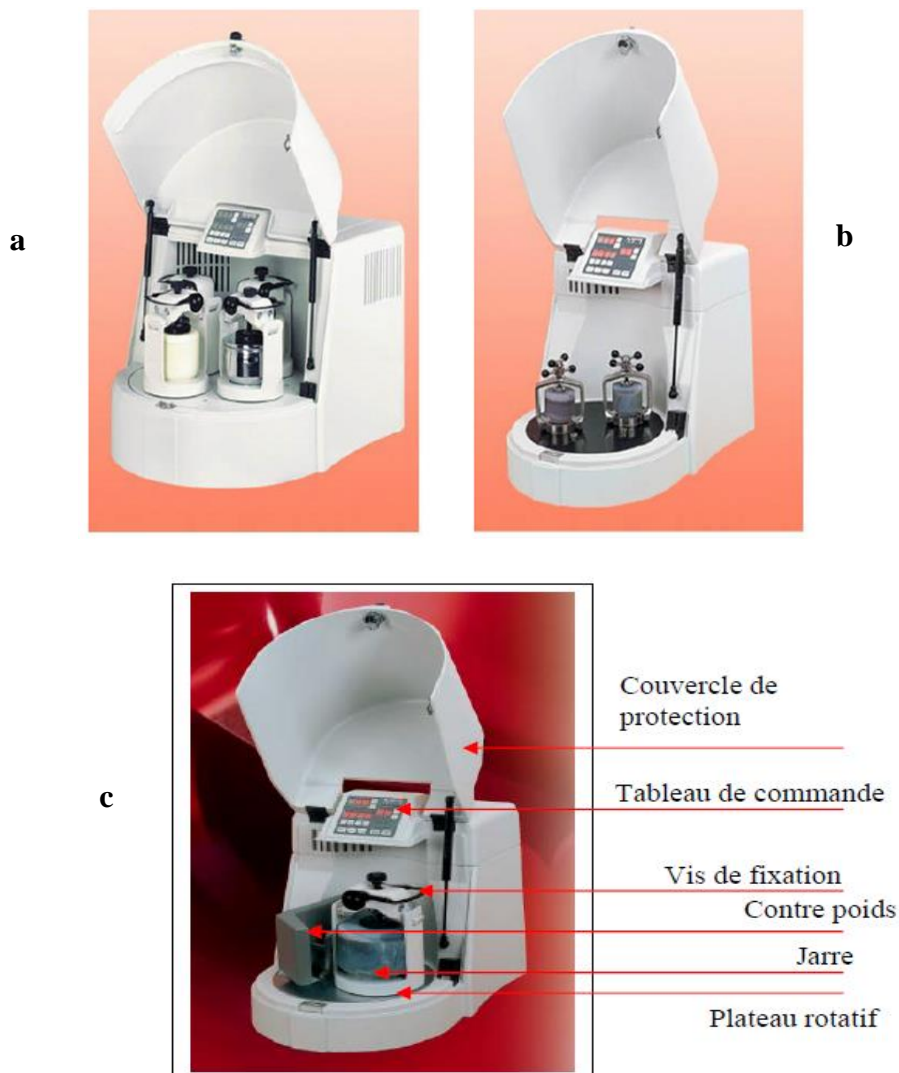
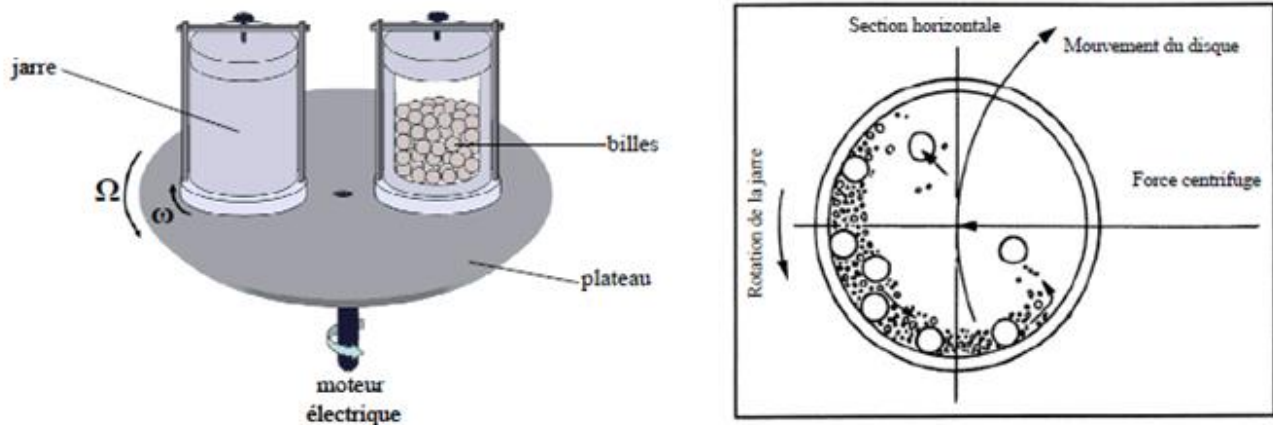


Figure II.3 : Schéma des broyeurs planétaires P5(a), P7(b) et P6(c).



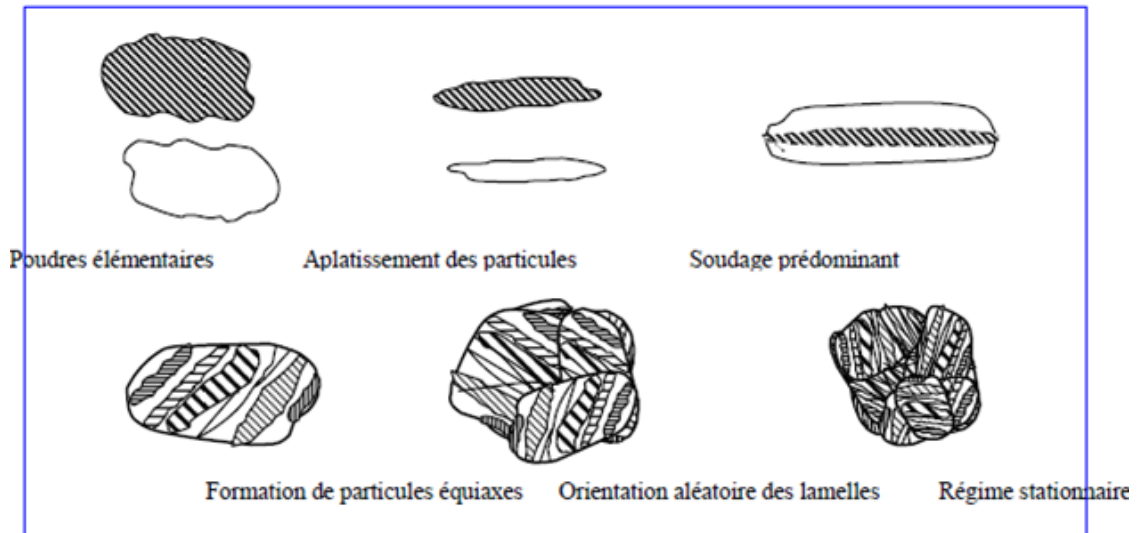
**Figure II.4 : (a) Schématisation d'un broyeur planétaire [9] (b) et de l'action des billes pendant le processus [7].**

### II.2.3. Mécanisme de la mécanosynthèse

La réalisation d'un modèle pour la mécanosynthèse semble un des plus grands défis pour cette méthode de synthèse des matériaux, à cause du nombre important de paramètres pertinents. Plusieurs approches auront lieu afin de donner une description du processus de la mécanosynthèse, à savoir :

- ❖ Le produit résultant est déterminé seulement par le transfert du choc entre billes et la poudre [10].
- ❖ Une deuxième approche considère le processus de broyage en deux parties [11] : une modélisation locale qui concerne les processus de collision des billes, leurs fréquences d'impact, leurs vitesses et le rapport masse bille/masse poudre. Ainsi une modélisation globale prenant en compte le type de broyeur, l'énergie du broyeur et le comportement global de la poudre et des billes dans la jarre. Cette approche peut déterminer l'efficacité du broyeur et caractériser l'aplatissement des poudres et leurs soudages à froids.
- ❖ Une autre approche semble plus correcte qui propose trois niveaux de description :
  - Niveau macroscopique qui prend en compte la vitesse, la fréquence, l'énergie et l'angle d'impact entre les billes et la paroi de la jarre et entre elles même ;
  - Niveau mésoscopique qui considère les chocs en présence de la poudre ;
  - Niveau microscopique qui compte les transformations structurales subies par la poudre pendant le processus [12].

Durant le broyage de nombreuses collisions billes/poudre est billes/poudres/paroi du creuset ont lieu. Les particules de poudres sont respectivement déformées plastiquement (Figure II.5), aplaties, fracturées, soudées de manière répétée, conduisant à un mélange des différents constituants.



**Figure II.5 : Schéma de principe du broyage à haute énergie : alternance de déformations plastiques, fractures, soudage [13].**

Au cours de l'opération de broyage, le premier phénomène observé est l'apparition de particules lamellaires des éléments constitutifs. Leur taille peut varier de quelques microns à 100  $\mu\text{m}$ . Ces dernières peuvent à leur tour former des agglomérats grossiers. Les éléments de départ peuvent être identifiés dans le composé formé grâce à la dominance du phénomène de fracture. Au fur et à mesure que le processus de broyage avance, la compétition entre les phénomènes de fracture et de soudage devient plus importante et les particules de poudre sont de plus en plus fines. En régime stationnaire, un équilibre entre soudage et fracturation des particules, dépendant de la ductilité des éléments va se mettre en place. Lors du broyage un grand nombre de défauts cristallins sont introduits dans la structure (lacunes, dislocations, joints de grains), qui vont engendrer la fracturation des particules mais aussi faciliter la diffusion des éléments afin de former un alliage. A la fin du broyage on obtient sans difficulté des poudres nanostructurées (la taille des cristallites est de l'ordre d'une dizaine de nm) et la composition de l'alliage est similaire à celle du mélange de départ. La Figure (II.6) représente les différentes étapes d'évolution des poudres au cours du processus de broyage.

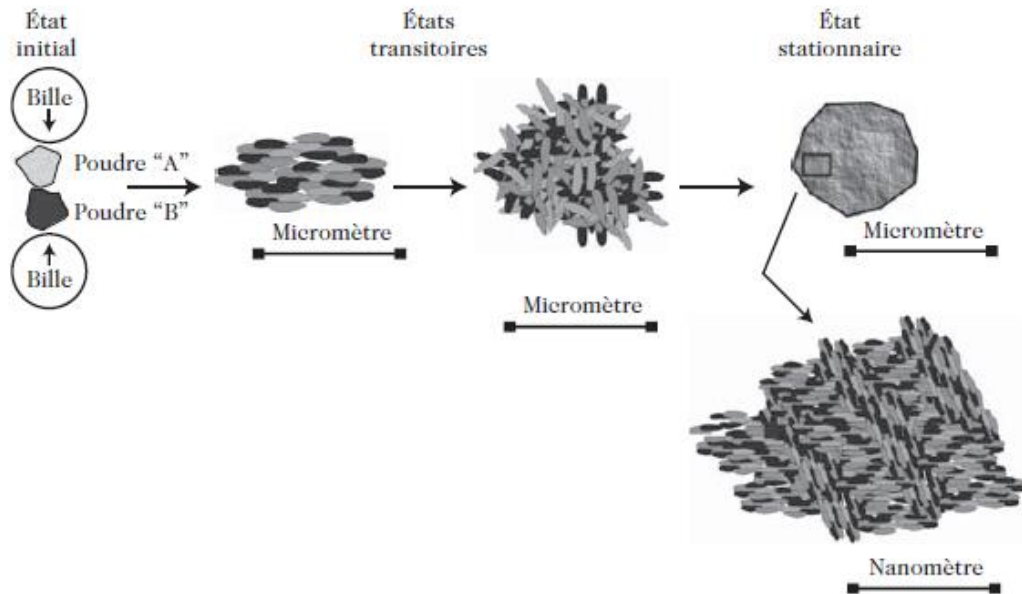


Figure II. 6 : Différentes étapes d'évolution des poudres élémentaires pendant le broyage.

Le processus de broyage peut se résumer en deux mécanismes : la fragmentation et l'agglomération. Ceci est illustré dans les deux schémas suivants :

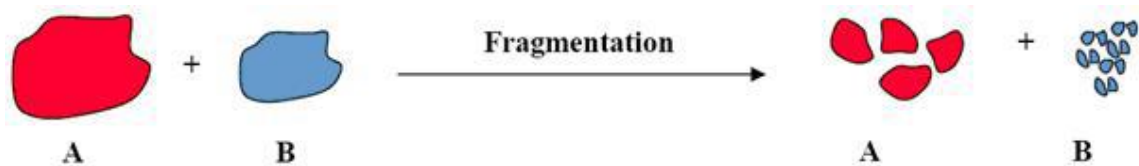


Figure II. 7: Schéma du phénomène de fragmentation lors du co-broyage des éléments A et B

Généralement, on distingue trois types de fragmentation :

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

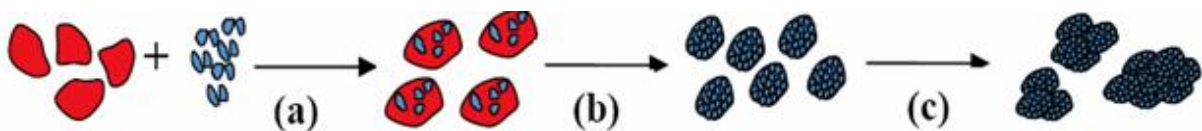


Figure II. 8 : Différentes étapes d'agglomération au cours du co-broyage : (a) soudure, (b) enrobage et (c) agglomération

En effet, le broyage transmet par chocs de l'énergie au "système poudres", et c'est l'énergie d'origine mécanique qui est soit commuée en énergie de réaction au sens chimique

permettant aux particules de réagir chimiquement entre elles, soit génératrice de défauts qui permettent des transformations de phase via un changement structural.

Les modélisations des déformations induites au cours du broyage [14] reposent sur le fait que deux poudres ne peuvent se souder que si elles ont été déformées plastiquement. Ainsi, si les poudres ont des duretés différentes, le soudage est retardé jusqu'à l'obtention d'une même dureté. Un autre type de modélisation a permis de décrire la morphologie des poudres sans tenir compte des changements de phase produits [15]. En se basant sur le fait que la structure et la taille des grains dépendent essentiellement des propriétés mécaniques des poudres initiales, il convient donc de classer les mélanges de poudres soumis au broyage. Cet élément sera développé dans le paragraphe suivant.

#### **II.2.4. Type de matériaux soumis au broyage**

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

##### **II.2.4.1. Mélanges de poudres ductiles-ductiles**

H.J. Fetch et al [16] ont montré que le broyage de ce type de mélange donne une structure lamellaire alternée de deux éléments aux premiers temps de broyage. Cette structure se développe en créant des interfaces nécessaires au mélange [16] ensuite les lamelles sont fragmentées puis affinées avec le broyage jusqu'à ce qu'elles disparaissent, et l'augmentation du temps de broyage homogénéise la taille des grains.

##### **II.2.4.2. Mélanges de poudres ductiles-fragiles**

Au cours du broyage le composé ductile est laminé et le composé fragile est fragmenté. Or, le broyage ne se réalise que lorsque les fragments deviennent suffisamment petits pour favoriser la diffusion à courte distance et que les éléments fragiles auront une certaine solubilité dans la matrice. Avec la poursuite du broyage Les fragments formés se mélangent aux particules ductiles et en final il est possible de réaliser un mélange au niveau atomique.

##### **II.2.4.3. Mélanges de poudres fragiles – fragiles**

Normalement ces poudres ne peuvent pas être alliées par broyage mécanique [17]. Mais, sous l'influence de la température le mélange de telles poudres conduit à une réduction de la taille des particules sans mélange réel des éléments. Cependant, des solutions solides d'éléments fragiles ont pu être réalisées [18]. Quand la poudre moins fragile elle peut se



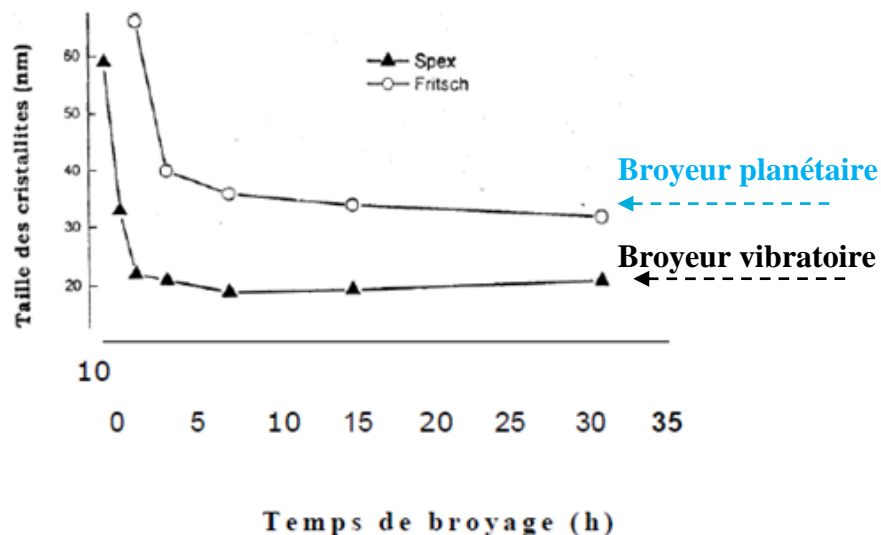
comporter comme les matériaux ductiles (limite de fragmentation) [3, 19] et le processus aura lieu comme dans le cas d'un système fragile – ductile.

### II.2.5. Les paramètres pertinents de la mécanosynthèse

Le procédé de la mécanosynthèse est complexe et nécessite beaucoup de précautions et une gestion rigoureuse de certains paramètres tel que : les propriétés thermodynamiques des poudres et les conditions de broyage [20-25], afin d'obtenir le produit final désiré. Lors de l'élaboration certains paramètres sont contrôlables (le type de broyeur, le rapport masse bille/masse poudre...). Cependant les poudres obtenues après broyage peuvent être contaminées. La contamination est l'un des paramètres qui sont difficiles à maîtriser. L'origine de cette dernière peut être multiple.

#### II.2.5.1. Type de broyeur

Selon le type de broyeur utilisé, sa capacité, son efficacité qui dépend des outils de broyage (volume des jarres, diamètre et nombre des billes) et ses arrangements additionnels qui ont pour but d'augmenter et diminuer la température lors du processus de broyage, le produit final est influencé soit sur le plan quantitatif ou qualitatif ainsi le temps nécessaire de broyage. La Figure (II.9) montre l'effet du type de broyeur sur l'évolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage (**l'étude réalisée par Bôrner et al 1997 sur le fer pur**).



*Figure II.9 : L'effet du type de broyeur sur l'évolution de la taille des cristallites du fer poudre en fonction du temps de broyage [26]*

**II.2.5.2. Temps de broyage**

Il s'agit d'un paramètre clé qui joue un rôle crucial dans le processus de la mécanosynthèse. Il est choisi de façon qu'à la fin du broyage on atteint l'état stationnaire qui est décrit par l'obtention du composé souhaité (chaque particule de poudre est proche de celle de mélange des poudres de départ). La détermination du temps de broyage optimal propre à chaque composé et variables selon les conditions de broyage, nécessite un suivi via des caractérisations morphologiques et structurales à des temps de broyage définis.

**II.2.5.3. Température de broyage**

La température est un paramètre très difficile à mesurer. Elle varie pendant le processus de broyage à cause de l'augmentation de la température des outils de broyage qui dépendent du broyeur utilisé et des paramètres de broyage sans oublier l'élévation de la température local des grains de poudre qui sont soumis aux contraintes de cisaillement. Schwarz et al [1] ont montré que l'élévation de la température peut être estimée à partir de la relation suivante :

$$\Delta T = F(\Delta t / \pi K_o \rho_p c_p)^{1/2} \quad (\text{II.1})$$

Où  $\Delta t$  est le temps de déformation ;  $F$  est le flux d'énergie dissipée tel que  $F = \sigma_n \cdot V_r$ , avec  $\sigma_n$  : la contrainte normale et  $V_r$  : la vitesse relative de la bille avant l'impact ;  $\rho_p$  est la densité de la poudre ;  $C_p$  la chaleur spécifique et  $K_o$  la conductivité thermique.

Cette élévation locale de la température favorise certaines transformations thermiquement activées, tout en restant inférieur à la température de fusion.

**II.2.5.4. La nature des billes et des jarres**

Le type de matériau utilisé pour les jarres et les billes et leur nombre ont des influences sur l'efficacité du broyage [3, 19, 27]. En effet ces derniers doivent se posséder une dureté levée pour les raisons principales suivantes :

- Transmettre avec un minimum de pertes l'énergie générée par le broyeur ;
- Limiter l'usure des jarres et des billes afin de minimiser la contamination.

En ce sens, les matériaux les plus fréquemment utilisés pour l'outillage de broyage (jarres, billes) sont : l'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) et l'acier chromé.

**II.2.5.5. Le rapport masse bille/ masse poudre**

Le rapport massique billes/poudre (ball to-powder mass ratio, BPR), est lié au nombre de collisions par unité de temps qui augmente avec l'augmentation du nombre de billes.

Autrement dit ce rapport va directement influencer l'énergie du broyage donc son efficacité. En effet l'augmentation de la fréquence de collisions va engendrer une augmentation de la température par conséquent un large processus de diffusion. En général, l'augmentation du BPR engendre un processus d'alliage des Poudres plus court, ainsi que la formation de phases plus cristallines du fait d'une élévation de la température au sein de la jarre. Le BPR varie selon le type de composé broyé, ainsi que du type de broyeur utilisé. [Koch et al. 1988. Lee et al. 1995] ont mentionné que le rapport massique billes/poudre est compris entre 10:1 et 20:1. Dans le cas du broyeur planétaire, la valeur 20:1 est la plus utilisée.

#### **II.2.5.6. Le degré de remplissage**

Le taux de remplissage en billes et en poudre est aussi un autre facteur important dans le processus du broyage mécanique. Ce taux a été respectivement fixé à 75% et à 25% volumique (pour un broyage en voie sèche) par rapport au vide interstitiel laissé libre entre les corps broyant. Un remplissage trop faible ou trop grand influence sur l'efficacité du processus ; un taux optimal de remplissage est trouvé à 50 – 60 % du volume du jarre.

#### **II.2.5.7.L'intensité de broyage**

C'est un paramètre important en mécanosynthèse. L'intensité de broyage est une mesure de l'énergie du choc subi par les particules durant le broyage qui est directement proportionnelle à la puissance générée au cours du processus de mécanosynthèse (la densité de défauts, le taux de désordre cristallins). Par conséquent quand l'énergie de collision est élevée, le produit final sera influencé par l'intensité de broyage [28-30]. Selon l'intensité de broyage on peut aboutir à une variété de transition de phase, entre amorphe, cristalline et quasicristalline.

#### **II.2.5.8.L'atmosphère de broyage**

L'atmosphère qui règne dans les jarres à un effet très remarquable sur la nature du produit obtenu. Le type d'atmosphère peut affecter la nature et la phase finale de la poudre produite. En général des gaz inertes sont utilisés (Ar, He) afin d'éviter la contamination. Mais aussi le broyage en présence de gaz réactifs peut être souhaité : le broyage sous oxygène mènera à la formation d'oxydes tandis que l'azote permettra la formation de nitrures et l'hydrogène à la formation d'hydrures. En fonction de la nature de l'atmosphère de broyage la mécanosynthèse peut être réalisée en environnement sec (air, Ar, He, N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>) ou humide (des composés organiques peuvent être introduits par exemple dans l'atmosphère de gaz inerte).

### II.2.6. La contamination

Généralement les contaminations principales dépendent des facteurs suivants:

- intensité de broyage : la pollution est d'autant plus grande que la vitesse du plateau est grande. En effet les billes restent collées sur les parois sans agir sur la poudre et fait croître la température de la jarre, avec des effets négatifs sur le produit final (par exemple oxydation) [3, 19].
- atmosphère de broyage : Les surfaces créées au cours du broyage rendent la poudre très sensible à la contamination par l'azote et/ou l'oxygène, ce qui peut modifier le produit final.
- nature des équipements de broyage: Lors du broyage et sous l'effet des chocs répétés, on s'attend toujours à une contamination des poudres due à l'usure des outils de broyage.

### II.3. L'évaporation thermique

#### II.3.1. Introduction

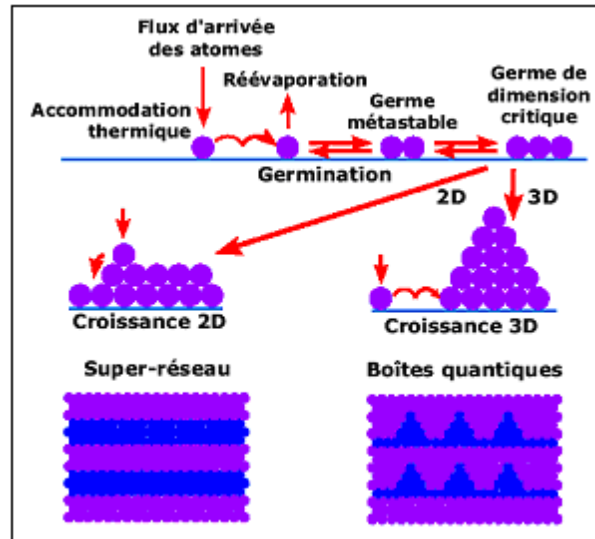
Contrairement au matériau à l'état massif, les couches minces possèdent des propriétés prépondérantes grâce aux effets liés aux surfaces limites. Dans le domaine photovoltaïque la fabrication des cellules solaires à haute efficacité ainsi un haut rendement nécessite le développement des techniques d'élaboration afin d'obtenir des couches absorbantes de meilleures qualités. Il est connu généralement, que tous les procédés d'élaboration des couches minces se font en trois étapes ; le premier processus est de produire des espèces ioniques, moléculaires ou atomiques appropriés, le second est de transporter ces espèces vers le substrat, et le troisième processus est de condenser ces espèces sur ce même substrat, soit directement, dans ce cas certains processus font appel à un gaz porteur par contre d'autres processus impliquent un environnement sous vide ( à pression réduite) afin de déplacer le matériau à déposer , soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former un dépôt solide. En général la formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance, décrite brièvement comme suit :

- Au début, lors de l'impact des espèces sur le substrat, elles perdent leur composante de vitesse de déplacement et par conséquent elles seront absorbées physiquement sur la surface du substrat ;
- Une croissance par diffusion de surface et formation des îlots ;
- Une formation d'îles de plus grandes dimensions ;
- Enfin la formation d'une couche continue par remplissage d'espèces entre les îles.

Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrites comme étant :

- ❖ De type îles (appelé Volmer-Weber).
- ❖ De type couche (appelé Franc-Van der Merwe)
- ❖ De type mixte (appelé Stranski-Krastanov).

La Figure (II.10) présente les modes de croissance d'une couche mince selon le processus cinétique.



**Figure II.10** Les modes de croissance d'une couche mince selon le processus cinétique [31]

Plusieurs facteurs interviennent dans le choix d'une technique de dépôt en couches minces on peut citer quelques uns : [32]

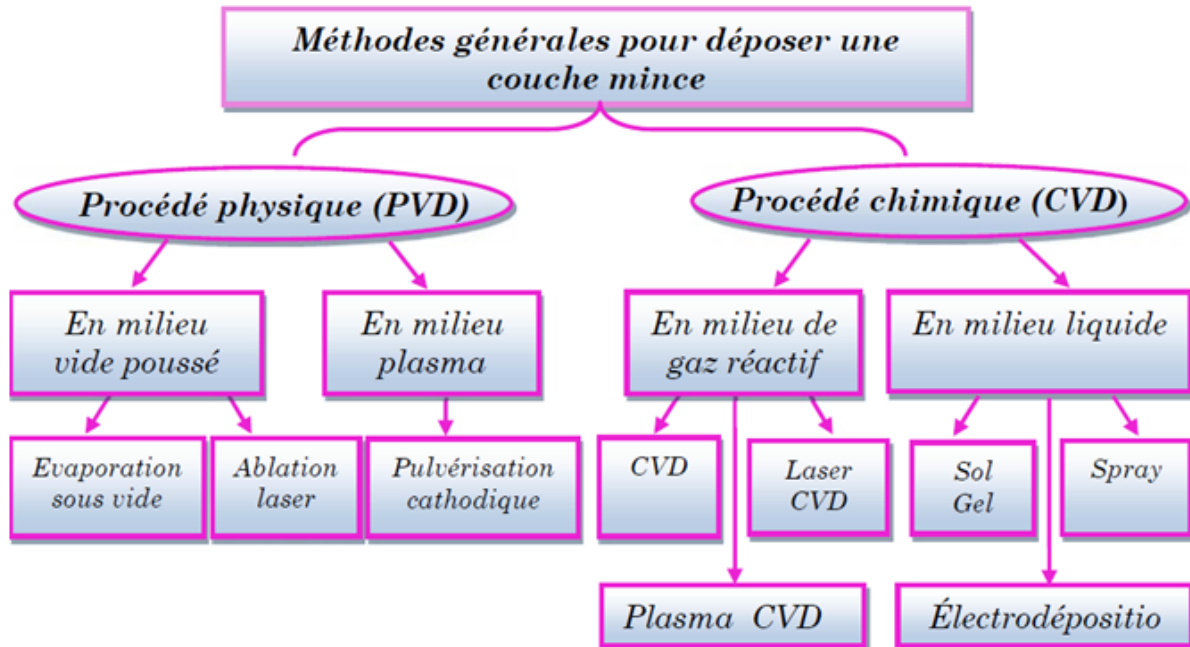
- La nature du matériau à déposer ;
- La vitesse et l'épaisseur de dépôt souhaitée ;
- Les contraintes imposées par le substrat (dégazage sous vide, température maximale...);
- L'adhérence du dépôt sur le substrat ;
- La forme (complexe ou non) du substrat ;
- La pureté du matériau envisagé ;
- L'abondance et le coût du matériau à déposer.

Les méthodes de préparation des couches minces sont extrêmement nombreuses (Figure II.11). En pratique, on peut distinguer deux grandes familles de méthodes à savoir :

- 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.

- Les méthodes **PVD** (dépôt physique en phase vapeur), où le dépôt est obtenu par condensation d'atomes en phase vapeur.

L'une des techniques de dépôt la plus souvent utilisée pour la fabrication des couches minces ternaires à base des matériaux chalcopyrites et sulfosels est : l'évaporation thermique. [33-34]



**Figure II.11 : Les différentes techniques de dépôt en couches minces**

### II.3.2. Principe

La technique utilisée pour l'élaboration de nos couches minces est celle du dépôt par évaporation thermique. Le choix de cette technique a été motivé au regard de nombreux avantages :

- Méthode simple d'utilisation
- Vitesse de dépôt élevée (de 1nm /min à 10 µm/min)
- Permettre la cristallisation des couches sans avoir recours à un recuit ;
- Pouvoir contrôler la composition durant le dépôt ;
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux ;
- Adapté aux applications optiques et électriques
- Réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence (un bon recouvrement).
- Haute pureté des matériaux et d'autant plus purs quand la pression est faible.

Le principe de cette méthode de dépôt consiste à chauffer à une température suffisante un creuset contenant le produit à évaporer. Ce dernier va se déposer par condensation sur le

substrat à recouvrir. La technique d'évaporation thermique sous vide est basée sur le fait que lorsqu'on abaisse la pression on abaisse la température d'évaporation d'un matériau, car sa pression de vapeur devient sensiblement supérieur à la pression résiduelle dans l'enceinte [35]. Le matériau source (le matériau à évaporer) peut être chauffé de plusieurs façons qui seront choisies en général en fonction de critères de qualité du résultat attendu (Figure II.12).

On note fréquemment :

- Chauffage à l'aide d'un filament (par effet Joule) ;
- Chauffage par induction ;
- Chauffage par un faisceau laser (ablation laser) ;
- Chauffage par un faisceau d'électrons intense et énergétique (bombardement électronique).

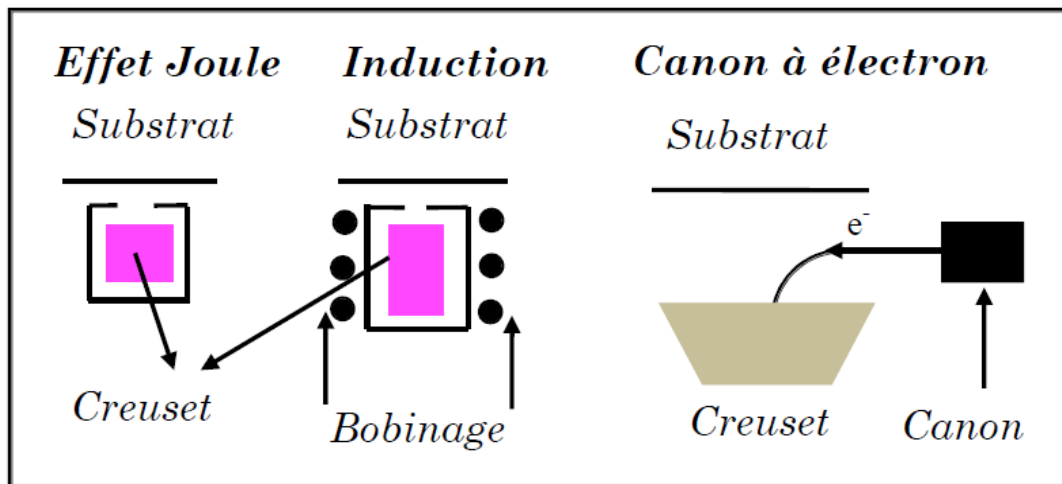
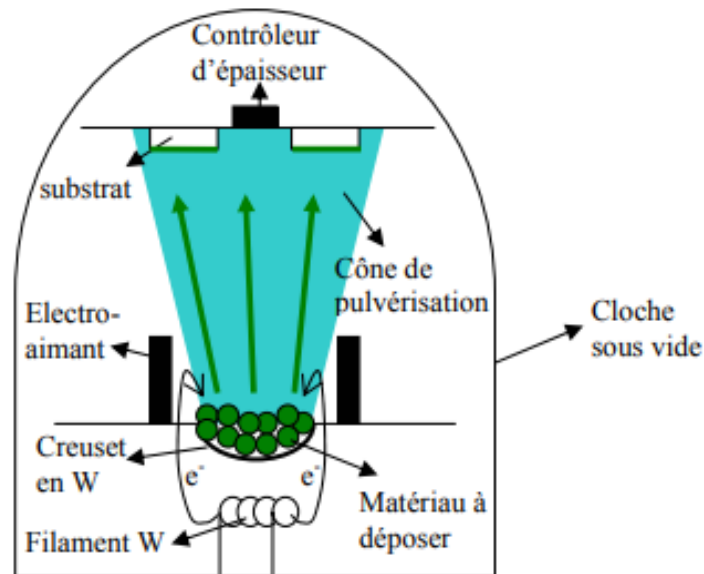


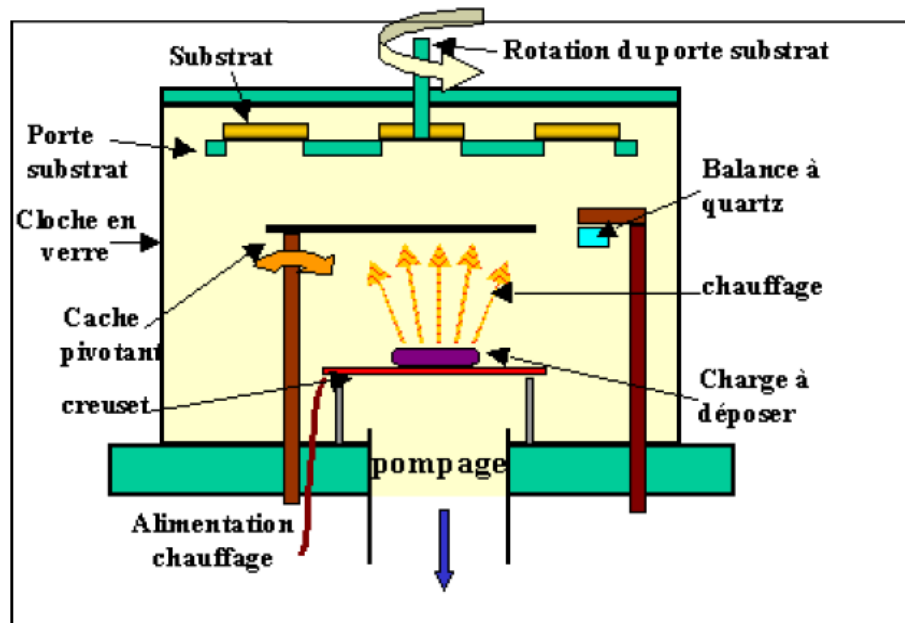
Figure II.12 : Méthodes de chauffages en évaporation thermique sous vide.

L'équipement qu'on a utilisé afin d'évaporer nos poudres et celui basé sur l'effet Joule qui est un effet de production de chaleur. Il se produit lors du passage du courant électrique dans un conducteur présentant une résistance (Figure II.13). Cet effet porte le nom du physicien anglais James Perscott Joule qu'il a étudié en 1860, il se manifeste par une augmentation de l'énergie thermique du conducteur et de sa température. Ce type d'évaporation consiste à déposer le matériau désiré par évaporation par un filament, nacelle ou creuset, généralement fabriqué à base des matériaux réfractaire (tungstène, tantale, molybdène ou en alumine) dans une chambre sous un vide poussée de l'ordre  $10^{-6}$  à  $10^{-7}$  Pa [36,37]. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes. Le creuset est ensuite porté à haute température par effet joule ; Les grains fondent puis la poudre s'évapore. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source,

de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat.



*Figure II.13 : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique*



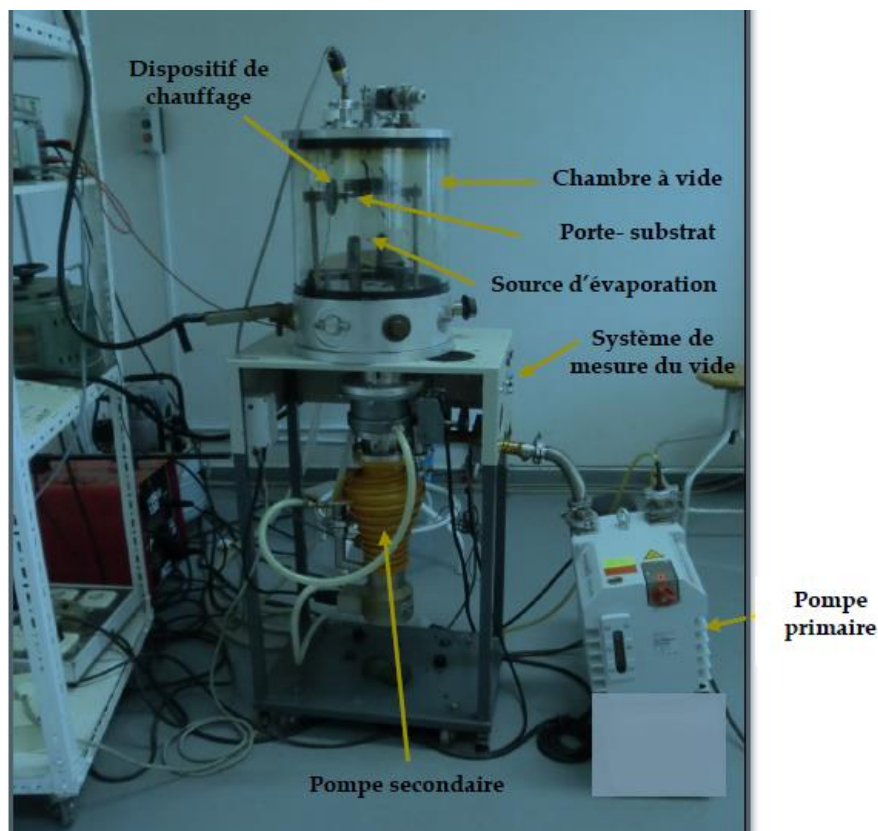
*Figure II.14 : Principe de dépôt en couche mince par évaporation thermique sous vide*



### II.3.3. Description du dispositif d'évaporation

Les couches minces chalcopryrites ( $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ) et sulfosels ( $\text{SnSb}_2\text{S}_4$ ) ont été déposées sur des substrats en verre par évaporation thermique dans un système d'appareillage de type 'ALCATEL' (Figure II.15). Ce dispositif expérimental est composé:

- D'une enceinte à vide avec son système de pompage. (pompe primaire de type PFEIFFER DUO 35 et une autre secondaire à diffusion d'huile de type EDWARDS HTL2A) ; Ainsi des appareils de mesures de vide (jauge de type SOVEG Ionivac 37 et une jauge de type RIBER TC60) ;
- D'un porte substrat couplé à un système de chauffage
- D'une source d'évaporation dans laquelle on dispose le matériau à évaporer
- Une vanne de régulation située entre le système de pompage et la chambre de dépôt, qui permet de stabiliser la pression dans la chambre à une valeur définie.



*Figure II.15 :*

*Dispositif expérimental utilisé pour la synthèse de nos couches minces disponibles au niveau du laboratoire LPMS-ENIT ; Tunisie.*

#### II.3.4.1. Chambre à vide

C'est une simple cloche en verre ou en acier inox à joint étanche capable de résister aux grandes différences de pression et ayant des accès nécessaires au chargement du substrat et de l'évaporant. Dans notre appareillage l'enceinte est en verre sous forme d'un cylindre de

diamètre extérieur 320 mm et de hauteur 300 mm. A la base de cette dernière, ils existent des passages à vide pour raccorder les appareils de mesure ou d'autres dispositifs. Il est conseillé de nettoyer la cloche après chaque synthèse car ce processus joue un rôle préalable sur la morphologie de surface et la précision des résultats obtenus.

#### **II.3.4.2. Système de pompage et appareillage de mesures du vide**

Le vide est le terme couramment utilisé pour désigner l'état d'un gaz raréfié ou l'ambiance correspondant à un état dont la pression est inférieure à celle de l'atmosphère. Les techniques du vide ont pris une importance très rapidement croissante dans différentes technologies. Durant la procédure d'évaporation la couche mince doit être déposée sur un substrat dans un environnement de vide poussé afin d'éviter la contamination entre les espèces réactives et l'éventuel gaz résiduel. L'obtention du vide se déroule en deux étapes :

- ❖ un pompage primaire à l'aide d'une pompe mécanique dite à palettes qui assure un pré-vidage de l'enceinte et conduira à des pressions réduites de l'ordre de  $10^{-3}$  Torr au mieux.
- ❖ Un pompage secondaire à diffusion d'huile amenant l'enceinte à des très basses pressions (un vide poussé) ( $10^{-5}$  jusqu'à  $10^{-6}$  Torr) munie d'un piège à azote liquide pour éviter la contamination de l'enceinte par les vapeurs d'huile

Afin de contrôler la pression et connaître à quel moment on doit isoler la pompe primaire et ouvrir la pompe à diffusion. Deux jauges thermiques sont utilisées pour mesurer la pression durant le pompage (la mesure du vide primaire s'effectue à l'aide d'une jauge ionique et la mesure du vide secondaire s'effectue à l'aide d'une jauge penning).

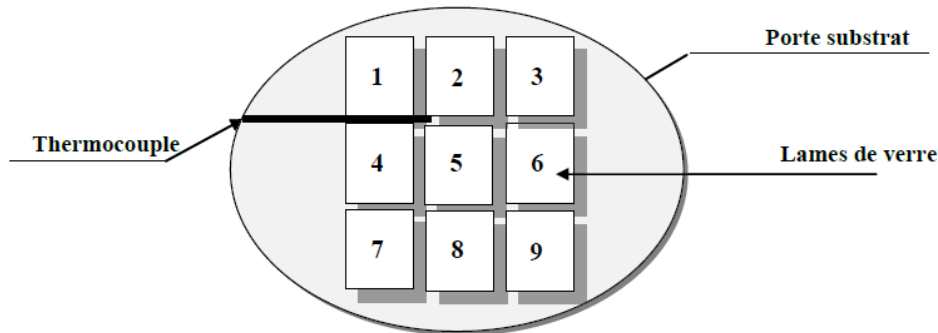
#### **II.3.4.3. Source d'évaporation**

Comme on a noté auparavant les sources d'évaporation à effet Joule sont à base des composés réfractaires tels que le molybdène, le Tantale et le tungstène. Pour évaporer un matériau donné. Il faudra choisir la forme et le type du creuset dont on a besoin, car un mauvais choix de ce dernier peut exhiber des effets indésirables sur la qualité des couches minces obtenues où même l'échec total de la manipulation, ceci s'explique par :

- Des interactions chimiques entre la charge (le matériau à évaporer) et le matériau qui compose la source engendrant des impuretés dans la couche obtenue.
- Une haute température d'évaporation peut dissoudre le matériau du creuset, entraînant dans certains cas la rupture de celui-ci.

#### **II.3.4.4. Le porte substrat**

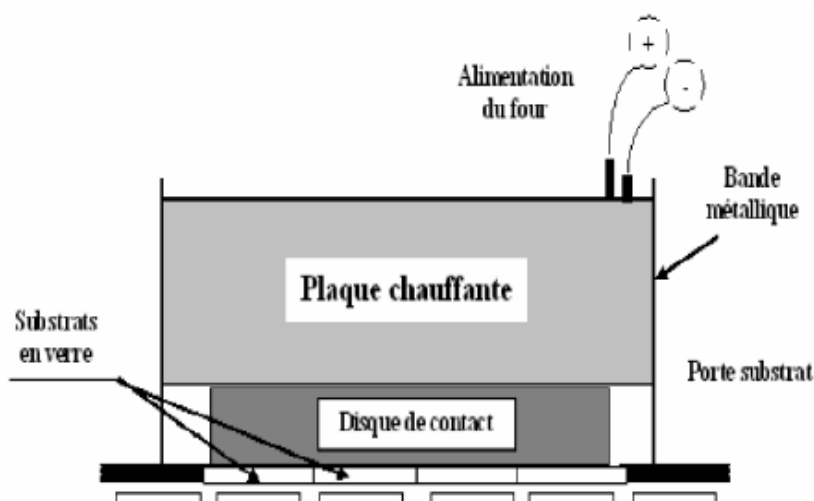
La figure II.16 montre le porte substrat constitué d'une plaque circulaire en acier inoxydable de 10 cm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. Ce dernier peut supporter une dizaine de lames de verre de dimension  $(20 \times 10 \times 1.5)$  mm<sup>3</sup>, placé en face du creuset à une distance variant entre 10 et 15 cm. Le porte substrat peut être soumis à des mouvements de rotation contrôlés selon leur axe principal. Des recherches ont montrés que l'inclinaison des substrats influe énormément sur les propriétés des couches minces obtenues [38-40].



*Figure II.16 : Dispositif de lames de verre sur le porte substrat*

### II.3.4.5. Dispositifs de chauffage des substrats

Il s'agit d'un four alimenté à partir d'une source de tension variable qui est constitué d'un disque chauffant de 100 mm de diamètre reposant sur une bande métallique d'épaisseur 1mm et de même diamètre (Figure II.17). Pour une tension constante, la température du substrat croit en fonction du temps jusqu'à aboutir l'équilibre thermique. Nos échantillons ont été déposés sur des substrats non chauffés.



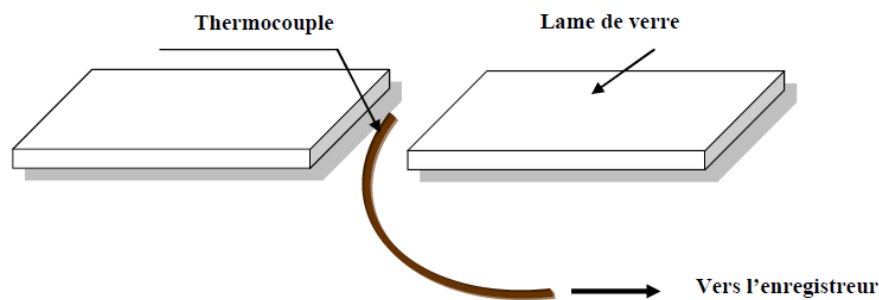
*Figure II.17 : Dispositif de chauffage des substrats*

### II.3.4.6. Paramètres de contrôle des dépôts

La déposition des couches minces sur les substrats de verre est suivie par le contrôle de certains paramètres à savoir: la température des substrats, la pression à l'intérieur de l'enceinte, l'alimentation du four permettant le chauffage des substrats et le courant électrique qui traverse la source d'évaporation.

### II.3.4.6.1. La température

La température du substrat est l'un des paramètres qui joue un rôle prépondérant afin d'obtenir des couches avec une bonne adhérence. Ce paramètre contrôle directement la mobilité des atomes condensés sur la couche en formation, et par conséquent, le taux de croissance de cette dernière, la taille des grains et sa texture. Un substrat refroidi favorise la formation des structures amorphes. La température des substrats  $T_s$  peut être contrôlée à l'aide d'un thermocouple (Chromel-Alumel) inséré entre les substrats, la qualité du contact thermocouple verre est importante, (Figure II.18).



*Figure II.18 : Emplacement du thermocouple entre les substrats.*

### II.3.4.6.2. La pression

Un autre paramètre qui nécessite une bonne maîtrise afin d'éviter la contamination due aux collisions entre les molécules de vapeur lors du transport entre la source et les substrats et les molécules d'oxygène. Dans le cas où le creuset est en tungstène, il réagit à haute température avec l'oxygène sec pour donner un oxyde volatil  $WO_3$ . D'après Langmuir [41], à  $1000^\circ C$ , 0.1% de cet oxygène réagit avec le tungstène, alors qu'à  $1500^\circ C$ , cette proportion est multipliée par 25. En effet la contamination peut être aussi due à la vaporisation du matériau constituant le creuset.

### II.3.4.6.3. Techniques de dégazage et d'évaporation

La poudre de  $CuIn_3Se_5$  finement broyée introduite dans l'évaporateur par charge de 0.15 g s'évapore et se dépose sur les substrats en verre. Au début Le creuset est alimenté par un courant  $I_c$  selon un profil optimisé pour un meilleur dégazage de la poudre. Ce profil

permet ainsi d'assurer une fusion bien uniforme des grains et d'éviter leurs projections au cours de l'évaporation. L'étape de dégazage dure entre 5 et 10 minutes pour un courant  $I_c$  allant de 10 à 40 A, le temps nécessaire pour la stabilité de la pression d'évaporation qui est en général compris entre  $10^{-4}$  à  $10^{-6}$  Torr. Dès la fusion, le courant  $I_c$  est alors augmenté rapidement de 40 à 90 A, afin d'éviter le risque de rupture de quelques liaisons chimiques de notre composé. L'évaporation dure entre 4 à 5 minutes au bout desquels les alimentations du creuset et des lampes sont arrêtées. Finalement le retour à la température ambiante doit se faire lentement et peut durer quelques heures. Ensuite, les échantillons sont retirés du groupe à vide et sont codifiés.

## **Partie 2 : Les techniques de caractérisation des poudres et des couches minces**

Afin de caractériser Les poudres et les couches minces que nous avons synthétisées au cours des différentes études, nous avons utilisé diverses techniques de caractérisation. A travers ce qui suit, nous détaillerons le principe de ces techniques et les modèles théoriques utilisés afin d'exploiter les résultats obtenus.

### **II.1. Caractérisations structurales et morphologiques**

#### **II.1.1 La diffraction des rayons X (XRD)**

##### **II.1.1.1 Introduction et description de l'appareillage**

La découverte des rayons X a été faite par Wilhem Conard Röntgen en 1895. Une des premières applications de ces rayons a été dirigée vers l'étude des cristaux afin de confirmer la justesse du nombre d'Avogadro ainsi pour mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules. Jusqu'à 1912, le physicien Laüe a déterminé la longueur d'onde de rayons X grâce à un réseau cristallin. Il devint alors possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les atomes grâce à ces mêmes rayons. La plupart des scientifiques du début du siècle dont Pasteur utilisèrent ainsi les rayons X pour étudier les corps cristallisés (la première expérience de diffraction par un cristal a été réalisée par Friedrich et Knipping). Les rayons X sont des radiations électromagnétiques ayant des énergies qui varient entre 100 eV et 100 KeV [19]. Seules les courtes longueurs d'onde de quelques angströms sont employées dans les applications de la diffraction de rayons X. Du moment que ces rayons ont une longueur d'onde comparable aux dimensions atomiques, et qu'ils peuvent pénétrer profondément dans la matière par conséquent on peut les utiliser pour fournir des informations sur la structure cristalline ; c'est ce qu'on appelle la caractérisation DRX. La diffraction des rayons X est une

technique simple, facile à mettre en œuvre, non destructive et incontournable dans le domaine de la caractérisation des couches minces. Elle est aussi largement utilisée pour l'étude microstructurale des poudres obtenues par broyage à haute énergie. Ce moyen de caractérisation est souvent utilisé afin de connaître le degré de cristallinité d'un matériau, et pouvoir montrer la direction de croissance cristallographique préférentielle des grains constituant le matériau (plan de cristallisation) ainsi que les différentes phases en présence. Elle permet également de déterminer les contraintes résiduelles et la taille moyenne des grains.

Nos mesures ont été effectuées sur un diffractomètre de type Philips X'pert (Figure II.19), en utilisant la géométrie Bragg-Brentano (Figure II.20). Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}_\alpha$ , ayant une longueur d'onde de  $1.54056 \text{ \AA}$ , avec une tension d'accélération de 30 kV et un courant de 40 mA. Le balayage a été fait pas à pas entre  $10^\circ$  et  $70^\circ$ , lié à un micro-ordinateur pour enregistrer les diffractogrammes. En ce qui concerne l'identification des pics observés sur les spectres de diffraction des échantillons, nous avons utilisé les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards card). Rappelons que l'intensité du pic diffracté est proportionnelle au nombre des plans diffractant. Le diffractomètre est utilisé en mode  $\theta$ - $2\theta$ . Dans ce mode, le détecteur est positionné en permanence de façon à ne recevoir que les faisceaux diffractés par les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon. Les analyses DRX ont été réalisées au Laboratoire des Ressources Minérales, Département de Géologie, Faculté des Sciences de Tunis.



**Figure II.19 : Diffractomètre de type Philips PW 3710 (Laboratoire des Ressources Minérales, Département de Géologie, Faculté des Sciences de Tunis).**

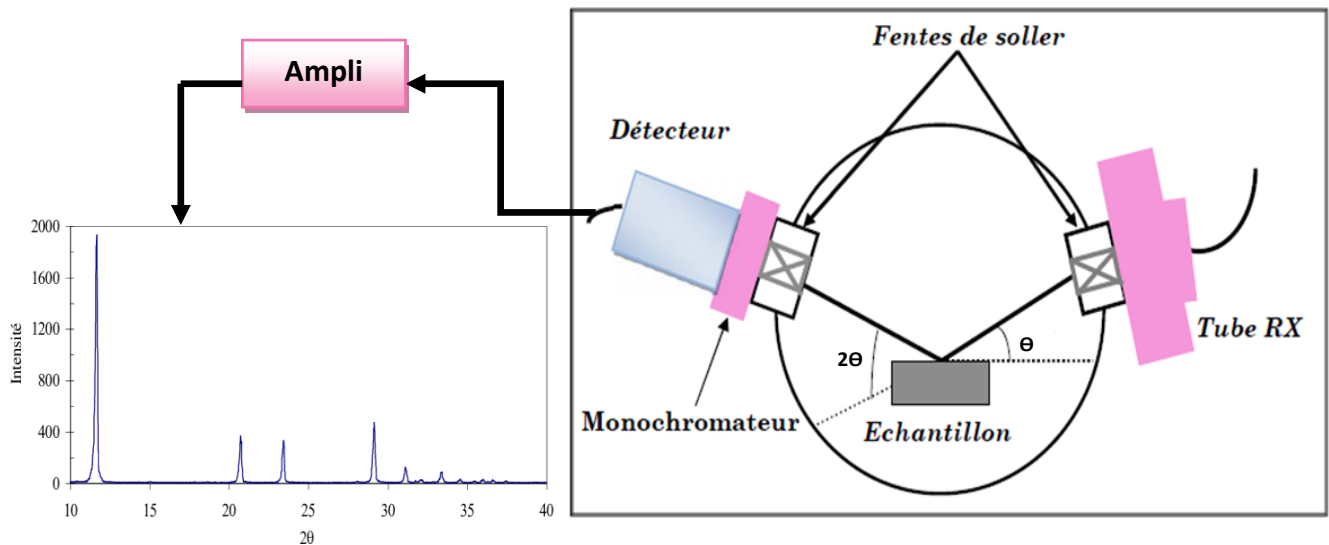


Figure II.20: Schéma typique du dispositif de la diffraction des rayons X (Bragg Brentano)

### II.1.1.2. Principe de la diffraction des rayons X

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique d'un motif atomique dans l'espace. Cette répartition ordonnée est constituée par des plans parallèles et équidistants nommés plans réticulaires (h k l) (Figure II.21). Les distances interréticulaires dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont caractéristiques du cristal ainsi on peut les calculer à partir de l'analyse du diffractogramme obtenu lors de la diffusion des rayons X. En effet l'interaction des rayons X avec la matière entraîne une diffusion cohérente qui est caractérisée par le fait que [42,43]:

- Les RX incidents collisionnent avec les électrons des atomes du cristal causant ainsi des diffusions élastiques ou inélastiques.
- Au cours d'une collision élastique aucune énergie n'est perdue et par conséquent la longueur d'onde des RX diffusés est la même que celle des RX incidents donc il s'agit seulement d'un transfert de la quantité de mouvement.

Les ondes diffractées à partir de différents plans d'atomes s'interfèrent entre elles et donnent un diagramme de diffraction. Les atomes qui sont arrangés de manière périodique donnent des figures de diffraction avec des maxima d'interférence fins dits pic de diffraction. Les pics de diffraction sont liés aux dimensions de la maille élémentaire. La condition pour qu'un pic de diffraction apparaît est donné par la loi de Bragg [44]:

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

Avec :

- $n$  : L'ordre d'interférence (dans ce cas,  $n$  est égal à 1)
- $\lambda$  : La longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ )
- $\theta$  : L'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon
- $d_{hkl}$  : La distance entre deux plans réticulaires de la famille  $hkl$

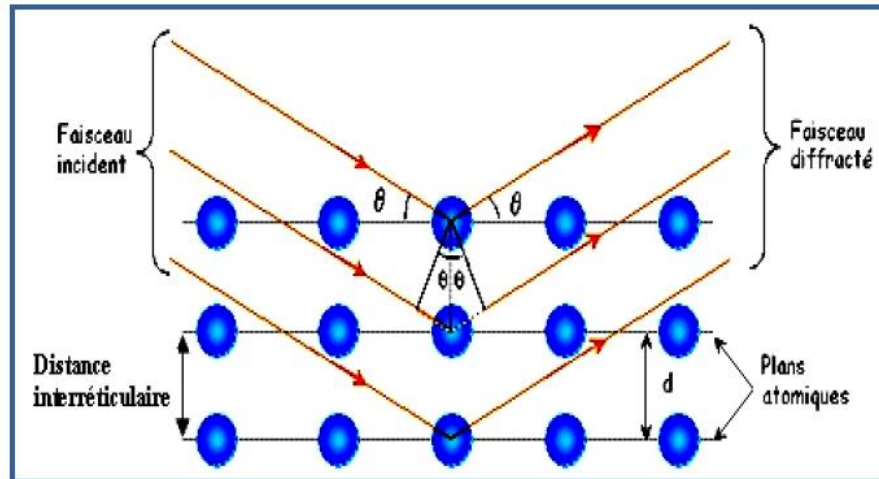


Figure II.21 : Principe de la diffraction des rayons X

### II.1.1.3. Exploitation des spectres DRX

La diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  est une méthode qui permet de donner de précieuses informations :

- L'indexation des plans ( $h k l$ ) qui donne la direction selon laquelle les atomes sont orientés.
- L'identification de la composition des couches simples et la stœchiométrie des couches composées.
- La microstructure des couches formées (polycristalline, monocristalline, amorphe).
- Déduction des paramètres de la maille dans laquelle cristallise la couche obtenue.
- La structure cristallographique.
- La détermination de contraintes résiduelles.
- La détermination de la taille des grains 'D' des couches formées

Nous allons utiliser les spectres DRX des échantillons pour calculer :

#### a. La distance interréticulaire $d_{hkl}$

Les spectres enregistrés sont dépouillés à l'aide des fiches JCPDS. A partir des diffractogrammes expérimentaux des échantillons élaborés  $I(2\theta)$  on a indexé les pics de diffraction comme suit :



- Réparer les angles  $2\theta_{\text{exp}}$  des pics diffractés
- Comparer les angles  $2\theta_{\text{exp}}$  avec les  $2\theta$  JCPDS
- Identifier les orientations dominantes (h k l) des plans atomiques en comparant la position des raies expérimentales avec celles des fiches (JCPDS) (supposant que le matériau identifié cristallise dans la structure de prédilection)

Alors, la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  peut être calculée à partir de la formule de Bragg (équation II.2) :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (\text{II.3})$$

### *b. Les paramètres de maille*

A chaque pic correspond un angle de diffraction, donc une distance inter-plans  $d$  dans l'espace réciproque. Pour la structure de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  qui est tétragonale, i.e,  $\alpha=\beta=\gamma=\frac{\pi}{2}$  et  $a=b\neq c$ , la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  est donnée par la formule suivante [45] :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II.4})$$

Concernant le matériau  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$  sa structure est orthorhombique ( $a\neq b\neq c$  et  $\alpha=\beta=\gamma=\frac{\pi}{2}$ ), la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  a comme expression :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II.5})$$

### *c. la taille des cristallites*

L'effet de la taille des cristallites apparaît sous forme d'élargissement de la raie de diffraction sur le spectre DRX, cet élargissement est inversement proportionnel à 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 (Figure II.22) [44,46] :

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{II.6})$$

Où :  $D$  est la taille des grains,  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et  $\theta$  est la position du pic de diffraction considéré. Les distances sont exprimées en [Å] et les angles en radian.

Kaoble [47] a montré que le calcul donne une valeur précise seul pour les microcristaux de taille comprise entre 25 et 500 nm et même moins. En dehors de cet intervalle, nous n'obtenons que des mesures relatives.

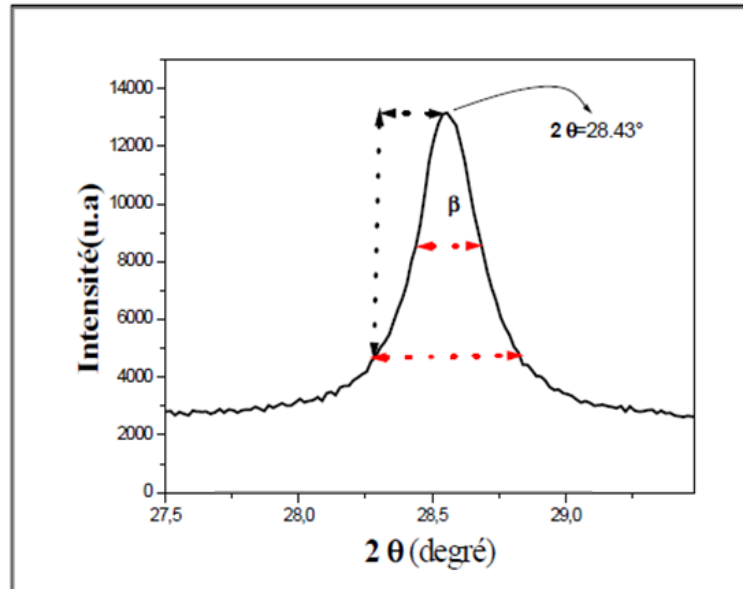


Figure II.22 : Largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction de RX

## d. Les contraintes

Les mesures des largeurs à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction ainsi que les données intermédiaires, permettant la détermination de la densité de dislocation " $\delta$ " et les contraintes " $\varepsilon$ ".

La densité de dislocation a été évaluée par la formule de Williamson et Smallman [48] :

$$\delta = 1/D^2 \quad (\text{II.7})$$

Tandis que la contrainte a été estimée par la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (\text{II.8})$$

### II.1.1.4. Affinement des spectres DRX

La méthode de Reitveld est une méthode d'analyse en diffractomètre de rayons X sur poudre. Elle fût développée en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo Reitveld. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Les spectres des DRX obtenus ont été fités par le programme Maud [49], qui est basé sur la méthode de Rietveld [50] combinée à l'analyse de Fourier. Tous les paramètres sont affinés par un processus itératif de

minimisation des moindres carrés. Le choix du fit le plus satisfaisant est obtenu sur la base d'erreur résiduelle pondérée ( $R_w$ ) défini comme suit:

$$R_w = \sqrt{\left[ \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - y_{ic})^2}{\sum_{i=1}^N y_i (2\theta_i)} \right]} \quad (\text{II.9})$$

Où  $y_i$  et  $y_{ic}$  sont respectivement l'intensité expérimentale et calculée. La Qualité du fit (GOF) est établie en comparant  $R_w$  avec l'erreur attendue  $R_{exp}$ .

$$GOF = \frac{R_w}{R_{exp}} \quad (\text{II.10})$$

Où :

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N-P)}{\sum_{i=1}^N y_i}} \quad (\text{II.11})$$

$N$  et  $P$  sont respectivement le nombre de points expérimentaux et le nombre du fit d'ajustement. Tous les paramètres sont raffinés avec une méthode itérative des moindres carrés minimisation des paramètres résiduels. Le fit est meilleur si le (GOF) est proche de 1[51].

### **II.1.2. La microscopie à force atomique (AFM)**

Dans le but de déterminer la morphologie de la surface de certains échantillons à l'échelle atomique, nous avons également réalisé des études par microscopie AFM (Figure II.23). Cette technique d'analyse consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une pointe très fine, placée à une distance très proche, quelques micromètres de hauteur, ou au contact, de la surface de l'échantillon afin qu'elle soit sensible aux forces d'interaction. Par l'intermédiaire d'un tube piézo-électrique, la pointe peut être déplacée dans les trois dimensions de l'espace  $X$ ,  $Y$ , et  $Z$  (dans certains modèles, le déplacement dans le plan  $XY$  se fait par l'échantillon et non pas par la pointe) ce qui permettra d'établir une boucle d'asservissement afin de maintenir la force d'interaction pointe/échantillon constante. Ces déplacements sont ainsi enregistrés et transmis au système informatique pour permettre une analyse et une représentation à trois dimensions de la surface analysée. La Figure II.24 montre le schéma de principe de la microscopie AFM.

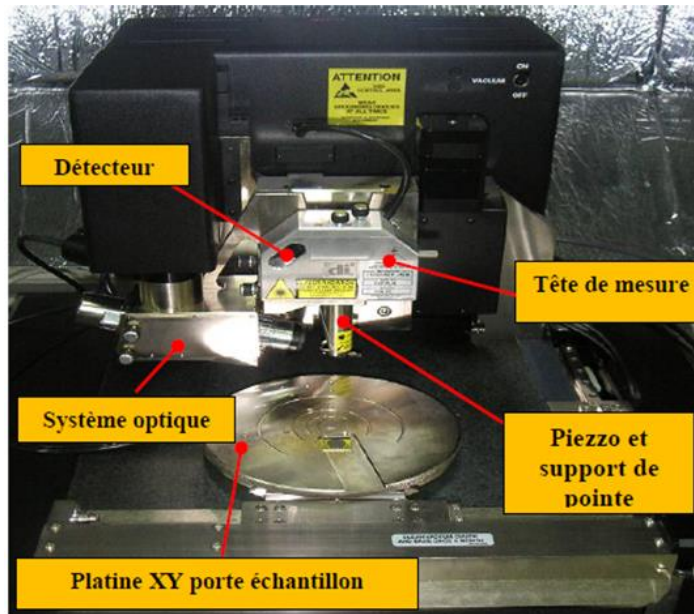


Figure II.23 : Photographie de l'AFM qui se trouve au centre des ressources technologiques de la technopole de Bordj Cedria

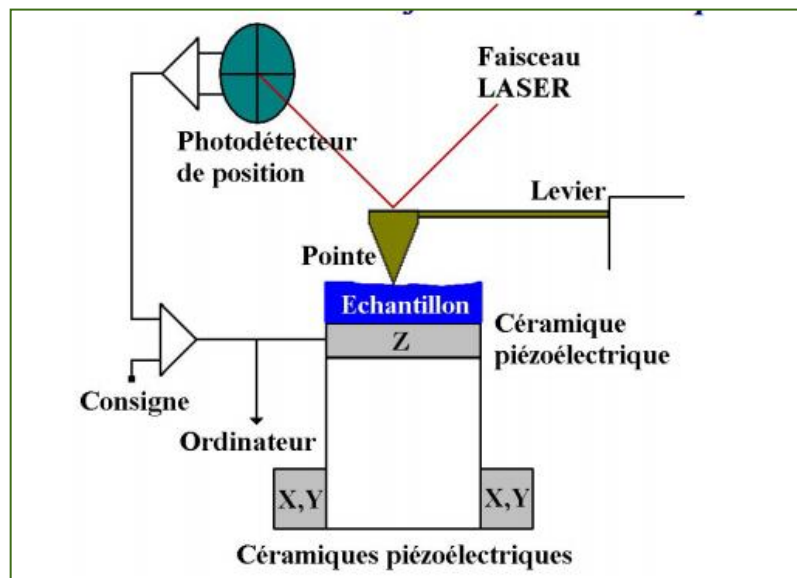


Figure II.24 : Schéma de principe du fonctionnement de la microscopie AFM

Les microscopes à force atomique peuvent être utilisés selon différents modes (Figure II.25) :

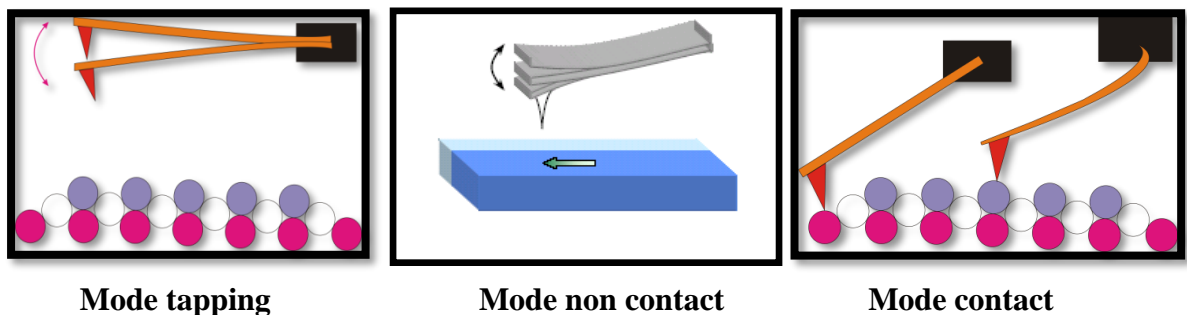
- **Mode contact:** Dans le mode contact, le levier muni de la pointe détectrice s'appuie sur l'échantillon en analyse. Une force répulsive entre la surface et la pointe se crée car il y a répulsion des électrons de l'échantillon et de la pointe. Dans ce cas, l'interaction faible entre l'échantillon et la pointe est maintenue constante en faisant varier la hauteur de l'échantillon dans l'appareil. Cette variation donne la hauteur de la surface à l'endroit étudié.

- **Mode contact intermittent ou tapping**

Dans ce mode, le levier est mis en oscillation à une fréquence donnée d'une centaine de kilohertz (kHz) et a une amplitude fixe. Dans ce cas, l'échantillon exerce une force d'attraction (type van der Waals) de courte portée sur le levier et la pointe. L'amplitude de l'oscillation change. Elle est maintenue constante par déplacement de la hauteur  $z$  de l'échantillon.

- **Mode non-contact**

Ce mode est analogue au mode contact, mais en **fixant la distance pointe-échantillon** de 50 à 150 Å. Dans ce cas, on utilise les forces attractives exercées par l'échantillon sur l'ensemble levier-pointe.

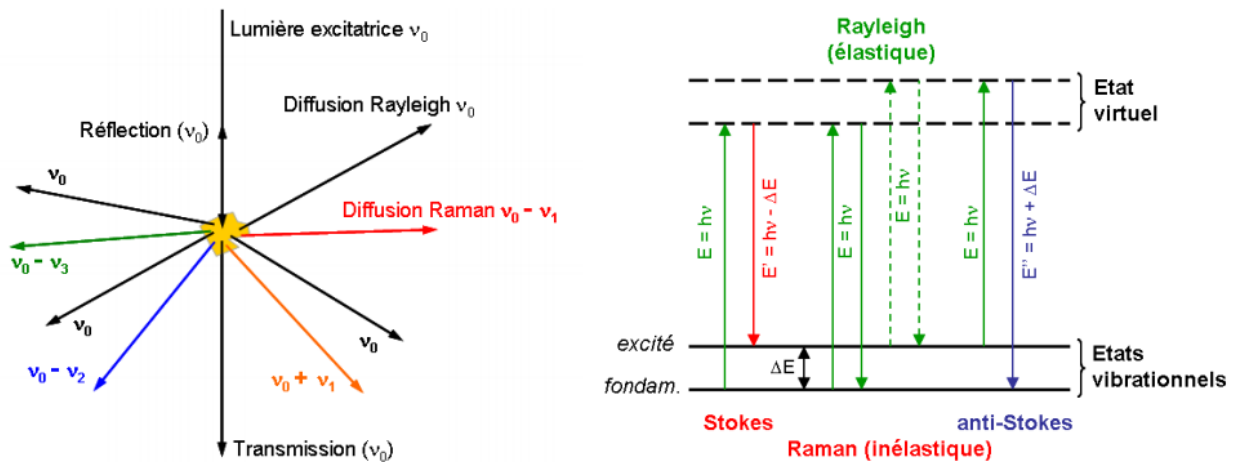


*Figure II.25 : Illustration des différents modes de fonctionnement d'un microscope à force atomique.*

### II.1.3. La spectroscopie Raman

L'effet Raman est un phénomène de diffusion inélastique de la lumière prédit en 1923 par Skemal et observé par Raman en 1928. Il met en évidence les vibrations et les rotations moléculaires par l'excitation du matériau. La spectroscopie Raman est une technique optique non destructive de caractérisation des matériaux ; elle est complémentaire à la diffraction des rayons X. Elle est utilisée pour l'identification des phases des systèmes amorphe et cristallin ainsi que la détermination de la structure moléculaire. Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple. Il consiste à irradier l'échantillon avec une puissante source de rayonnement visible ou infrarouge monochromatique par conséquent le matériau excité réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion de Rayleigh diffusée élastiquement sans changement d'énergie ( $E=h\nu$ ). Le second correspond à des photons en nombre très limité (approximativement un photon sur un million, soit 0.0001 %) pouvant interagir avec la matière (diffusion inélastique) [52]. Dans ce processus, l'échantillon absorbe ou cède une quantité d'énergie  $\Delta E$  aux photons incidents,

respectivement produisant des radiations Stokes ( $E < h\nu_0$ ) ou anti-Stokes ( $E > h\nu_0$ ) [53]. Cette variation d'énergie observée sur le photon; est nommée effet Raman (Figure II.26).



**Figure II.26 : illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman [54]**

Un spectre Raman présente l'intensité en fonction du déplacement Raman. Dans le cas, de couches nanostructurées (cristaux de moins de 100 nm) ou amorphes, un élargissement asymétrique des pics et un décalage par rapport au pic cristallin sont observés. Des contraintes internes peuvent également provoquer des déplacements d'environ  $1 \text{ cm}^{-1}$  [55].

### II.1.4. Spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X est une technique d'analyse de surface qui permet de déterminer la composition chimique du matériau étudié. Elle fournit également des informations sur l'état d'oxydation de certains éléments ainsi que sur l'état électronique de la surface d'un échantillon.

Au cours d'une analyse XPS, des photons ( $\text{Al K}_\alpha$  ou  $\text{Mg K}_\alpha$ ) sont envoyés sur l'échantillon à analyser (Figure II.27). L'interaction entre les photons et les atomes de la cible entraîne l'éjection d'électrons de cœur ou de valence, caractéristiques respectivement des atomes et du solide. Si l'énergie fournie par les photons est suffisante, les électrons quittent la surface et sont collectés par un analyseur qui en mesure l'énergie cinétique  $E_c$ . Les électrons sont classés et comptés en fonction de leur énergie de liaison  $E_l$  ou de leur énergie cinétique  $E_c$ . Le bilan énergétique liant ces deux énergies est le suivant :

$$h\nu = E_l + E_c + \varphi \quad \text{II.12}$$

avec :  $h\nu$  : énergie du photon incident,  $\varphi$  : fonction d'extraction du spectromètre,  $E_l$  : énergie de liaison de l'électron avec le noyau,  $E_c$  : énergie cinétique dans le vide de l'électron éjecté.

L'énergie de liaison d'un électron est caractéristique de l'atome d'où il provient et de son environnement chimique. Des processus de désexcitation peuvent également se produire amenant à l'émission d'électrons Auger. Les spectres obtenus en classant et comptant les électrons en fonction de l'énergie de liaison donnent des informations chimiques quantitatives et qualitatives de la surface de l'échantillon sur une profondeur de 10 à 15 nm. Cette technique détecte et identifie tous les éléments du matériau analysé, excepté l'hydrogène et l'hélium. Lors d'une analyse XPS, des électrons sont éjectés de l'échantillon entraînant, dans les matériaux isolants ou semi-conducteurs, l'apparition d'un potentiel positif. Cet effet de charge ralentit les électrons et modifie leur énergie cinétique. Au niveau du spectre, il se traduit par un décalage en énergie d'une même quantité de tous les pics. Pour corriger ce phénomène, il faut choisir une énergie de référence qui va permettre d'effectuer un décalage de tous les pics vers une gamme d'énergie cinétique (ou de liaison) plus appropriée. Le carbone de contamination (pic C 1s à une énergie de liaison de 285 eV) est un élément régulièrement utilisé pour ces corrections.

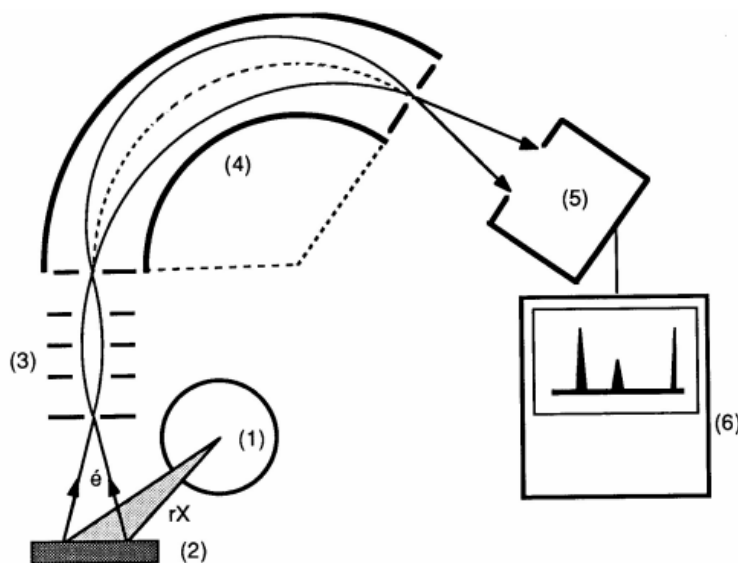


Figure II.27 : Principe d'un ensemble de spectrométrie de photoélectrons

- (1) Tube à rayons X avec monochromateur (cristaux de Bragg)
- (2) Echantillon
- (3) Système de focalisation électronique
- (4) Analyseur d'énergie
- (5) Détecteur à électrons
- (6) Système d'acquisition et de traitement des données de mesures.

### II.2. Caractérisation optique

L'aspect le plus important d'une caractérisation de couche mince est l'étude de ses propriétés optiques. On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

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

Les méthodes de caractérisation optique sont des moyens d'analyse très précise et souvent non destructive. Leur principe est basé sur l'interaction entre le rayonnement électromagnétique utilisé et la matière à analyser. Parmi ces méthodes, on peu citer : les spectrophotométries d'absorption dans le visible, dans l'ultraviolet et dans l'infrarouge. En analyse spectroscopique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique. Ces méthodes d'analyses sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructrices vis-à-vis de l'échantillon.

Dans ce qui suit nous allons décrire les méthodes et les modèles utilisés pour déterminer les différentes propriétés et constantes optiques de nos couches minces. Les propriétés optiques de nos couches minces ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur UV-Vis de type Shimadzu UV 3100S (Figure II.28) à doubles faisceaux qui permet de soustraire l'influence du substrat (dans notre cas le substrat est en verre), d'acquérir le spectre de transmittance  $T(\lambda)$  de la couche étudiée dont la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde  $\lambda = 300$  à  $1800$  nm, et de mesurer la réflexion  $R(\lambda)$  en y variant légèrement sa configuration (il faut modifier le banc de mesure systématiquement).

Ces mesures ont été effectuées en incidence normale et à température ambiante. Par ailleurs, grâce à la méthode des franges d'interférences, nous pouvons déterminer plusieurs paramètres à savoir : l'épaisseur, la largeur de la bande interdite, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction des différentes couches minces. En exploitant le spectre de transmission d'autres constantes optiques peuvent être estimés en utilisant les modèles de Swanepoel [56], Wemple-Didomenico [57] et Spitzer-Fan [58].





**Figure II.28 : Spectrophotomètre Shimadzu UV 3100S (Laboratoire de Photovoltaïque & Matériaux Semiconducteurs, ENIT, Tunisie).**

### II.2.1. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Vis

Un spectrophotomètre est un appareil qui peut mesurer le taux de réflexion, de transmission et d'absorbance d'un échantillon dans un large domaine de longueur d'onde (120 nm (UV) à 3200 nm (IR)). Cet appareil est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et référence et le système de mesure. La Figure II.29 montre le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Vis. Dans un spectromètre à double faisceau, la lumière est séparée en deux faisceaux avant d'atteindre l'échantillon. L'un des faisceaux est utilisé comme référence (le verre : parce qu'il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral), l'autre passe par l'échantillon (le verre + la couche mince). Sous incidence normale le détecteur alterne entre la mesure du faisceau qui traverse l'échantillon et celui traversant le blanc ainsi il annule automatiquement la transmission due au substrat. Avant utilisation, le spectrophotomètre doit être étalonné selon le type des substrats utilisés. Plusieurs lampes spectrales émettant dans l'UV (lampe en deutérium), le visible et le proche IR (lampe à arc) sont placées successivement à l'entrée du monochromateur à double faisceau qui compare instantanément l'intensité des deux faisceaux lumineux.

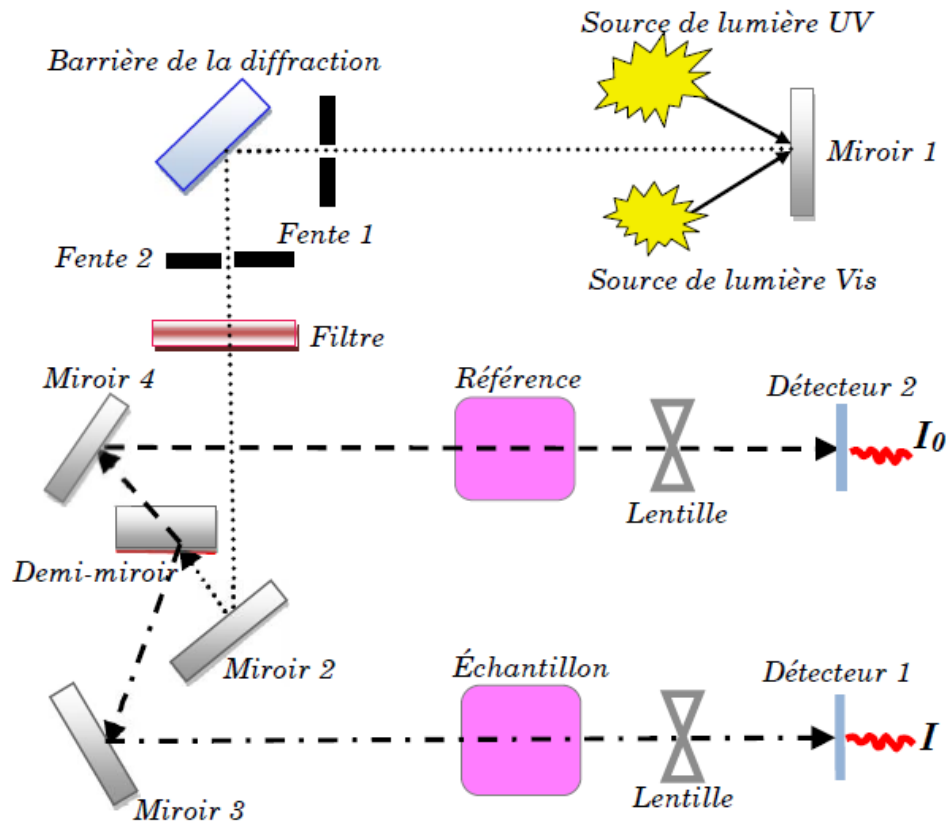
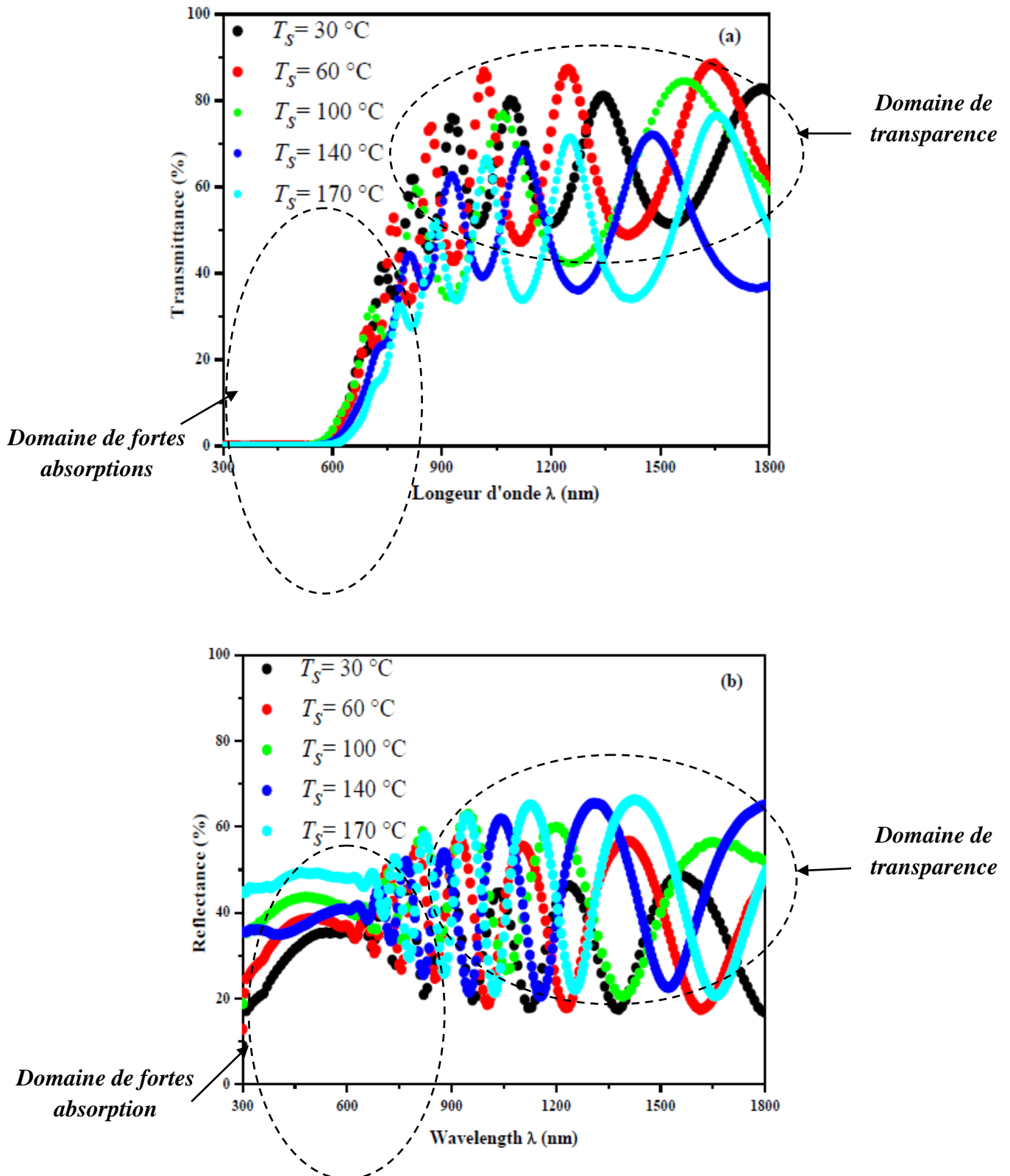


Figure II.29 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

## II.2.2. Spectres de transmission et de réflexion

Généralement les spectres de  $T(\lambda)$  et  $R(\lambda)$  présentent deux régions distinctes selon la longueur d'onde  $\lambda$ , exemple (Figure II.30) :

- Le domaine spectral des faibles absorptions (domaine de transparence) qui présente des franges d'interférences. dont l'exploitation nous permet de déterminer, l'indice de réfraction de la couche  $n$  et son épaisseur.
- Le domaine des fortes absorptions où on observe un amortissement progressif des franges d'interférences et une forte décroissance de la transmission optique. Cette région nous permettra de déterminer le coefficient d'absorption ainsi le gap optique  $E_g$  de nos couches.



**Figure II.30:** Les spectres de transmission et de réflexion des couches minces SnSb<sub>4</sub>S<sub>7</sub> déposées à différentes températures du substrat [59].

## II.2.2.1. Epaisseurs des couches minces

Comme cité auparavant, on peut mesurer l'épaisseur d'un échantillon par la spectroscopie de transmission dans l'intervalle UV- Vis moyennant l'utilisation de la méthode des franges d'interférences. Soit  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  les longueurs d'ondes des deux maxima consécutifs, et  $T_{max1}$  et  $T_{max2}$ , Les transmissions respectives,  $T_{min}$  la transmission du minima qui se trouve entre les deux  $T_{max}$  (Figure II.31) donne L'épaisseur de la couche en appliquant la relation [56].

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_2 \lambda_1 - n_1 \lambda_2)} \quad (\text{II.13})$$

Avec  $n_1$  et  $n_2$  comme indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$

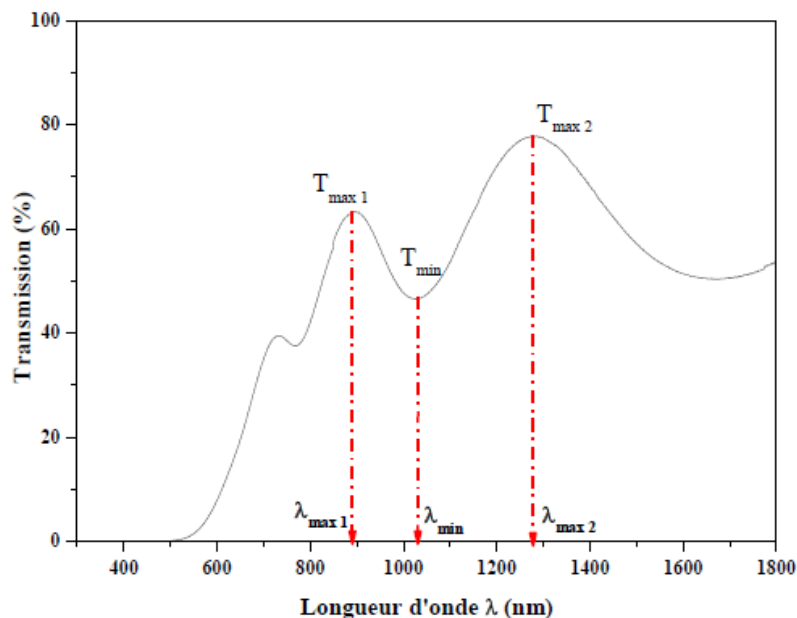


Figure II. 31 : Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur.

## II.2.2.2. Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption optique  $\alpha$  de nos couches minces est déterminé à partir des spectres de transmission  $T(\lambda)$  et de réflexions optiques  $R(\lambda)$  dans le domaine spectral de forte absorption, en appliquant la relation :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{1-R^2}{T} \right) \text{ cm}^{-1} \quad (\text{II.14})$$

T est la transmission en fonction de la longueur d'onde, R est la réflectivité en fonction de la longueur d'onde et d l'épaisseur de la couche.

### II.2.2.3. Energie de la bande interdite

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. A partir des courbes représentant la dépendance du coefficient d'absorption des couches minces en fonction de l'énergie incidente on peut estimer la largeur de la bande interdite en appliquant le modèle de Tauc. Dans le domaine de forte absorption ( $\alpha > 10^4 \text{cm}^{-1}$ ), la relation reliant le coefficient d'absorption à l'énergie des photons  $h\nu$  est donné par [60-61] :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g^{\text{opt}})^q \quad (\text{II.15})$$

Où  $E_g^{\text{opt}}$  représente le gap optique.

La constante  $q$  est égale à :

- 1/2 Pour les transitions directes permises.
- 3/2 Pour les transitions directes interdites.
- 2 Pour les transitions indirectes permises.
- 3 Pour les transitions indirectes interdites.

Le gap correspond alors à l'abscisse du point d'intersection entre l'axe des abscisses et la tangente à la partie de la courbe correspondant à la région d'absorption maximale [62].

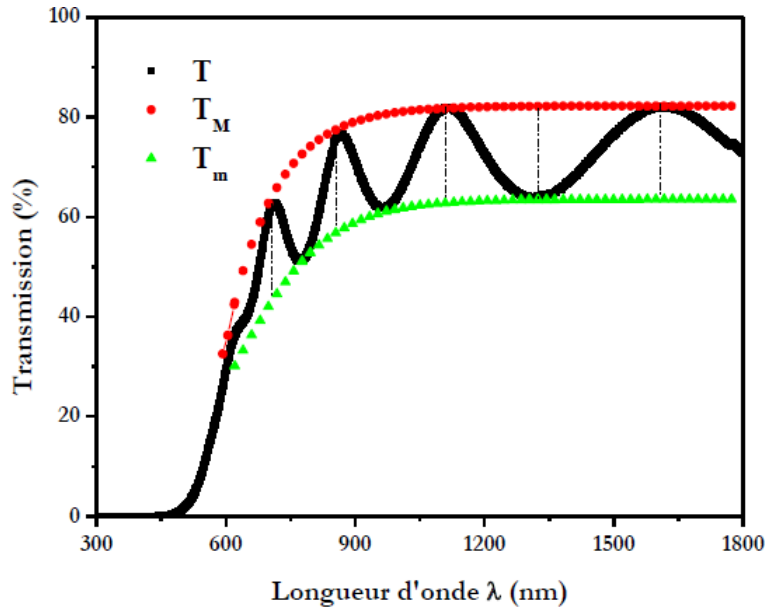
### II.2.3. Modèle de Swanepoel, Wemple-DiDomineco et Spitzer-Fan

Lorsque le spectre de transmission obtenu présente des ondulations dans le domaine de la lumière visible-proche IR qui sont en réalité des franges d'interférences dues aux réflexions multiples à l'intérieur de la couche. L'indice de réfraction peut être déterminé par la méthode des enveloppes (Figure II.32) dite aussi méthode de Swanepoel [56]. Cette méthode nécessite la détermination des courbes  $T_M(\lambda)$  et  $T_m(\lambda)$ , courbes enveloppes passant respectivement par les maxima et les minima des franges d'interférences dans le domaine de faible absorption. L'indice de réfraction  $n$  en fonction de la longueur d'onde s'écrit alors :

$$n(\lambda) = \sqrt{N(\lambda) + \sqrt{N(\lambda)^2 - n_s^2}} \quad (\text{II.16})$$

où

$$N(\lambda) = 2n_s \left( \frac{T_M(\lambda) - T_m(\lambda)}{T_M(\lambda) \cdot T_m(\lambda)} \right) + \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (\text{II.17})$$



**Figure II.32 : Exemple de la méthode des enveloppes.**

La dispersion de l'indice de réfraction des couches minces a été analysée suivant le modèle à un oscillateur introduit par Wemple-Didomenico [57]. L'indice de réfraction, pour une énergie inférieure au gap fondamental, est exprimé par la relation :

$$(n^2 - 1) = \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - (hv)^2} \quad (\text{II.18})$$

Avec  $hv$  énergie du photon,  $E_0$  et  $E_d$  sont les paramètres énergétiques de dispersion.  $E_0$ , appelée énergie de l'oscillateur, mesure une énergie moyenne de transition interbande.  $E_d$ , appelée énergie de dispersion, est reliée à la densité des électrons de valence intervenant dans les transitions correspondant à  $E_0$ . La représentation graphique de  $(n^2 - 1)^{-1}$  en fonction de  $(hv)^2$  nous permet de déterminer les valeurs de  $E_0$  et  $E_d$ .

En absence de toute contribution des porteurs libres, la constante diélectrique de haute fréquence  $\epsilon_\infty$  est obtenue par le modèle de Wemple-Didomenico en faisant tendre  $hv$  vers zéro ce qui donne :

$$n^2(0) = 1 + \frac{E_d}{E_0} \quad (\text{II.19})$$

$$\epsilon_\infty = 1 + \frac{E_d}{E_0} \quad (\text{II.20})$$

Pour des analyses supplémentaires des données optiques, le modèle de Spitzer-Fan [58] a été aussi utilisé pour déterminer la permittivité  $\epsilon_\infty$ , la susceptibilité électrique  $\chi_e$  et la concentration des porteurs par unité de masse effective de l'électron  $N/m^*$  :

$$\epsilon_r = n^2 - k^2 = \epsilon_\infty - \left[ \frac{e^2}{\pi c^2} \right] \left( \frac{N}{m^*} \right) \lambda^2 \quad (\text{II.21})$$

$$\left[ \frac{e^2}{\pi c^2} \right] \left( \frac{N}{m^*} \right) \lambda^2 = -4\pi\chi_e \quad (\text{II.22})$$

$\epsilon_\infty$  est la constante diélectrique à haute fréquence en absence de toute contribution des porteurs libres,  $\chi_e$  est la susceptibilité électrique,  $N/m^*$  la concentration des porteurs par unité de masse effective de l'électron,  $e$  étant la charge électrique et  $c$  la vitesse de la lumière.

### **Conclusion**

Ce chapitre relatif aux rappels bibliographiques est scindé en deux parties distinctes. La première partie est réservée à l'exposition de différentes techniques d'élaboration des poudres ainsi qu'aux couches minces en mettant l'accent particulièrement sur les paramètres impliquant chacune des techniques. Alors que la deuxième partie porte sur la présentation des outils de caractérisation, que nous avons utilisé lors de ce travail de recherche.

# Chapitre III



---

## *Résultats expérimentaux et interprétations*

---



**III.1.Introduction**

Ce chapitre est consacré aux résultats expérimentaux relatifs à la synthèse, l'élaboration et la caractérisation du matériau  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  sous sa forme de poudre et en couches minces ainsi qu'aux conditions expérimentales d'élaboration. Dans une première partie nous présentons les résultats d'analyse de la poudre réalisée par la technique de broyage mécanique. L'identification des matériaux nécessite des moyens de caractérisation diverses selon le type d'échantillons étudiés (taille, forme, type, domaine,...). Les outils utilisés afin de confirmer l'obtention de la poudre du matériau  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  sont : la spectrométrie photoélectronique X (XPS) et la diffraction de rayons X (DRX) en utilisant le programme MAUD qui est basé sur la méthode de Reitveld pour l'affinement des profils des pics de diffraction. Dans la deuxième partie, nous avons étudié l'effet du recuit (sous air et sous vide) sur les propriétés structurales morphologiques et optiques des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  élaborées par la technique d'évaporation thermique sous vide.

L'objectif général de ce chapitre est l'obtention des couches minces adéquates pour les applications photovoltaïques. Pour dans le même but nous présentons également dans une troisième partie une interprétation de certains résultats obtenus sur le matériau  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$  sous forme de poudre et en couches minces.

**Partie 1 : Synthèse et caractérisation de la poudre du  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$** **III .2. Synthèse de la poudre  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  :**

L'élaboration de la poudre nanostructurée a été réalisée dans un broyeur planétaire de type (Fritsch p-6), qui se trouve au sein de notre laboratoire, constitué d'un disque et une jarre qui tourne dans des sens opposés (Figure III.1). Comme les directions de rotation du disque et des jarres sont opposées, les forces centrifuges sont alternées et synchronisées et l'impact est intensifié suite aux chocs billes-billes. L'avantage de ce type de broyeur est lié à la forte énergie d'impact ainsi sa grande fréquence d'impact qui peut entraîner une élévation de la température durant le processus de broyage ainsi l'obtention du produit final désiré en un court temps.

Le mélange de poudre de composition nominale  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  a été obtenu à partir de poudres élémentaires Cu, In et Se (pureté 99.99%). Les principales propriétés de ces trois composantes sont regroupées dans le tableau III.1.

Paramètre	Cu	In	Se
Masse atomique (g/mol)	63.546	114.818	78.96
Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>
Densité à 300 K (g/cm <sup>3</sup> )	8.96	7.31	4.79
Température de fusion (C°)	1083.4	156.61	217
Température d'ébullition (C°)	2595	2080	685
Conductivité électrique (10 <sup>6</sup> /cmΩ)	0.596	0.116	10 <sup>-12</sup>
Conductivité thermique (W/cmK)	4.01	0.816	0.0204
Potentiel d'ionisation (1 <sup>er</sup> ) (eV)	7.726	5.786	9.752
Electronégativité	1.9	1.78	2.4
Rayon atomique (pm)	127.8	155-162.2	116

Tableau III.1 : Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments Cu, In, Se

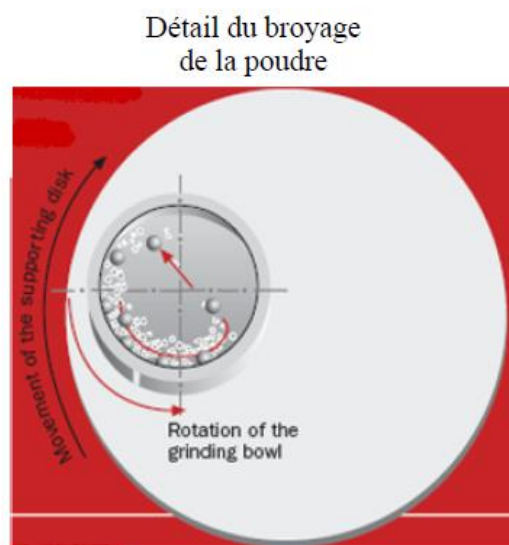


Figure III.1 : le mode de fonctionnement du broyeur planétaire

Le travail consiste à obtenir un composé équimolaire stœchiométrique. Tout d'abord on a commencé par la pesée des différents éléments pour obtenir la stœchiométrie voulue (la pesée a été effectuée par une balance électronique de marque (OHAUS, Allemagne) de précision 0.0001g (Figure III.2)).



*Figure III.2 : Balance électronique*

Ensuite le mélange stœchiométrique de 2g de précurseurs est placé dans une jarre en acier inoxydable de 60 ml. Cinq billes en acier chromé d'un diamètre de 12 mm sont également placées dans la jarre. Afin d'éviter l'oxydation les jarres sont scellées sous atmosphère d'argon. Le rapport masse de la poudre / masse des billes est de 1/15. Le temps de broyage a été d'une demi-heure (30 min) avec une vitesse de rotation des jarres de l'ordre de 300 tours/min. Avant le broyage, la jarre et les billes sont nettoyées au détergent, dégraissées à l'acétone, puis séchées.

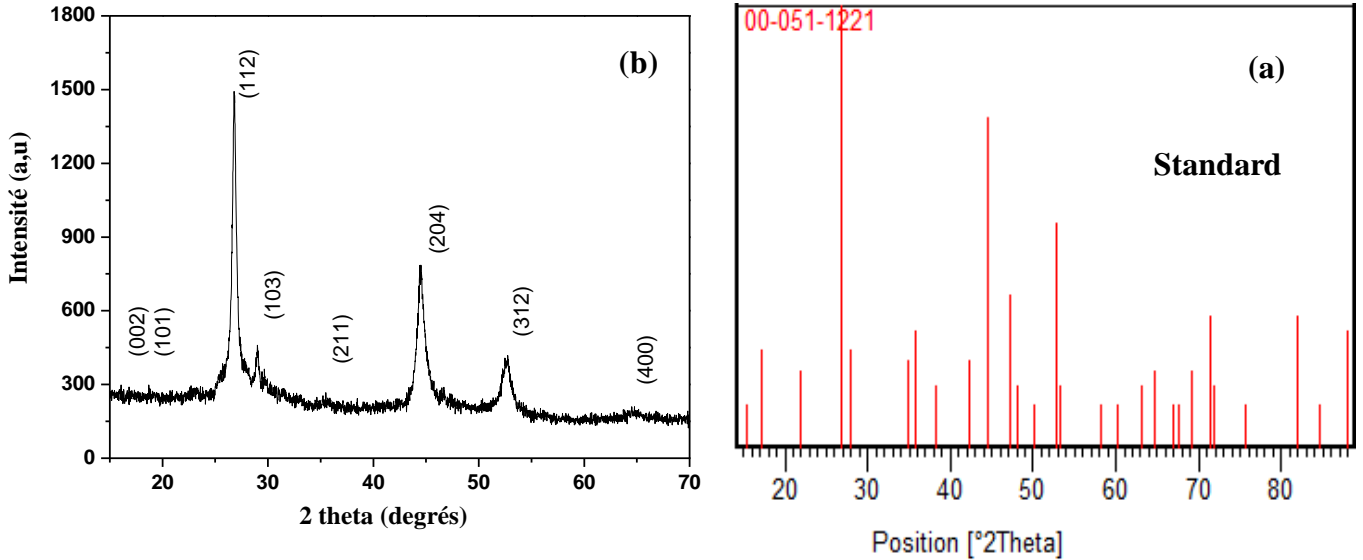
### **III.3. Caractérisation de la poudre broyée**

Pour une meilleure caractérisation globale des échantillons nous avons utilisé les techniques permettant d'étudier la structure des poudres et leur composition chimique.

#### **III.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X**

Pour caractériser la structure de la poudre issue du processus de broyage mécanique, nous avons utilisé la diffraction des rayons X. Cette technique nous informe sur la nature et la cristallinité des phases présentes dans l'échantillon. La Figure III.3 montre le diffractogramme de diffraction des rayons X de la poudre  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . Le diffractogramme de la poudre  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  présente plusieurs pics avec différents intensités. Les pics du spectre XRD indiquent que la poudre obtenue est de nature polycristalline. L'identification des pics de diffraction X de la poudre  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  broyée pendant 30 min montre que seule la phase  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  est présente et que l'orientation est privilégiée selon le plan réticulaire (112). Les pics présents indiquent que la phase  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  présente une symétrie tétragonale avec le groupe d'espace P42c. A noter ici que toutes les couches absorbantes utilisées dans la fabrication des cellules solaires doivent présenter toutes les raies caractéristiques de la chalcopyrite, telles que (101), (103), (211) et (105)/(213), puisque ces raies sont fondamentales pour obtenir des cellules photovoltaïques à

rendement élevé. La présence de l'un de ces pics dans le diagramme de diffraction peut confirmer la structure chalcopryrite.



**Figure III.3 : Diffractogramme de la diffraction des rayons X de la poudre du matériau  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  théorique [3] (a) et synthétisée (b) ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$ ).**

A partir du spectre des rayons X, nous avons calculé les paramètres de mailles en utilisant la relation de la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  de la structure tétragonale.

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

Où  $d$  est la distance entre les plans réticulaires ( $\text{\AA}$ ),  $h$ ,  $k$  et  $l$  sont les indices de Miller des plans, et  $a$  et  $c$  sont les paramètres de maille ( $\text{\AA}$ ). Leurs valeurs sont respectivement  $5.732 \text{ \AA}$  et  $11.575 \text{ \AA}$  et sont très proches des valeurs standards rapportées [2]. La structure chalcopryrite peut être identifiée grâce à une légère distorsion de la maille tétragonale (ratio des paramètres de maille  $\delta = c/2a \approx 1.004$ ) [3]. Dans notre cas sa valeur est égale à  $1.009$ .

Dans la structure chalcopryrite Les anions sont déplacés de leurs idéaux sites tétraédriques par un  $\sigma$  montant qui est une fonction des constantes de réseau donnée par [2] :

$$\sigma = \frac{1}{2} - \left[ \frac{c^2}{32a^2} - \frac{1}{16} \right]^{1/2} \quad (\text{III.2})$$

En outre, cette structure possède deux sous-réseaux de cations plutôt qu'un seul, ce qui conduit à l'existence de deux bases de liaisons chimiques quasi-voie, avec généralement des

longueurs des liaisons inégales  $l_{I-VI}$  et  $l_{III-VI}$ . Ainsi, les deux proches voisins distances sont exprimés par les deux relations suivantes :

$$l_{I-VI} = 0.125a \left[ 64 \sigma^2 + 4 + \left( \frac{c}{a} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{III.3})$$

$$l_{III-VI} = 0.125a \left[ 64(0.5 - \sigma)^2 + 4 + \left( \frac{c}{a} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{III.4})$$

Leurs valeurs dérivées sont respectivement de 0.245, 2.474 Å et 2.506 Å . A noter que ces paramètres (paramètre de déplacement et les longueurs des liaisons inégales) qui donnent lieu à la naissance de la maille élémentaire à distorsion tétragonale.

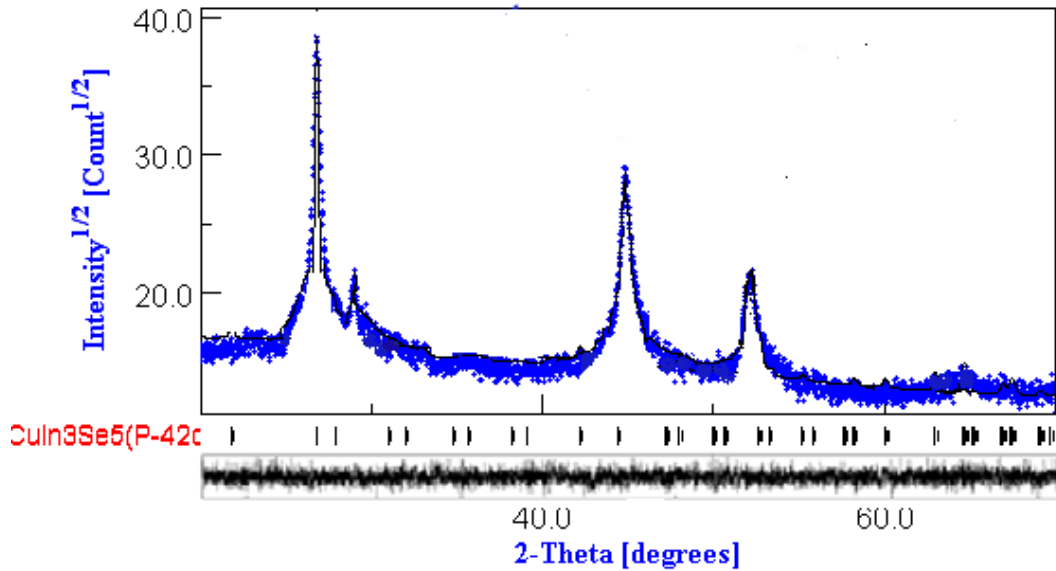
### III.3.1.1. Affinement du diffractogramme

Les paramètres structuraux et microstructuraux ont été affinés à partir des données des rayons X utilisant, le programme Maud [4], un procédé basé sur la méthode de Rietveld combiné avec l'analyse de Fourier. L'essentiel de la méthode réside dans la minimisation, par la méthode des moindres carrées, de l'amplitude de la différence entre les valeurs observées et les valeurs calculées des intensités et des positions des réflexions des différents plans réticulaires une fois le groupe d'espace connu ainsi que les positions des différents atomes dans la maille élémentaire. La minimisation des moindres carrés est renouvelée jusqu'à l'obtention du meilleur affinement du diagramme de diffraction expérimental considéré dans son ensemble.

Dans une expérience de diffraction de rayon X par les poudres, les données brutes obtenues constituent une liste d'intensités prises à des intervalles réguliers dans un domaine angulaire bien défini. Le premier problème à résoudre consiste à réduire la séquence de nombres qui constituent le diagramme de diffraction en un jeu d'observables qui peut être analysé par les équations de la théorie de la diffraction afin de tirer les informations recherchées, notamment le paramètre cristallin, la taille des cristallites, le taux de microdéformations et l'identification des phases en présence. L'algorithme de Rietveld permet d'ajuster directement le profil global du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables :

- Les caractéristiques instrumentales du diffractomètre ou sa courbe de résolution
- Les caractéristiques de l'échantillon, à savoir les paramètres structuraux (paramètre cristallin, position des atomes dans le réseau et paramètre d'agitation thermique) et microstructuraux (taille des cristallites et taux de microdéformations).

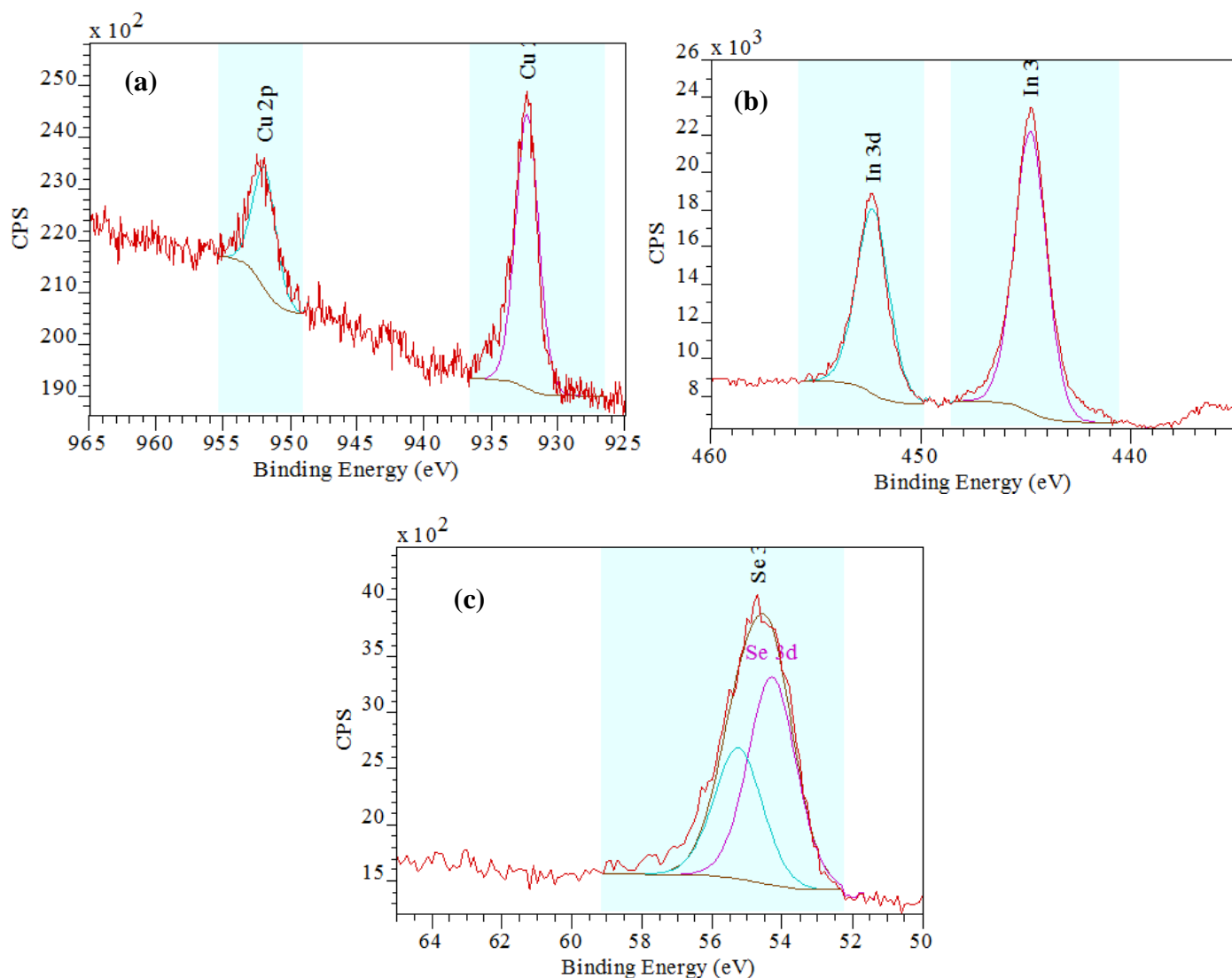
La Figure III.4 montre l'affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X. Les valeurs de paramètres cristallins obtenues ou calculées avec le programme Maud sont :  $a=b=5.73 \text{ \AA}$  et  $c=11.62 \text{ \AA}$ . On remarque que ces valeurs sont proches de celles calculées. Donc la méthode de Rietveld est efficace et utile pour l'affinement des diffractogrammes de rayons X.



**Figure III.4 : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayon X de poudre  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  synthétisée par broyage mécanique à haute énergie**

### III.3.2. Caractérisation par spectroscopie photo-électronique

Une analyse XPS a été effectuée sur la poudre  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  obtenue par broyage mécanique à haute énergie est présentée dans la Figure III.5 (a,b,c). On observe les trois principaux éléments qui composent le matériau chalcopyrite  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , le Cu (a), l'In(b) et le Se(c), sont discernables sur ce spectre. La Figure III.5.a montre les énergies de liaisons d'électrons  $\text{Cu}_{2p_{1/2}}$  et  $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$  émis par l'élément cuivre (Cu) qui se produisent à 932,30 et 951,90 eV, respectivement. Ces dernières valeurs sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature [5-7]. Les pics observés à 444,80 et 452,30 eV (voir Fig. III.5.b) sont attribués aux énergies de liaison d' $\text{In}_{3d_{5/2}}$  et  $\text{In}_{3d_{3/2}}$  [5,8-9]. De plus, la Figure III.5.c illustre le Spectre XPS de  $\text{Se}_{3d}$  où les énergies de liaisons orbitales  $\text{Se}_{3d_{3/2}}$  et  $\text{Se}_{3d_{5/2}}$  sont respectivement de 54,29 et 55,25 eV. Si on compare ces énergies de liaisons aux valeurs standards propres à l'élément Cu, In et Se on observe un léger décalage en énergie ceci est peut être dû au changement d'état chimique lors de la formation du matériau chalcopyrite  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  (ODC)[9].



*Figure III.5 : Spectre XPS à haute résolution, représentation des raies de (a) Cu2p ;(b) In3d et (c) Se3d, de la poudre CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> synthétisée par broyage mécanique*

### Partie 2 : L'effet du recuit sur les propriétés des couches minces de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> élaborées par la technique d'évaporation thermique sous vide

#### III.1 Elaboration des couches minces

##### III.1.1. Procédure expérimentale

Les différentes étapes de l'élaboration des couches minces de matériau CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> seront décrites en détail dans ce paragraphe.

**Etape1** : Elle consiste à Synthétiser la poudre du matériau  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  par broyage mécanique à haute énergie, qui sert comme matière première dans l'élaboration des couches minces.

**Etape2** : L'adhérence est un phénomène interfacial qui dépend essentiellement de la nature des liaisons qui s'établissent entre le dépôt et le substrat. En effet, la présence des impuretés peut provoquer la contamination et le décollement des couches déposées donc empêcher la réaction chimique. Ces substrats sont découpés par des lames. Il existe différentes méthodes de nettoyage décrites dans la littérature, s'adaptant aux matériaux constituant les substrats. Nous avons choisi le nettoyage des substrats de la manière suivante :

- Nettoyage dans un bécher rempli de détergent.
- Rinçage à l'eau désionisée.
- Rinçage avec l'acétone.
- Rinçage avec une solution régale (2/3 d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) et 1/3 d'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) pendant 15 minutes.
- Rinçage à l'eau désionisée.
- Rinçage avec l'acétone.
- Passage aux ultrasons.
- Étuvage à **150 °C** pendant **20 minutes**.
- Introduction des substrats dans le groupe à vide.

**Etape3** : C'est l'étape de l'élaboration des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  par la technique d'évaporation thermique sous vide. Pour assurer l'évaporation de nos couches minces, certaines démarches sont à suivre. Il s'agit notamment de :

- nettoyer la cloche avec de l'acétone et du papier Josef.
- Déposer les lames de verre sur le porte substrat.
- Fixer la source (**creuset en W**) entre les deux colonnes d'alimentation électrique.
- Charger le creuset avec la poudre.
- Remettre la cloche à sa place
- Mettre sous vide la chambre : le vide primaire ( **$10^{-3}$  Torr**) est atteint grâce à la pompe à palettes alors que le vide secondaire ( **$10^{-6}$  Torr**) est assuré par la pompe à diffusion d'huile.
- Activer l'alimentation électrique pour chauffer le creuset et évaporer le matériau tout en contrôlant l'intensité **Ic** et la durée d'évaporation. Une fois le matériau est évaporé, on



interrompt le chauffage et on laisse la chambre refroidir pour éliminer le vide et récupérer les échantillons.

Après le processus d'évaporation, les échantillons élaborés sur des substrats de verre non chauffés ont subi deux types de recuit thermique afin d'améliorer la cristallinité des couches minces obtenues :

- ❖ Un recuit à l'air à une température de 300°C pendant une heure dans un four programmable de type Nabertherm Allemagne dans la gamme de températures 300 - 500°C.
- ❖ Un recuit sous vide pendant 2 h à 200°C réalisé en utilisant un four à maison dont la température maximum est de 200°C.



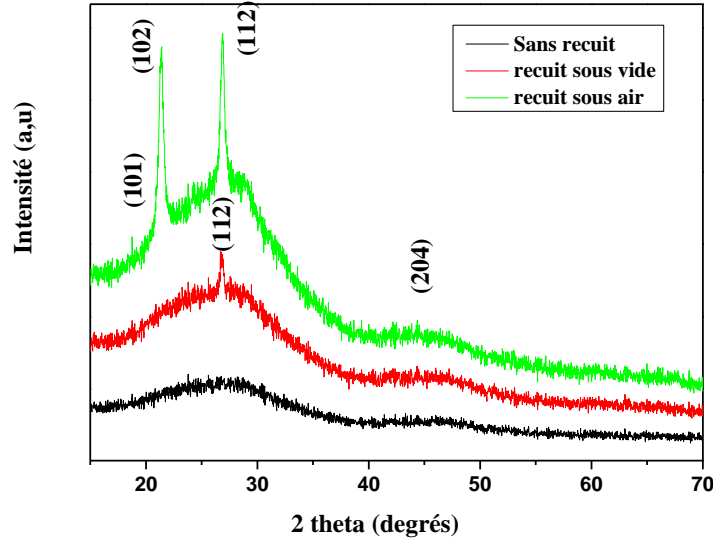
Figure III.6 : Four programmable de type (Nabertherm-Allemagne).

## III.2. Caractérisation des couches minces de $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$

### III.2.1. Caractérisation structurales

La Figure III.7 montre les spectres des rayons X des couches minces  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  non recuites et recuites à différentes conditions (recuit à l'air à 300°C et un recuit sous vide à 200°C, durant un temps différent). La couche mince  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  non recuite possède une nature amorphe ceci est due à l'insuffisance de l'énergie thermique nécessaire pour la diffusion des atomes sur la surface du substrat (phénomène de nucléation). Cependant il est clair que certains pics sont apparus suite au recuit thermique tel que (112), (204), (102). Ces pics

caractéristiques du matériau  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ (ODC) indique la formation des défauts de types atomes interstitiels et lacunes.



**Figure III.7 :** Les spectres de diffraction des rayons X des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  obtenus avec différentes conditions de recuit

La raie correspondante au plan (112) est connue pour son intensité élevée du fait de la faible énergie de surface par rapport aux autres plans [10-12]. Les atomes Se migrent vers ce plan pour former le composé à basses températures et lorsque des températures de recuit plus élevées sont utilisées, ces atomes tendent à diffuser pour former d'autres phases ((102), (204)..). Par conséquent, on observe une croissance des pics de ces plans avec la température de recuit, indiquant que les films deviennent plus polycristallins. L'examen des spectres montre aussi que la cristallinité de la couche mince de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  recuite sous air est meilleure que celle recuite sous vide. En effet le recuit thermique a pour but d'améliorer en particulier les propriétés structurales des couches minces déposées. Lorsque les couches sont recuites ; trois processus peuvent avoir lieu, la récupération, la recristallisation et la croissance des grains à des hautes températures [13]. Pendant la recristallisation des grains se forment à nouveau et les contraintes résiduelles sont pratiquement éliminées, ce qui mène à une amélioration de la microstructure des couches [13].

### III.2.1.1. Détermination des paramètres microstructuraux

La taille moyenne des cristallites est évaluée à partir de la détermination de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des raies de diffraction en utilisant la formule de Scherrer (voir équation

II.6).A partir de cette valeur, on a pu évaluer la densité de dislocation selon la formule (II.7). La contrainte "ε" est ainsi calculée (voir équation II.8). Cette grandeur est proportionnelle aux contraintes structurales, causées par la distorsion du réseau. Sauf la couche recuite sous air est prise en considération dans le calcul. Les paramètres microstructuraux calculés sont présentés dans le tableau III.2

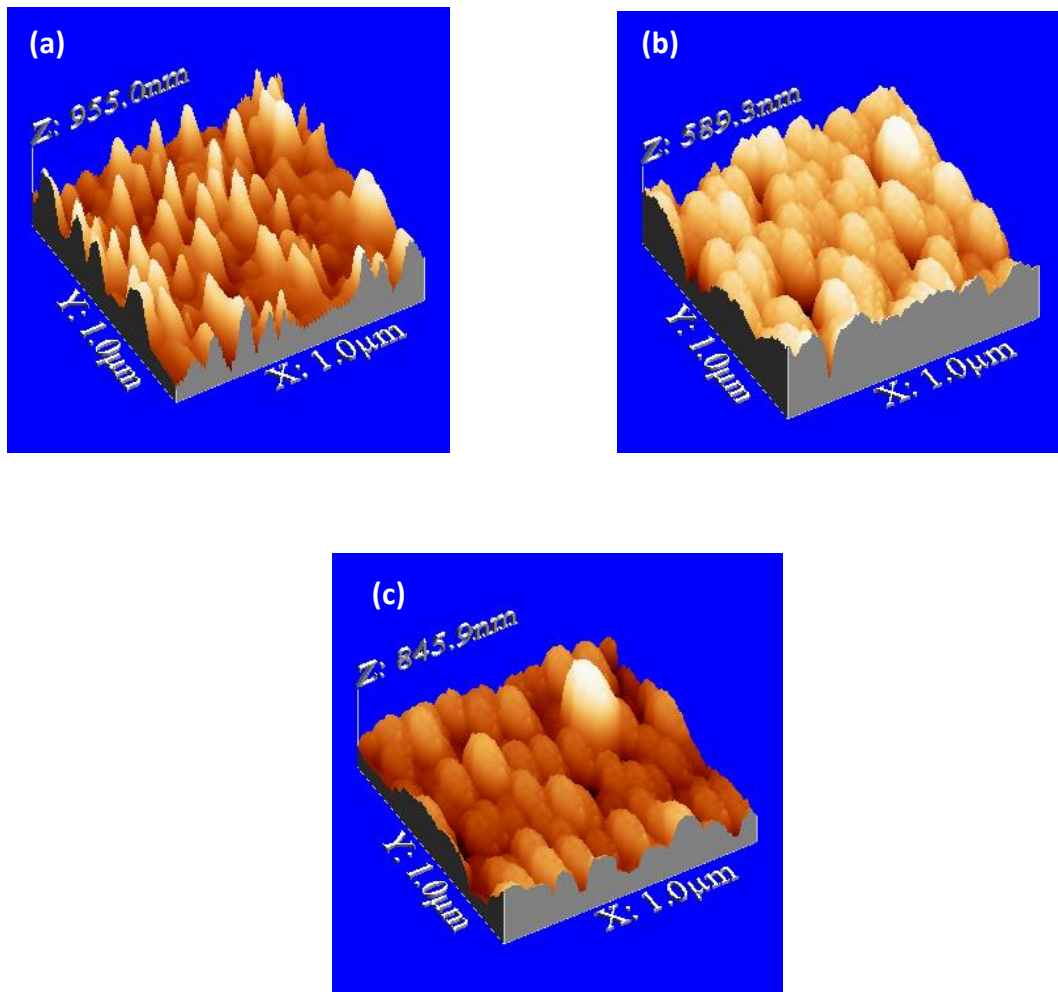
Matériau	La taille des cristallites D (nm)	La contrainte ε	La densité de dislocation (lin .m <sup>2</sup> )
CuIn <sub>3</sub> Se <sub>5</sub>			
Couche mince recuite sous air	18	0.1104	3.08x10 <sup>15</sup>

**Tableau III.2 : Les paramètres microstructuraux de la couche mince CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> recuite sous air**

### III.2.2. Caractérisation morphologiques

Les propriétés morphologiques des couches minces ont été étudiées par microscopie à force atomique (AFM). Cette étude comporte deux parties ; la première, concerne l'état de surface des couches, alors que la seconde s'intéresse à l'analyse de leurs rugosités de surface. La Figure III.7 présente les topographies AFM 3D des couches minces de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> recuites et non recuite. Les images AFM révèlent que l'état de surface des couches est affecté par le recuit. Il est clair d'après la Figure (III.8.a) qu'aucun grain visible ne s'est formé sur la surface de la couche non recuite en raison du caractère amorphe de celle-ci (c'est-à-dire l'énergie cinétique n'est pas suffisante pour la coalescence des grains). Néanmoins les couches recuites (voir Figure III.8.b, c) sont globalement homogènes et montrent une qualité cristalline améliorée. Ces couches exhibent ainsi une surface dense sur laquelle se distribuent des grains de grandes tailles que celle avant le recuit et des joints de grains. La taille moyenne des grains est d'environ 100 nm (chaque grain contient plusieurs compartiments polycristallins). Parallèlement à l'étude de l'état de surface des couches minces, l'AFM nous renseigne aussi sur la rugosité (RMS) de surface des couches déposées. Cette dernière est une propriété inévitable dans la plus part des solides et joue un rôle très important dans la physique des couches minces. Les valeurs de la rugosité pour la couche recuite sous vide et celle recuite sous air sont : 9.85nm et 12.48nm respectivement. La capacité de transmettre et/ou de réfléchir la lumière par une couche mince est évidemment influencée par l'état de surface et la rugosité. Comme la rugosité de la couche non recuite est approximativement égale à 2nm qui est la valeur la plus basse de tous les échantillons préparés, on s'attendrait

donc à avoir plus de réflectance pour cette couche non recuite. Ceci est visible dans les maxima de réflectance de cet échantillon, qui sont supérieurs à ceux indiqués pour les autres échantillons. En effet, l'ordre de la rugosité est comme suit : rms (couche non recuit) < rms (couche recuite sous vide) < rms (couche recuite à l'air) ce qui est similaire à celle rencontrée pour les maxima de réflectance. (Spectre de réflexion voir Figure III.).



**Figure III.8 : Images AFM des couches mince  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  obtenues avec différentes conditions de recuit (a : couche non recuite, b : couche recuite sous vide, c : couche recuite sous air)**

**III.2.3. Caractérisation optiques****III.2.3.1. Spectres de transmission et de réflexion**

La Figure III.9 représente les spectres de transmission et de réflexion des échantillons obtenus à différentes conditions de recuit. Pour l'ensemble de ces spectres, nous pouvons distinguer, deux régions différentes :

Une région de forte transparence située entre 800 et 1800nm où les valeurs de la transmission varient de 50% à 85%. Celle-ci est caractérisée par une série de franges d'interférences. Ces franges sont dues aux réflexions multiples au niveau des interfaces couche/substrat et couche/air, témoigne d'une bonne homogénéité [14]. L'analyse des spectres de transmission et de réflexion montre que le recuit améliore les propriétés optiques. Nous remarquons aussi que la transmission  $T(\lambda)$  augmente légèrement pour les couches minces recuites. La variation de la transmission est due au changement de l'état cristallographique et morphologique de nos couches minces notamment la rugosité de la surface. Ceci a été confirmé par l'analyse AFM.

Une région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ( $\lambda < 800$  nm) dans les couches élaborées. La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 800 nm, correspond à l'absorption dans les couches entre la bande de valence et la bande de conduction. Les variations de la transmission et de la réflexion dans cette région sont exploitées pour la détermination de gap optique. Cependant, nous avons observé un décalage du seuil d'absorption vers les hautes énergies pour les couches recuites. Ce comportement est directement lié à la valeur de l'énergie du gap qui montre une légère variation avec les conditions de recuit. L'analyse de ces spectres montre que dans le domaine spectral de réflexion compris entre 800 nm et 1800 nm, les facteurs de réflexion  $R(\lambda)$  sont compris dans l'intervalle [15- 55%] (Figure III.9.b).

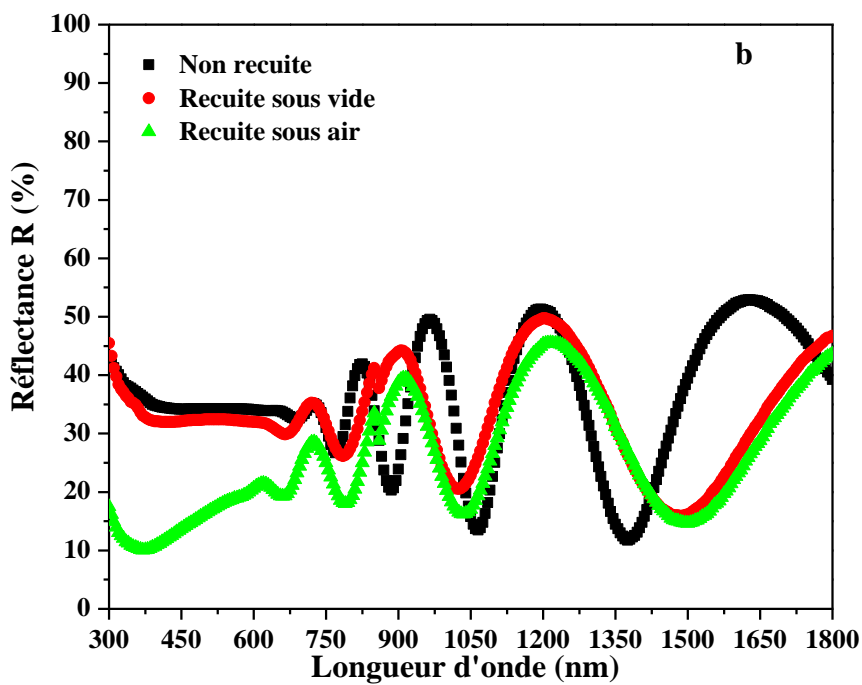
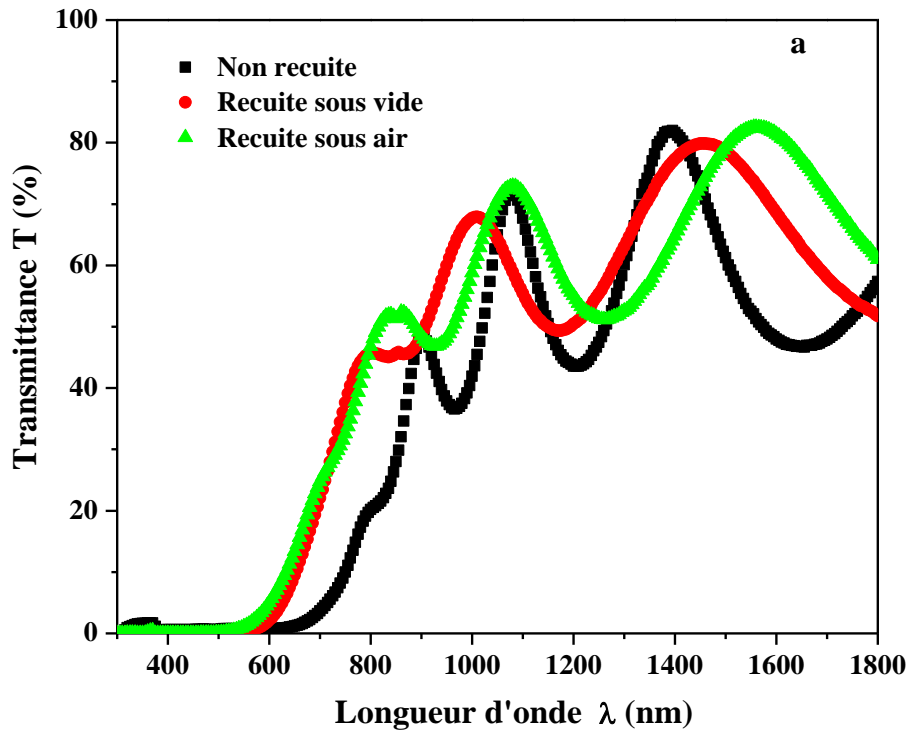


Figure III.9 : Les spectres de transmission(a) et de réflexion(b) des couches minces  $CuIn_3Se_5$  obtenues à différentes conditions de recuit.

**III.2.3.2. Coefficient d'absorption**

Le coefficient d'absorption est l'un des paramètres les plus importants à prendre en considération lors du choix d'un matériau absorbeur dans les cellules photovoltaïques. Cette importance vient du fait que la conversion photovoltaïque, qui peut être simplement définie comme étant la transformation de l'énergie solaire (les photons) en énergie électrique, s'effectue essentiellement grâce au processus d'absorption de la lumière par la matière [15]. Donc pour avoir une cellule solaire avec un rendement élevé, nous avons besoin d'un matériau absorbeur avec un coefficient d'absorption important, généralement entre  $10^4$  et  $10^5$   $\text{cm}^{-1}$  dans le domaine spectral du visible [16]. Les coefficients d'absorptions optiques  $\alpha$  des différentes couches minces  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  élaborées par la technique d'évaporation thermique sous vide ont été évalués à partir des spectres de la transmission et de la réflexion dans le domaine spectral de forte absorption en utilisant la relation II.14. La Figure III.10, représente la variation du coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) en fonction de l'énergie des photons incidents ( $h\nu$ ) des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  obtenues à différentes conditions de recuit. L'analyse de cette figure montre que le coefficient d'absorption des couches recuites est assez élevée et supérieur à  $10^5$   $\text{cm}^{-1}$ . Cependant, le recuit sous vide ou bien sous air induit une augmentation du coefficient d'absorption des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . Cette augmentation est due à l'amélioration de la cristallinité et l'homogénéité des couches recuites. Alors que dans le domaine de transparence  $\lambda > 800$  nm du notre matériau est pratiquement nul, ce qui peut être interprété par la non existence d'une queue de bande et donc une bonne qualité optique du composé  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  ainsi réalisé. Les couches élaborées deviennent de plus en plus opaques.

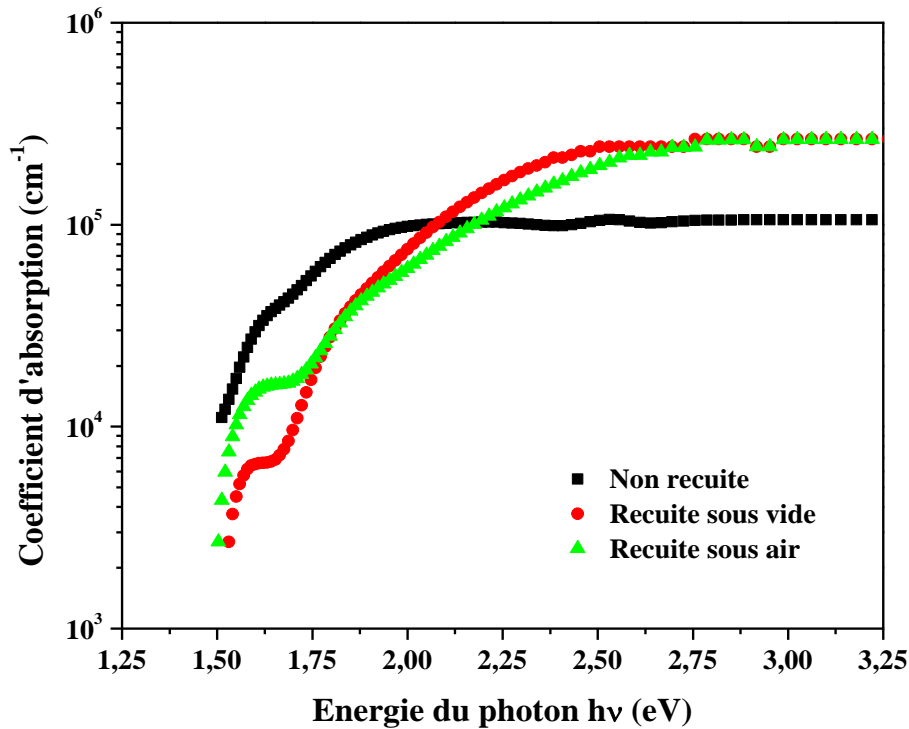


Figure III.10 : Les coefficients d'absorptions des couches minces  $CuIn_3Se_5$  obtenues à différentes conditions de recuit.

### III.2.3.3. Energies de la bande interdite

Les propriétés optiques d'un semi conducteur sont conditionnées par son diagramme de bande, qui représente l'évolution de l'énergie des électrons en fonction du vecteur d'onde. Si on analyse le diagramme de bande d'un matériau semi-conducteur, on peut distinguer trois bandes d'énergie particulières :

- Une bande de faibles énergies, appelée bande de valence (BV). Les électrons présents dans cette bande sont liés aux atomes et participent aux liaisons cristallines entre les atomes.
- Une bande de plus hautes énergies, appelée de conduction (BC). Les électrons de cette bande sont libres de se déplacer, ils participent, donc, à la conduction des courants électriques.
- Une bande intermédiaire. C'est une bande interdite, c'est-à-dire qu'aucun électron ne peut se situer dans cette bande. L'énergie minimale séparant les deux bandes de conduction et de valence est appelée énergie de gap. Elle est notée  $E_g$  et elle représente une caractéristique fondamentale des semi-conducteurs.



La valeur de l'énergie du gap optique  $E_g$  est un paramètre crucial dans le choix d'un semi-conducteur pour des applications photovoltaïques. En effet, le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque est basé sur l'interaction entre un photon et un électron du semi-conducteurs : seuls les photons incidents avec une énergie suffisante ( $h\nu \geq E_g$ ) peuvent induire le saut d'un électron depuis un état occupé de la bande de valence vers un état libre de la bande de conduction, et participent, ainsi, au processus de création des paires électron-trou. En plus, le rendement de conversion maximal d'une cellule solaire dépend de la valeur de  $E_g$ . Cette grandeur peut être appréhendée par des mesures d'absorption selon le modèle proposé par Tauc [17], où  $E_g$  est reliée au coefficient d'absorption  $\alpha$  par l'équation (II.15). En traçant la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  au voisinage du seuil d'absorption, on peut déterminer par extrapolation jusqu'à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ , la valeur du gap optique  $E_g$  de nature directe. La valeur de la bande interdite déterminée pour la couche non recuite  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  est de l'ordre de 1,53 eV cette valeur est légèrement supérieure que celle usuellement reportée dans la littérature [1.3-1.4] eV [18]. Evidemment aucune loi générale ne stipule qu'un changement du déplacement du seuil d'absorption vers les faibles ou les grandes énergies, n'est suggéré lorsque le semi conducteur devient amorphe. Cependant les couches recuites ont un gap de l'ordre de 1.75 eV

L'augmentation de la bande interdite est susceptible d'être attribuée à l'augmentation de la concentration en défauts au sein de la couche (formation ODC), de la taille nanocristalline des grains, de l'effet de quantification ainsi qu'à la méthode de fabrication.

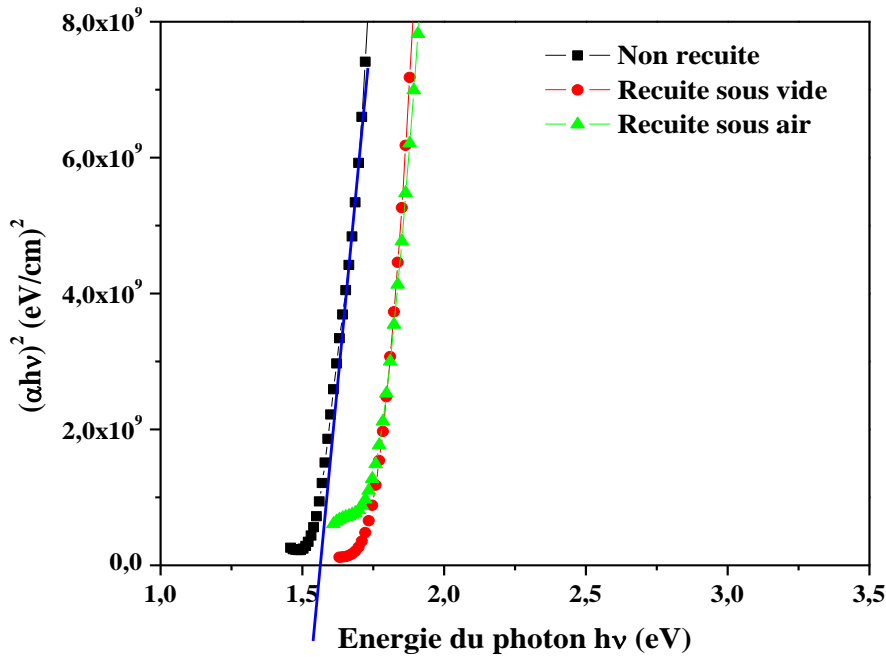


Figure III.11 : Variation de la transition directe des couches minces  $CuIn_3Se_5$  obtenues à différentes conditions de recuit.

### III.2.3.4. Indices de réfraction et épaisseur

La Figure III.12 montre les variations des indices de réfraction  $n(\lambda)$  des couches minces  $CuIn_3Se_5$  obtenues dans différentes conditions de recuit dans la gamme spectral 700 à 1800 nm.

Nous avons adopté la méthode des enveloppes afin de déterminer la variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  à partir des spectres de transmission des différentes couches dans le domaine de faible absorption (forte transparence) en utilisant les équations II.16 et II.17[19]. Les variations de  $n$  montrent une diminution progressive avec la croissance de la longueur d'onde dans la région de forte absorption (faibles longueurs d'ondes). Bien que dans la région de forte transparence [900-1800 nm], nous constatons que la variation de l'indice de réfraction  $n(\lambda)$  du matériau  $CuIn_3Se_5$  est linéaire, ce qui prouve la validité du modèle oscillateur. L'indice de réfraction obéit donc à la loi de Cauchy :

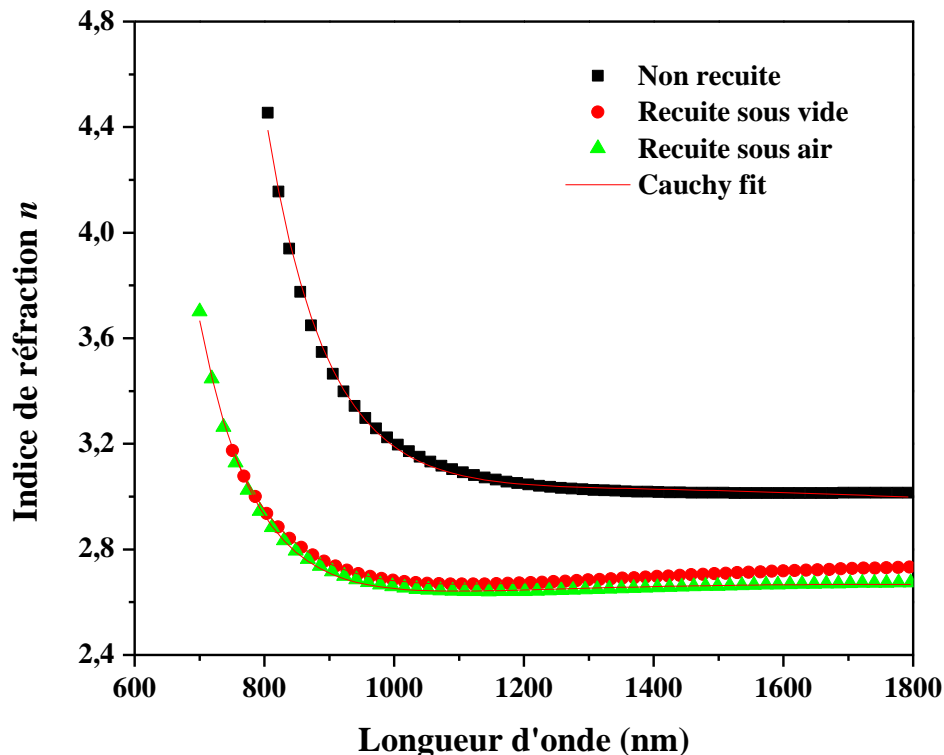
$$n(\lambda) = n_0 + \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4} + \frac{C}{\lambda^6} \quad (III.5)$$

Avec  $n_0$ ,  $A$ ,  $B$  et  $C$  représentent les constantes caractéristiques du milieu étudié.  $A$ ,  $B$ ,  $C$  caractérisent la dispersion au sein du matériau,  $n_0$  est l'indice de réfraction lorsque  $h\nu$  tends vers zéro. Le tableau III.3 regroupe ces paramètres pour les couches recuites et non recuites.

Paramètre	Couche non recuite	Couche recuite sous vide	Couche recuite sous air
$n_0$	2.97	2.63	2.97
A	1181980.8506	264596.8473	-182002.4724
B	$-20542 \times 10^8$	$-595913793398.405$	$-133807556352.029$
C	$12699 \times 10^{14}$	$3504 \times 10^{14}$	$20031 \times 10^{13}$

**Tableau III.3 :** Les valeurs de  $n_0$  et les paramètres de fit déterminés en utilisant la formule de Cauchy pour les différentes couches recuites et non recuites

En ce qui concerne les couches recuites on observe aussi une diminution de l'indice de réfraction. Cette diminution de  $n(\lambda)$  peut être attribuée à l'augmentation de l'énergie du gap de nos couches car généralement plus l'énergie de gap des semi-conducteurs est élevée plus l'indice de réfraction est petit [20].



**Figure III.12 :** La variation de l'indice de réfraction  $n$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  pour les couches obtenues à différentes conditions de recuit

La détermination de l'épaisseur des couches minces présente un intérêt certain aussi bien sur le plan fondamental que sur le plan technologique. Parmi les différentes techniques couramment utilisées pour déduire ce paramètre, on peut citer les techniques de transmission optique, d'ellipsométrie et de réflectométrie X é. Dans notre cas la mesure de l'épaisseur de la couche mince a été effectuée par la méthode de Swanepoel (Voir Annexe I) à partir des franges d'interférences qui apparaissent sur le spectre de transmission. La valeur de l'épaisseur  $d$  mesurée pour la couche non recuite élaborée par la technique d'évaporation thermique est de l'ordre de 500 nm

### III.2.3.5. Coefficient d'extinction

Le coefficient d'extinction (aussi appelé coefficient d'atténuation)  $k$  mesure la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique lors de la traversé du matériau. Analogue au coefficient d'absorption, il prend aussi en compte, en plus de l'absorbance, les effets dus à la diffusion et à la luminescence. Il dépend du matériau et de la longueur d'onde. C'est la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe :  $\tilde{n}=n-ik$  où  $n$  est la partie réelle de l'indice de réfraction.

Pour l'étude du coefficient d'extinction  $k$  en fonction de la longueur d'onde, nous avons tracé sur la Figure III.13 la fonction  $K=f(\lambda)$  en appliquant la relation suivante [21].

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} = \frac{\lambda}{4\pi d} \ln \left[ \frac{(1-R)^2}{T} \right] \quad (\text{III.6})$$

La Figure III.13 représente l'évolution du coefficient d'extinction ( $k$ ) en fonction de la longueur d'onde. Il apparaît clairement que les couches minces  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  obtenues à différentes conditions de recuit possèdent des coefficients d'extinction relativement élevés dans la zone d'absorption fondamentale où la zone d'absorption intrinsèque. Ces grandes valeurs de  $k$  sont dues à l'absorption intrinsèque pour les énergies supérieures au gap. Nous notons aussi que les valeurs de  $k$  diminuent en fonction de la longueur d'onde dans la gamme de visible et du proche infrarouge (faible absorption) indiquant la haute transparence de la couche dans la zone d'interférence. D'autre part, le recuit sous vide ou sous air tend à faire croître le coefficient d'extinction ce qui est en accord avec les constatations précédentes concernant la variation de la rugosité de surface avant et après le recuit (sous vide et sous air).

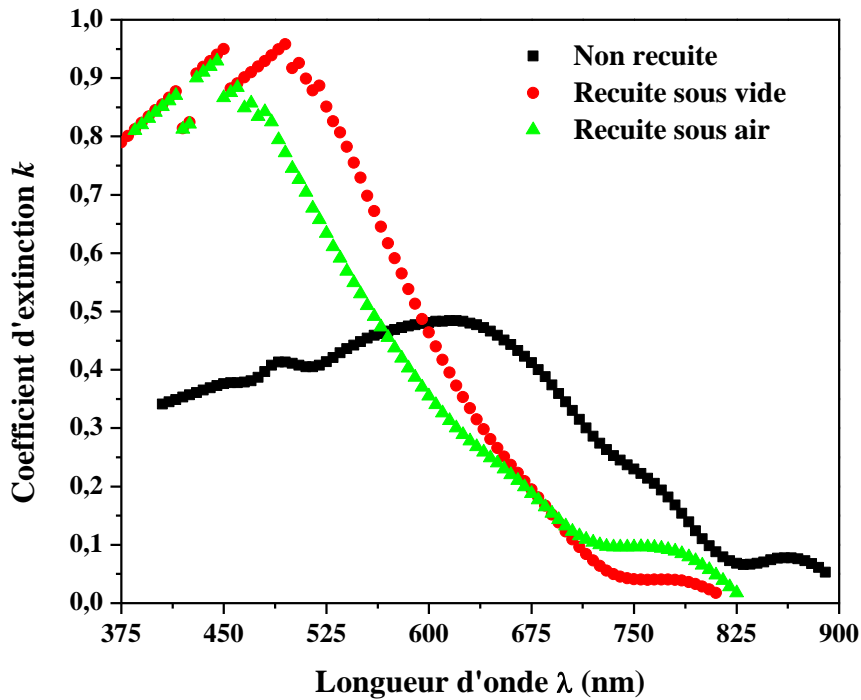


Figure III.13 : La variation du coefficient d'extinction  $k$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  pour les couches obtenues à différentes conditions de recuit

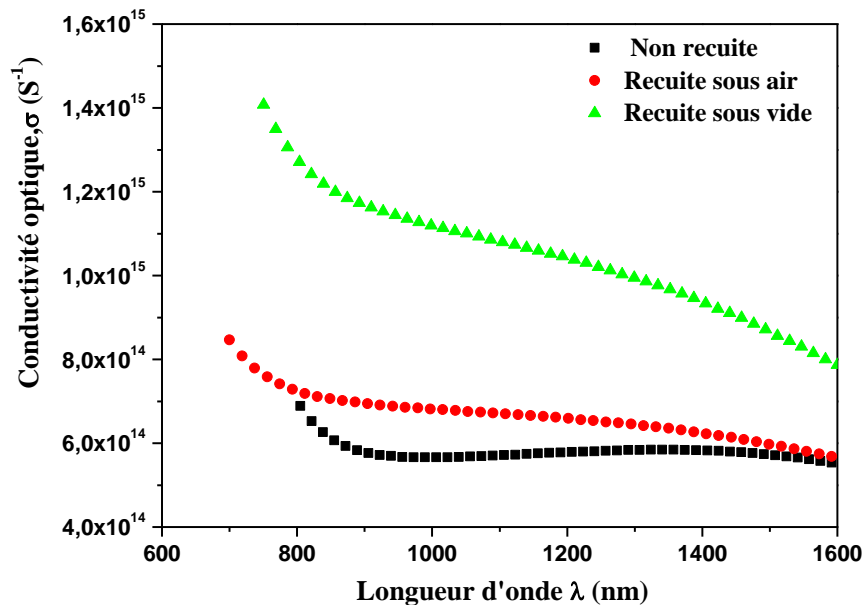
### III.2.3.6. La conductivité optique et les propriétés diélectriques

La réponse optique d'un matériau est la plus commodément étudiée en termes de conductivité optique. La conductivité optique ( $\sigma$ ) dans les semi-conducteurs dépend fortement de la largeur de la bande interdite, donc  $\sigma$  devrait être étudiée pour nos échantillons. Pour les couches minces la conductivité optique dépend de nombreux paramètres parmi eux : le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, la fréquence de photons incidents. La conductivité optique peut être calculée en utilisant la relation suivante [22] :

$$\sigma = \frac{\alpha n c}{4\pi} \quad (\text{III.7})$$

Où :  $c$  est la vitesse du rayonnement dans l'espace,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption et  $n$  est l'indice de réfraction. En utilisant la relation (III.7) nous avons pu estimer la conductivité optique de nos échantillons dans le domaine spectrale compris entre (600-1600) nm.

La Figure III.14 représente la variation de la conductivité optique ( $\sigma$ ) en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  pour les couches minces  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  recuites et non recuites. La conductivité optique présente une forte dispersion et diminue de façon monotone avec l'augmentation de la longueur d'onde. Nous notons ainsi que la variation de cette dernière s'avère suivre la même tendance que celle du coefficient d'absorption  $\alpha$  et l'indice de réfraction  $n$ . La conductivité optique est également augmentée aux faibles longueurs d'ondes (à des valeurs élevées de  $h\nu$ ) cela est dû à la nature fortement absorbante de la couche mince dans cette région et aussi peut être due à l'excitation des électrons par un photon d'énergie. L'analyse de cette figure montre que la conductivité optique des couches minces  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  recuites est élevée et varie de  $9.10^{14}\text{s}^{-1}$  pour la couche recuite sous air jusqu'à  $1,4.10^{15}\text{s}^{-1}$  pour la couche mince recuite sous vide. Cette augmentation est peut être dû à l'amélioration de la cristallinité et l'homogénéité après le recuit.



**Figure III.14 : La variation de la conductivité optique  $\sigma$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  pour les couches obtenues à différentes conditions de recuit**

La Figure III.15 montre le tracé de la constante diélectrique réelle et imaginaire en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  pour les couches minces recuites et non recuites de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . La constante diélectrique complexe est une propriété fondamentale intrinsèque du matériau. Cette constante inclut implicitement deux parties, la partie réelle et la partie imaginaire. La partie réelle de cette constante est associé au terme qui donne le rapport de

transfert de la lumière dans le matériau, tandis que la partie imaginaire montre comment un diélectrique absorbe de l'énergie d'un champ électrique en raison du mouvement d'un dipôle. La constante diélectrique complexe caractérise les propriétés optiques du matériau et est donnée par l'expression suivante [23]:

$$\varepsilon = n^2 - k^2 + i2nk \quad (\text{III.8})$$

Ainsi les parties imaginaires et réelles de la constante diélectrique peuvent être calculées à partir de relations suivantes :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (\text{III.9})$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (\text{III.10})$$

La connaissance des parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique fournit des informations sur le facteur de perte qui est défini comme le rapport entre la partie imaginaire sur la partie réelle comme suit [24-25] :

$$\delta = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \quad (\text{III.11})$$

Dans la physique ce terme mesure le taux de perte de la puissance d'un mode mécanique, comme une oscillation dans un système dissipatif. A titre d'exemple, l'énergie électrique est perdue généralement dans tous les matériaux diélectriques sous forme de chaleur.

La Figure III.15 : il est clair que la variation de  $\varepsilon_1$  suit la même tendance de l'indice de réfraction  $n$ , alors que la variation de  $\varepsilon_2$  suit principalement le comportement du coefficient d'extinction  $k$  qui est lié à la variation du coefficient d'absorption avec l'énergie du photon  $h\nu$ . Les valeurs correspondantes de la constante diélectrique réelle variaient dans la gamme [10,11- 19,90] et les constantes diélectriques imaginaires changent dans la plage [6,76-8,27].

La Figure III.16 montre la variation du facteur de perte en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  des différentes couches minces  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  recuites et non recuites. Dans le présent travail le facteur de perte diminue considérablement avec l'augmentation de la longueur d'onde  $\lambda$  et montre des valeurs très basses. Nous trouvons aussi que le facteur de perte diminue légèrement pour les couches recuites ce qui favorise leurs applications dans les dispositifs optiques.

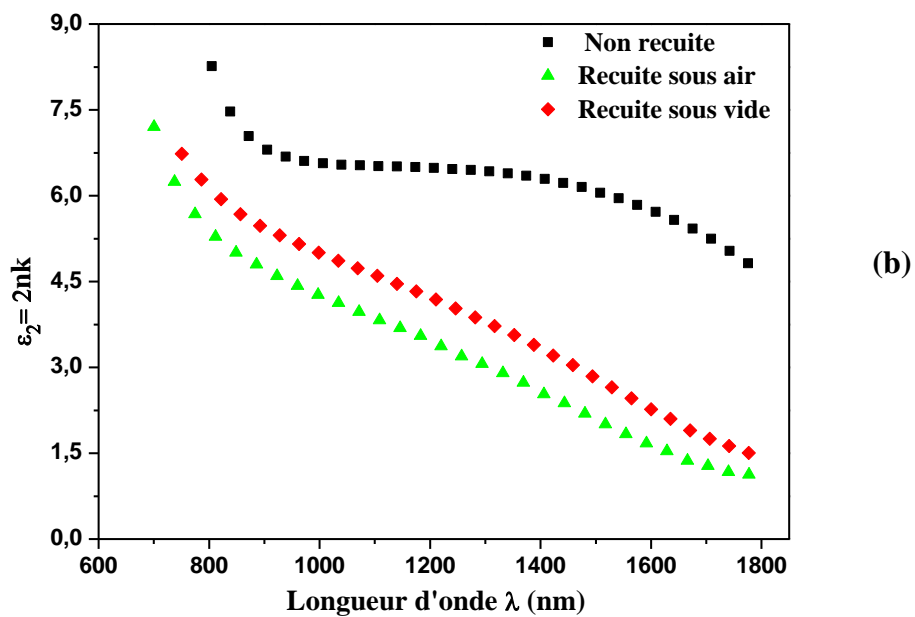
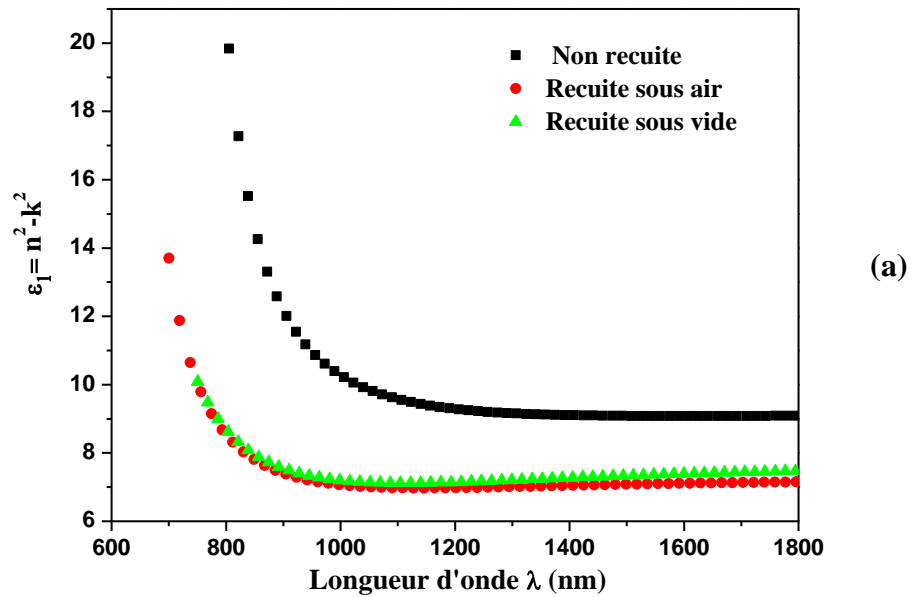


Figure III.15 : La variation de la partie réelle (a) et la partie imaginaire (b) de la constante diélectrique complexe en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  pour les couches obtenues à différentes conditions de recuit.



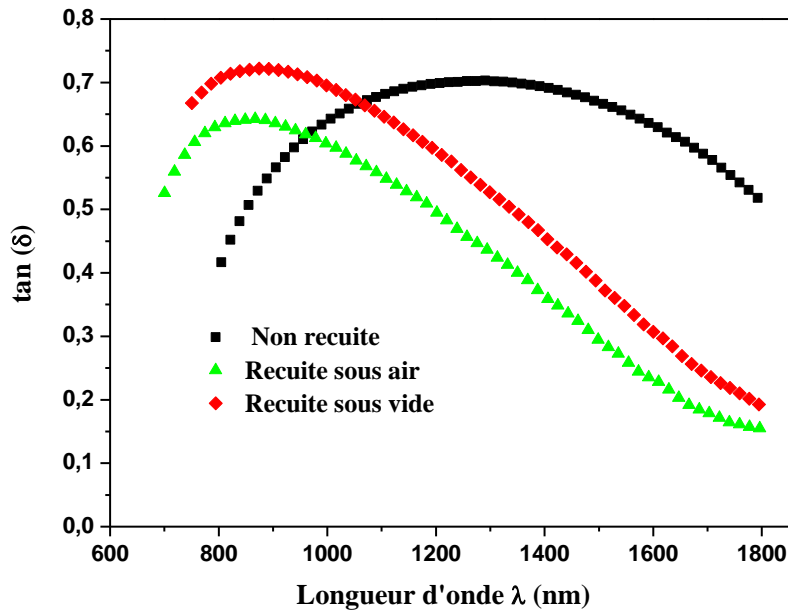


Figure III.16 : La variation du facteur de perte ( $\delta$ ) en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  pour les couches obtenues à différentes conditions de recuit.

### III.2.3.7. Analyse de la dispersion de l'indice de réfraction

La connaissance des constantes optiques des matériaux est un facteur primordial de la recherche dans le domaine de la réalisation et la conception de dispositifs optiques et optoélectroniques.

La dispersion de l'indice de réfraction  $n(\lambda)$  des couches recuite et non recuite est analysée : d'une part, dans le cadre du modèle à un oscillateur introduit par Wemple-Di Domenico dont le but d'estimer les valeurs de l'énergie de l'oscillateur  $E_0$ , l'énergie de dispersion  $E_d$ , l'indice de réfraction  $n(0)$  et la constante diélectrique de haute fréquence  $\epsilon_\infty$ , d'autre part, afin de déterminer la constante diélectrique statique en absence de toute contribution des porteurs libres  $\epsilon_\infty$ , la susceptibilité électrique  $\chi_e$  ainsi la concentration des porteurs par unité de masse effective de l'électron ( $N/m^*$ ) en utilisant le modèle de Spitzer-Fan.

La dispersion de l'indice de réfraction  $n(\lambda)$  des différentes couches est décrite par le modèle de Wemple-Di Domenico en utilisant l'équation II.18. Ce modèle nous a permis d'estimer les valeurs  $E_0$  et  $E_d$  à partir de l'extrapolation linéaire de chaque courbe  $(n^2 - 1)^{-1}$

$((E_0 E_d)^{-1}, (E_0/E_d)$  représentent respectivement la pente et l'intercepter) relative aux couches de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  recuites et non recuites (Figure III.17). Sachant que  $E_0$  est l'énergie de l'oscillateur, elle représente une énergie moyenne de transition inter-bande et peut être reliée à la valeur du gap optique par l'approximation  $E_0 \simeq (1.5 \text{ à } 2 E_g)$  et  $E_d$  est l'énergie de dispersion, qui est reliée à la densité des électrons de valence intervenant dans les transitions correspondant à  $E_0$ . On peut également estimer la valeur de  $n_{0\text{W-D}}$  statique ainsi que la constante diélectrique de haute fréquence par ce modèle en faisant tendre  $h\nu$  vers zéro dans l'équation (II.18) (voir équation II.19, II.20). Les valeurs obtenues de  $n_{0\text{W-D}}$  sont légèrement différentes que celles dérivées par la méthode de Cauchy ; mais dans les deux cas l'échantillon recuit à l'air possède l'indice de réfraction le plus bas. Cet écart est peut être attribué au domaine étendu du modèle de Wemple-Di Dominico qui est limité au seuil d'absorption, tandis que celui de Cauchy peut être étendu même à la région de transparence.

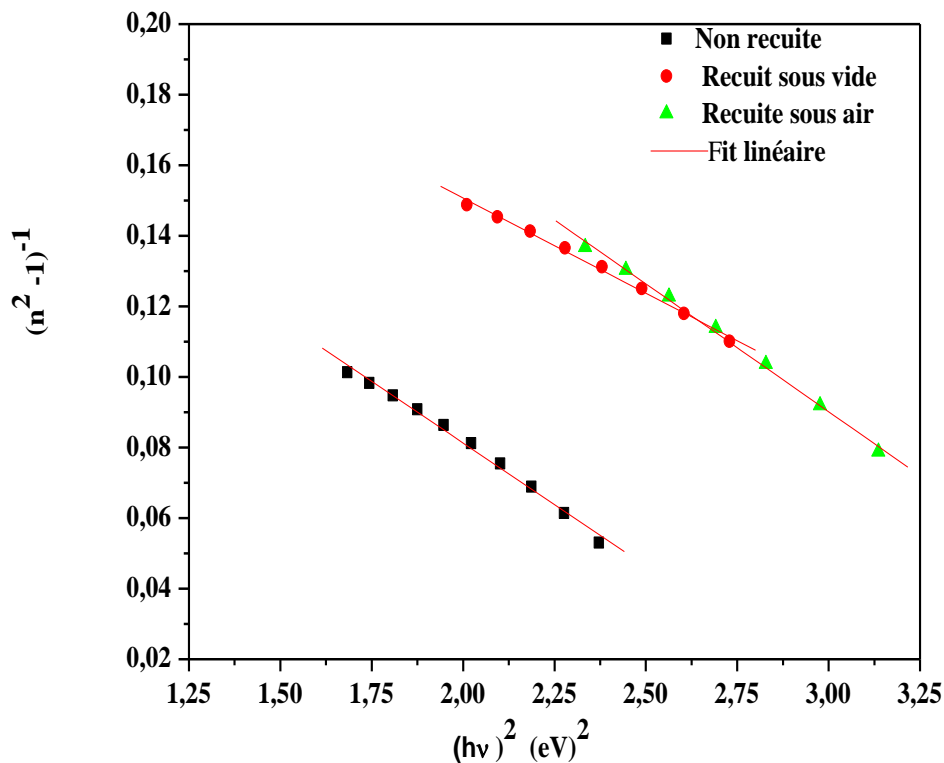
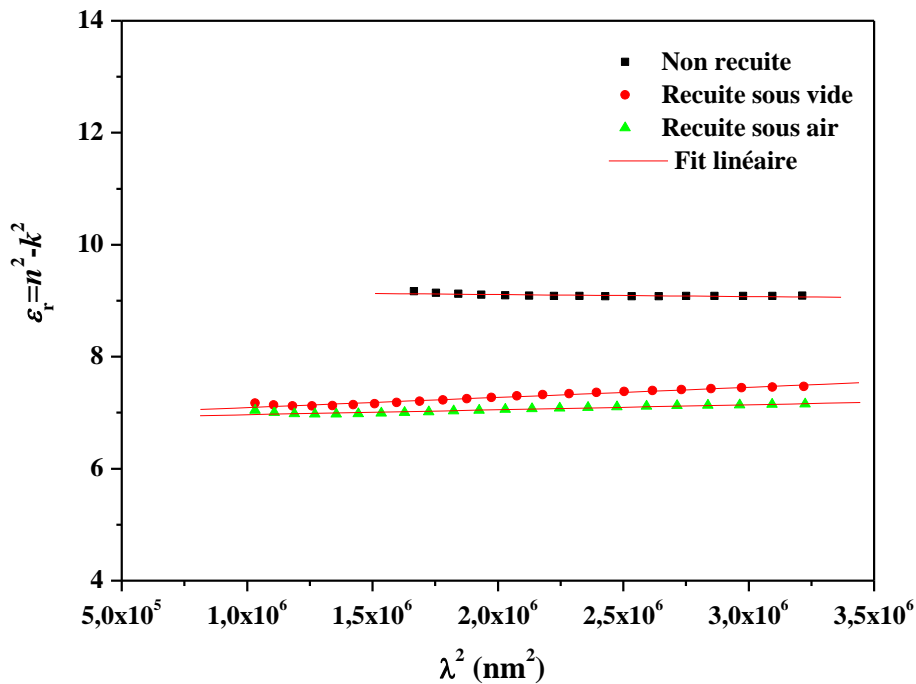


Figure III.17 : Variation de  $(n^2-1)^{-1}$  en fonction de  $(h\nu)^2$  des couches minces  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  obtenues à différentes conditions de recuit

La représentation graphique de  $\epsilon_r$  en fonction  $(\lambda)^2$  (Figure III.18) est l'ajustement en ligne droite de ces courbes, permet de dégager les valeurs de concentration des porteurs par masse effective de l'électron  $N/m^*$  et la permittivité diélectrique en haute fréquence  $\epsilon_\infty$ . Il est intéressant de comparer la valeur de  $\epsilon_\infty$  déterminée par le modèle de Wemple-Didomenico avec celle obtenue à partir du model de Spizer-Fan.



**Figure III.18 : Variation de  $\epsilon_r$  en fonction de  $\lambda^2$  des couches minces  $CuIn_3Se_5$  obtenues à différentes conditions de recuit.**

La Figure III.19, représente la variation de  $-4\chi_e$  en fonction du carré de la longueur d'onde  $(\lambda)^2$  des couches minces de  $CuIn_3Se_5$ . Cette variation montre une allure linéaire et de cette dernière on peut déduire que la susceptibilité électrique augmente avec la longueur d'onde et devient suffisamment grande dans la région proche infrarouge. Ces résultats sont reliés à la qualité de couches minces à différentes conditions de recuit. Nous concluons que la couche recuite de meilleure cristallinité donne une valeur de susceptibilité plus élevée.

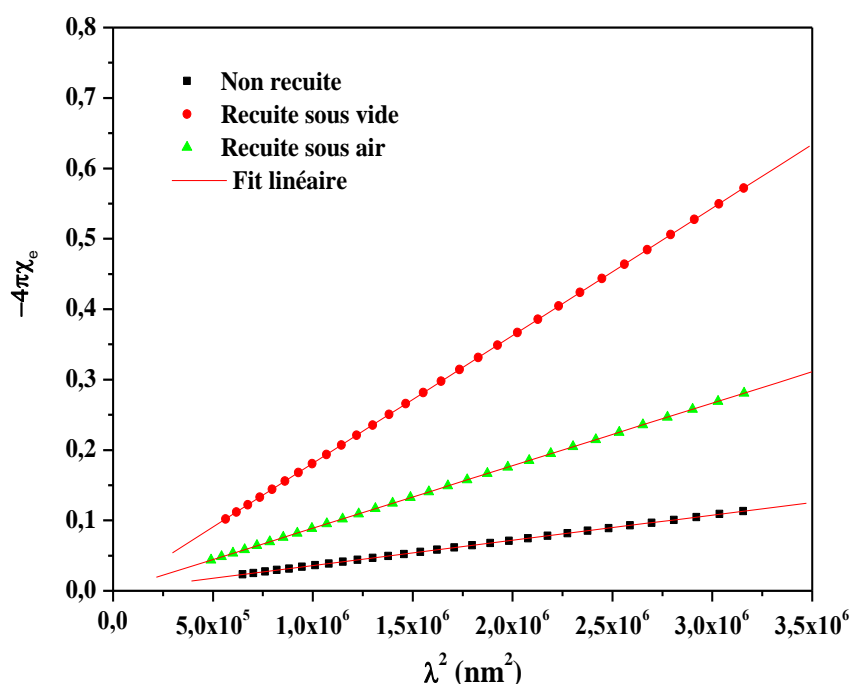


Figure III.19 : Variation de  $-4\chi_e$  en fonction de  $\lambda^2$  des couches minces  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  obtenues à différentes conditions de recuit.

Toutes les valeurs des constantes optiques des couches minces obtenues à différentes conditions de recuit dérivées à partir du modèle de Wemple-DiDomenico et Spitzer-Fan sont regroupées sur le tableau III.4.

Constantes optiques	$E_0$ (eV)	$E_d$ (eV)	$\epsilon_{\infty \text{ W-D}}$	$\epsilon_{\infty \text{ S-F}}$	$n_{0 \text{ W-D}}$	$N/m^*$ ( $\times 10^{47} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3}$ )	$-\chi_e \times 10^{-6}$
Couche non recuite	1.79	8.1	9.82	9.12	2.35	3.96	[1.82-8.97]
Recuite Sous vide	2.20	8.5	6.91	7.05	2.20	19.90	[3.40-22.24]
Recuite sous air	2.10	6.7	6.87	6.94	2.04	9.79	[7.93-45.30]

Tableau III.4 : Récapitulation des constantes optiques des couches minces  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  obtenues à différentes conditions de recuit.

Selon le tableau III.4, on pourrait remarquer que le recuit a une influence importante sur les propriétés optiques des couches minces. En effet nous pouvons constater une diminution de la constante diélectrique pour les couches recuites, cependant le rapport  $N/m^*$  augmente. Evidemment, ces paramètres sont liés à la microstructure interne. Les valeurs dérivées peuvent être comparées à d'autres reportées pour les composés chalcopyrites à défauts ordonnés (ODC), à titre d'exemple les valeurs de la constante diélectrique du matériau  $CuIn_5Se_8$  sont comprises entre 7.45 et 7.11. Il est important de noter que les données des indices de réfraction ont été analysées en utilisant le modèle théorique de l'équation de Sellmeier du premier ordre [26].

### III.2.3.8. Le coefficient de verdet

L'effet Faraday est un phénomène magnéto-optique impliquant une interaction entre une lumière polarisée linéairement et un milieu matériel soumis à un champ magnétique. De fait, toute lumière polarisée linéairement peut être vue comme la somme de deux ondes de même amplitude polarisées circulairement, l'une tournant à gauche et l'autre tournant à droite. Lorsque la lumière pénètre un milieu matériel magnétisé, la composante circulaire gauche se propage à une vitesse différente de la composante circulaire droite. On parle dans ces conditions de biréfringence circulaire. A la sortie du milieu matériel, les composantes gauche et droite se trouvent donc déphasées l'une par rapport à l'autre en raison de la différence de vitesse de propagation. Cette différence de phase se traduit par une rotation du plan de polarisation de la lumière d'un certain angle  $\theta$  qui se trouve être proportionnel au champ magnétique  $B$  et à la distance traversée par la lumière  $d$  :

$$\theta = V \cdot B \cdot d \quad (\text{III.12})$$

Le paramètre de proportionnalité  $V$  nommé la constante de Verdet peut être mesuré par une simple analyse magnéto-optique et il satisfait la relation suivante [27] :

$$V(\lambda) = \mu_0 r \frac{e}{2mc} \lambda \frac{dn}{d\lambda} \quad (\text{III.13})$$

Où  $\mu_0$  est la perméabilité du vide,  $e$  est la charge d'électrons,  $m$  est la masse d'électron,  $n$  est l'indice de réfraction du matériau,  $dn/d\lambda$  est la dispersion du matériau ainsi  $r$  c'est un facteur d'anomalie magnéto-optique qui en fonction de  $\lambda$ , augmentant légèrement du rouge au violet. Pour les matériaux consistant principalement des liaisons covalentes ;  $r$  est proche de 0,28, tandis que pour les matériaux constitués de liaisons ioniques  $r$  est proche de 1 [27].

D'après nos estimations de la variation de l'indice de réfraction  $n$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (la dispersion de l'indice), on peut calculer la valeur du coefficient de Verdet en utilisant la dernière relation (III.13).

La Figure III.20 montre la dispersion du coefficient de verdet des couches minces recuite et non recuite ; les valeurs de ce dernier rapportées pour d'autres matériaux [27,28] sont cohérentes avec celles estimées pour nos échantillons. Pour le matériau  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Ni}$  il a été mentionné que le changement du signe de la constante Verdet est dû à l'interaction entre les ions Ni dans le réseau cristallin en raison de la concertation importante du nickel dans le sélénite dopé [28]. En général, une grande proportion molaire des ions de métaux lourds comme  $\text{Zr}^{+4}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  dans la structure des verres pourrait contribuer également à augmenter son coefficient de Verdet [27]. Dans notre cas, le changement du signe de  $V$  peut être attribué aux ions d'indium  $\text{In}^+$  ou  $\text{In}^{3+}$ , qui sont sensible au recuit. Un recuit sous vide donne de meilleures valeurs de  $V$  pour les couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  ( $V = 1.81 \times 10^{-5} \text{cm}^{-1}\text{G}^{-1}$ )<sup>1)</sup>

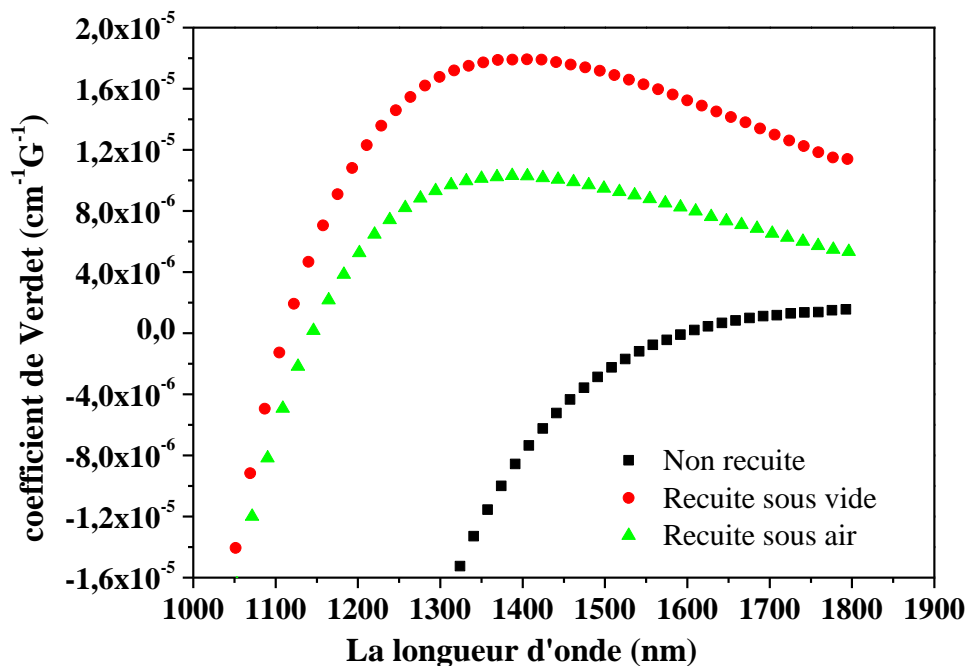


Figure III.20 : la variation du coefficient de verdet en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  pour les différentes couches minces recuite et non recuite.

### III.2.3.9. La profondeur de pénétration

L'épaisseur à laquelle la densité optique devient 1/e de sa valeur à la surface est appelée profondeur de pénétration ( $\delta$ ). La profondeur de pénétration dépend aussi de la conductivité des couches minces, ainsi de la fréquence des photons incidents. Comme la conductivité des semi-conducteurs dépend fortement de la bande interdite, donc on peut corréler les propriétés optiques et la profondeur de pénétration dans tous les semi-conducteurs [29-30]. La profondeur de pénétration est liée au coefficient d'absorption par la relation suivante [29] :

$$\delta = 1/\alpha \quad (\text{III.14})$$

En utilisant cette relation, la profondeur de pénétration  $\delta$ , pourrait être étudiée et calculée pour nos échantillons. La Figure III.21 montre la variation de la profondeur de pénétration en fonction de l'énergie des photons incidents ( $h\nu$ ). Il est clair sur cette figure que la profondeur de pénétration diminue au fur et à mesure que l'énergie des photons augmente. Ce comportement pourrait être vu dans tous les échantillons. Pour des longueurs d'ondes supérieures à la longueur d'onde de coupure ( $h\nu=2\text{eV}$ ,  $\lambda \approx 600 \text{ nm}$ ) l'effet d'absorption disparaît et la réduction en amplitude se produit après avoir parcourue une grande distance. Ainsi la profondeur de pénétration va augmenter dans ce cas, ce qui indique que ce paramètre est lié à la transmittance (c'est-à-dire  $\delta$  dépend de  $T(\lambda)$ ). On voit aussi sur la figure que la profondeur de pénétration varie de  $0.05\mu\text{m}$ - $2\mu\text{m}$  avec les conditions de recuit.

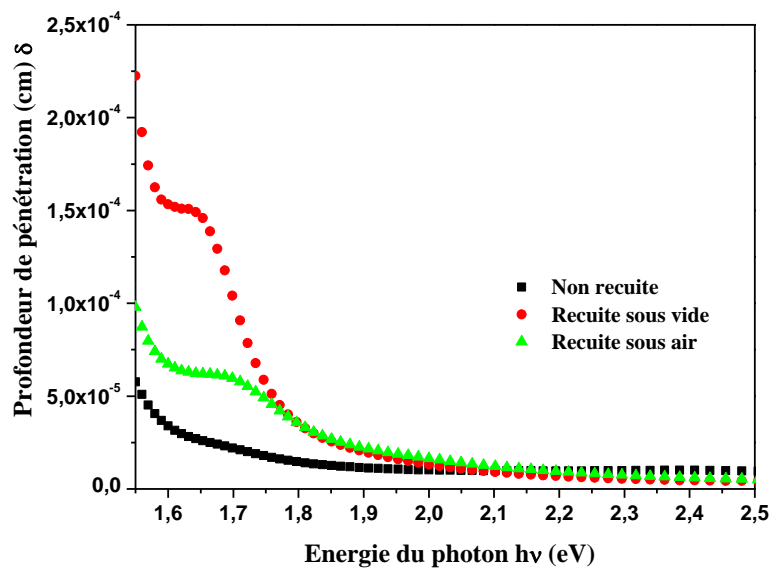


Figure III.21 : la variation de la profondeur de pénétration ( $\delta$ ) en fonction de ( $h\nu$ ) des couches minces obtenues à différentes conditions de recuit.

#### III.2.3.10. La non linéarité dans les couches minces de $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$

Le domaine de l'optique traite de l'interaction de la lumière avec la matière. En général, on observe que cette interaction ne dépend pas de l'intensité de l'illumination. Lorsque la lumière devient de plus en plus intense, les propriétés optiques du matériau commencent à dépendre de l'intensité du faisceau incident et on observe de nouvelles propriétés. C'est le domaine de l'optique non linéaire (ONL). L'origine physique de cette propriété dépend en général des caractéristiques microscopiques des matériaux dans lesquels la lumière se propage, comme la nature des atomes constituant la molécule, la structure cristalline, etc. En tenant compte de la diversité des propriétés microscopiques de la matière, on s'attend à un très grand nombre de processus ONL différents.

L'hypothèse de linéarité du milieu optique traversé par la lumière admet des conséquences importantes :

- Le champ électromagnétique suit le principe de superposition (si deux champs peuvent se propager dans le milieu, alors il en est de même de toute combinaison linéaire de ces deux champs).
- L'indice de réfraction du milieu est indépendant de l'intensité de la lumière.
- La pulsation de la lumière est inchangée lorsqu'elle traverse le milieu.
- Deux faisceaux de lumière traversant la même région d'un milieu linéaire n'interagissent pas entre eux et se propagent comme si l'autre était absent du milieu (conséquence du principe de superposition).

Cependant, si le champ électrique de l'onde lumineuse est beaucoup plus intense (de l'ordre des forces de cohésion atomiques) c.à.d. si le champ appliqué n'est plus négligeable devant le champ atomique ( $>10^{10}\text{V/m}$ ), on parle d'ONL. L'approximation linéaire n'est plus valable lorsque le champ électromagnétique devient très intense. Cette forte intensité donne lieu à une polarisation NL dans le matériau.

De nouvelles propriétés optiques ont ainsi pu être révélées :

- L'indice de réfraction varie avec l'intensité lumineuse.
- La lumière peut changer de pulsation. Elle peut par exemple passer du rouge au bleu lorsqu'elle traverse un milieu NL.
- Deux faisceaux lumineux peuvent interagir dans un milieu matériel NL.

Lorsqu'on parle de l'optique NL, la propriété de non linéarité concerne le milieu traversé par la lumière et non pas la lumière elle-même. Aucun phénomène NL ne peut apparaître quand la lumière se propage en espace libre.



Dans le cas de l'optique classique linéaire où la polarisation induite  $\vec{p}$  d'un système matériel dépend linéairement de l'intensité du champ électrique  $\vec{E}$ , la propagation de la lumière dans un milieu transparent est gouvernée par ses propriétés diélectriques et la réponse au champ électromagnétique, au niveau microscopique, est exprimée par la polarisation:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (\text{III.15})$$

Avec  $\alpha$  est la polarisabilité linéaire.

L'expression la plus utilisée afin d'exprimer la polarisation macroscopique est alors [31] :

$$\vec{p} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \quad (\text{III.16})$$

Le terme  $\chi^{(1)}$  représente la susceptibilité linéaire. Il est directement relié à l'indice de réfraction linéaire du milieu également responsable de l'absorption linéaire et est le seul terme non négligeable lorsque l'intensité de l'onde électromagnétique est faible.

L'équation (III.16) est la relation sur laquelle l'optique a été construite avant 1961. En raison des lasers et les champs élevés qu'ils produisent, la réponse du milieu à une telle excitation n'a plus la forme linéaire, donc il est maintenant nécessaire de tenir compte d'autres termes dits non linéaires qui apparaissent dans l'équation précédente (équation III.16). Ceci est accompli par l'écriture de la nouvelle expression de la polarisation qui dépend du champ électrique comme une expansion en série de Taylor en fonction des puissances carrées, cubes ou plus, de l'intensité de l'onde incidente.

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E + \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2 + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3 + \dots \quad (\text{III.17})$$

Où les termes  $\chi^{(2)}$  et  $\chi^{(3)}$  sont les susceptibilités non linéaires respectivement d'ordre deux et trois,  $E$  champ électrique et  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide.

Le deuxième terme  $\chi^{(2)} \vec{E}^2$  correspond à l'optique non linéaire produisant des effets du second ordre comme par exemple la génération de la seconde harmonique. Il dépend fortement de la symétrie du milieu.

Le troisième terme  $\chi^{(3)} \vec{E}^3$  correspond à l'optique non linéaire produisant des effets du troisième ordre. Ces effets ne dépendent pas de la symétrie du milieu car ils peuvent intervenir même dans les milieux possédant un centre d'inversion. On peut citer comme exemples, la génération de la troisième harmonique, diffusion Raman etc.

Les couches minces  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  peuvent présenter des propriétés optiques non linéaires importantes. Pour une analyse supplémentaire des données optiques, le paramètre de polarisation non linéaire de troisième ordre est discuté. Le prétendu de la susceptibilité optique non linéaire est un paramètre important car il donne une indication sur la possibilité

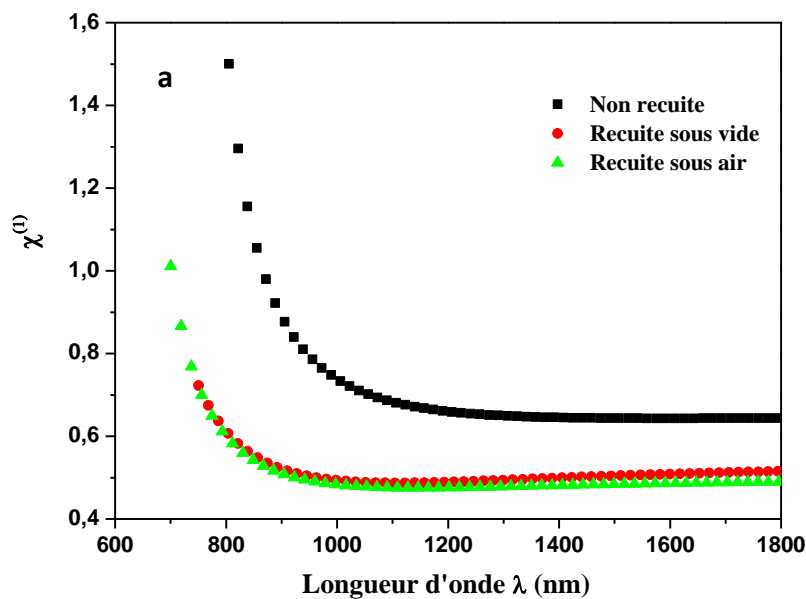
d'utiliser ces couches minces pour la commutation optique et dans les dispositifs photoniques. Les susceptibilités non linéaires de troisième ordre des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  sont calculées en utilisant équation (III.18), et les spectres sont représentés sur la Figure III.22.

$$\chi^{(3)} = A(\chi^{(1)})^4 = A \left[ \frac{n^2-1}{4\pi} \right]^4 = A \left( \frac{E_d E_0}{4\pi[E_0^2 - (h\nu)^2]} \right)^4 \quad (\text{III.18})$$

Où A est une constante,  $A=1.7 \times 10^{-10}$  esu et  $\chi^{(1)}$  est la susceptibilité optique linéaire. Les liaisons chimiques covalentes et ioniques influencent fortement sur la magnitude de la non linéarité [32]. Pour la couche non recuite on observe une diminution de la susceptibilité de troisième ordre  $\chi^{(3)}$  en fonction de la longueur d'onde qui varie de  $8 \times 10^{-10}$  esu (800 nm) jusqu'à ce qu'elle disparaisse à 1200 nm. On note ainsi que  $\chi^{(3)}$  atteint son maximum dans le domaine entre le visible et le proche infrarouge. Les valeurs élevées de  $\chi^{(3)}$  sont dans la faveur des dispositifs de commutation optiques [33]. Pour  $h\nu \rightarrow 0$  équation (III.18) devient :

$$\chi^{(3)} = \frac{A}{(4\pi)^4} \left( \frac{E_d}{E_0} \right)^4 \quad (\text{III.19})$$

Les valeurs approximatives de  $\chi^{(3)}$  (pour  $h\nu \rightarrow 0$ ) (esu) des couches minces  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  non recuites, recuites sous vide et recuites sous air sont :  $2.858 \times 10^{-12}$ ,  $1.519 \times 10^{-12}$ ,  $0.706 \times 10^{-12}$  esu respectivement. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles reportées pour les matériaux organiques et hybrides [34-35].



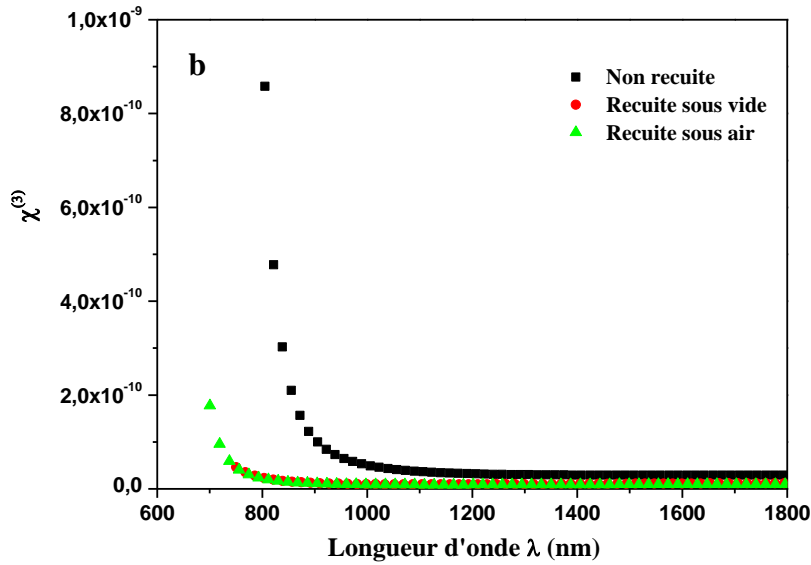


Figure III.22 : la variation de a) la susceptibilité linéaire  $\chi^{(1)}$  et b) non linéaire  $\chi^{(3)}$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  pour les différentes couches minces recuites et non recuites

L'indice de réfraction non linéaire qui est lié à la susceptibilité non linéaire  $\chi^{(3)}$  et l'indice de réfraction linéaire sera exprimé par la relation suivante [35]:

$$n_2 = \frac{12\pi}{n_0} \chi^{(3)} \quad (\text{III.20})$$

La Figure III.23 montre la fonction de  $n_2(\lambda)$  pour les couches minces  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  recuite et non recuite. La variation de  $n_2$  suit la même tendance que  $\chi^{(3)}$  ainsi leurs valeurs sont affectées par le recuit, on observe une diminution en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  de ces derniers. Il a été montré que pour des couches nanocristallines de platine octaéthylporphyrine (PtOEP)[35] que la valeur de  $\chi^{(3)}$  diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Comme la taille des grains des couches minces recuites est grande (démonstré par l'analyse AFM), le champ local sera moyenné et son effet sera réduit. En conséquence les valeurs de  $\chi^{(3)}$  et  $n_2$  seront diminuées.

Le coefficient d'absorption non linéaire peut être calculé en utilisant la relation suivante [34] :

$$\beta = \frac{KE_p^{1/2}F}{n^2E_g^3} \quad (\text{III.21})$$

Où  $K$  est une constante ( $3100 \text{ cm GW}^{-1}$ ),  $E_p$  est le paramètre énergétique de Kane qui est d'environ  $21 \text{ eV}$  pour la plupart des semi-conducteurs à gap direct [36],  $E_g$  est l'énergie du gap pour la couche mince  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  et  $F$  est une fonction qui représente la dispersion de  $\beta$  par rapport à l'énergie des photons incidents ( $h\nu$ ). Cette fonction, dépend de la structure de bande du matériau, détermine les états d'énergie qui sont couplés et peut être calculé en utilisant la relation [37]:

$$F = \frac{([2h\nu/E_g]-1)^{3/2}}{(2h\nu/E_g)^5} \quad (\text{III.22})$$

La Figure (III.24) montre la variation du coefficient d'absorption non linéaire  $\beta$  en fonction de l'énergie des photons incidents. Il apparaît que le coefficient d'absorption non linéaire  $\beta$  augmente brusquement avec l'augmentation de l'énergie des photons jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur maximale à  $h\nu = 1,34\text{eV}$  et  $1,55$  pour les couches minces non recuites et recuites respectivement. Ensuite  $\beta$  commence à diminuer avec l'augmentation du  $h\nu$ . Il est à noter que le processus de recuit diminue les valeurs de  $\beta$ . Le caractère amorphe de la couche non recuite est alors plus approprié afin d'exploiter les propriétés optiques non linéaires accrues de matériau.

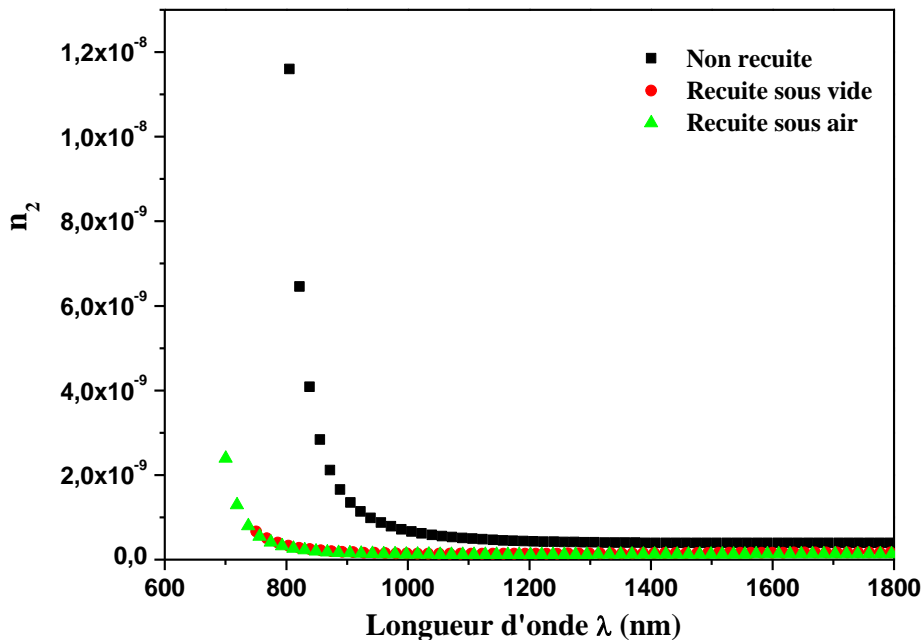


Figure III.23 : La variation de l'indice de réfraction non linéaire en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  pour les différentes couches recuite et non recuite

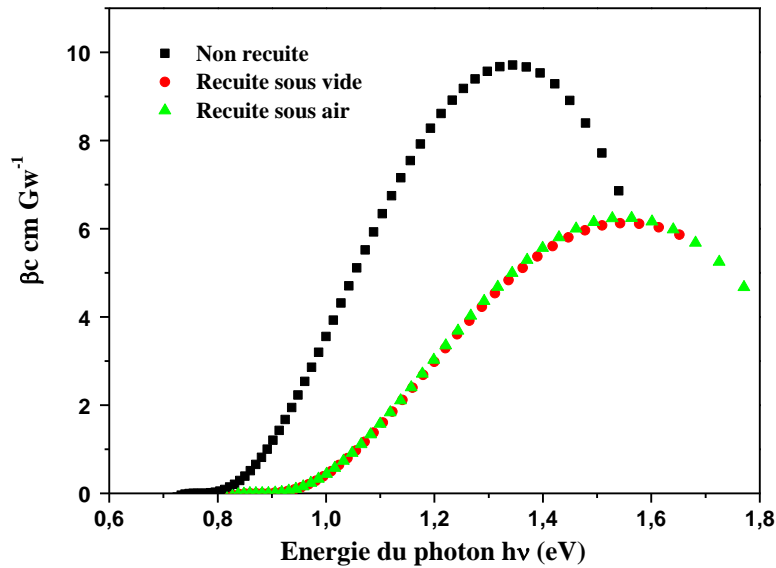


Figure III.24 : la variation du coefficient d'absorption non linéaire en fonction de l'énergie du photon  $h\nu$  pour les différentes couches minces recuite et non recuite

### Partie 3 : Etude de quelques propriétés du matériau $\text{SnSb}_2\text{S}_4$

#### III.1. Caractérisation de la poudre broyée

##### III.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X et affinement du diffractogramme

Le diffractogramme de diffraction des rayons X du composé  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$  en poudre est représenté sur la Figure III.25. L'identification des raies obtenues sur ce diffractogramme se fait par comparaison avec la base de données « Fiche JCPDS » de références n° 00-0 35-1496. Le balayage de l'angle de diffraction est réalisé dans la gamme  $10^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ . On observe plusieurs pics de diffraction situés à  $2\theta$  différents ayant les plans réticulaires indiqués sur le diffractogramme. L'analyse de ces pics montre que seule la phase  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$  est présente et que la poudre obtenue est de nature polycristalline avec une structure orthorhombique ( $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma$ ) de groupe d'espace Pnnm. Nous avons déterminé les paramètres de maille a, b, c à partir des l'expression de la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{III.23})$$

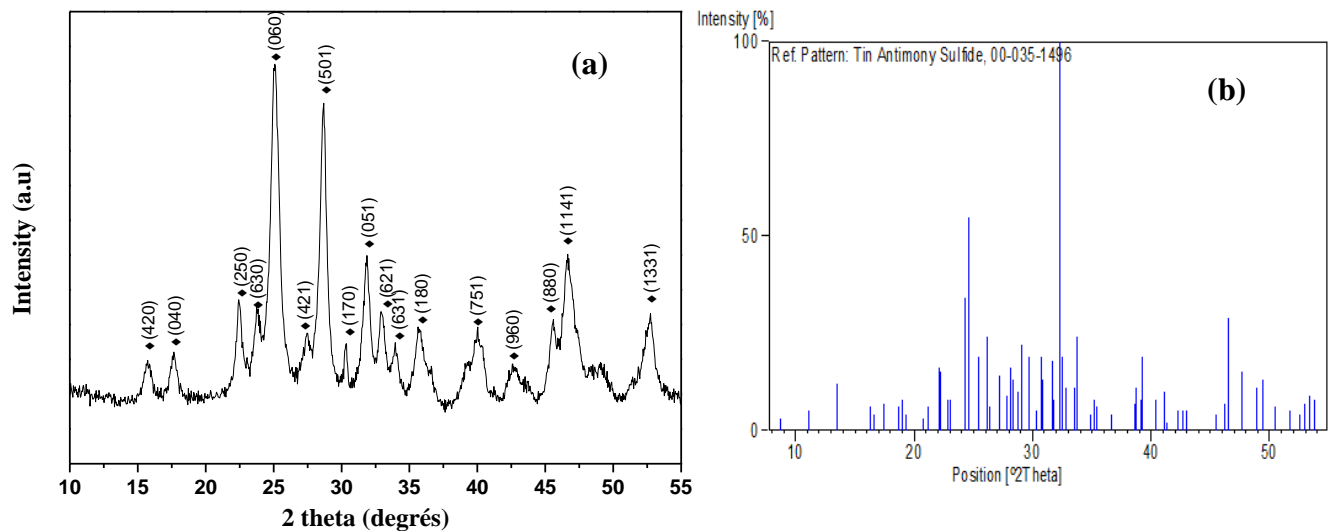
La structure cristallographique de la poudre broyée  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$  a été étudiée à l'aide de l'analyse Reitveld en employant les données de diffraction des rayons X, Figure III.26. Le fit est meilleur quand le GOF est proche de 1.

Les paramètres cristallins du  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$  en poudre préparés par mécanosynthèse ainsi les paramètres d'affinement Reitveld sont indiqués dans le tableau III.5 suivant :

La poudre broyée	Paramètres cristallins (Å)	Paramètres issus du programme Maud	GOF
$\text{SnSb}_2\text{S}_4$	a= 25.70	a= 25.75	1.05
	b= 20.16	b= 20.25	
	c= 3.89	c= 3.91	

**Tableau III.5 :** Les valeurs des paramètres cristallins calculés ainsi les paramètres déterminés en utilisant le programme MAUD pour la poudre broyée  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$

Les valeurs des paramètres de maille obtenues par broyage mécanique de ce matériau sulfosel sont en bon accord avec celles de la littérature [38]



**Figure III.25 :** Diffractogramme de la diffraction des rayons X de la poudre du matériau  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$  synthétisée (a) par broyage mécanique à haute énergie et théorique (b).

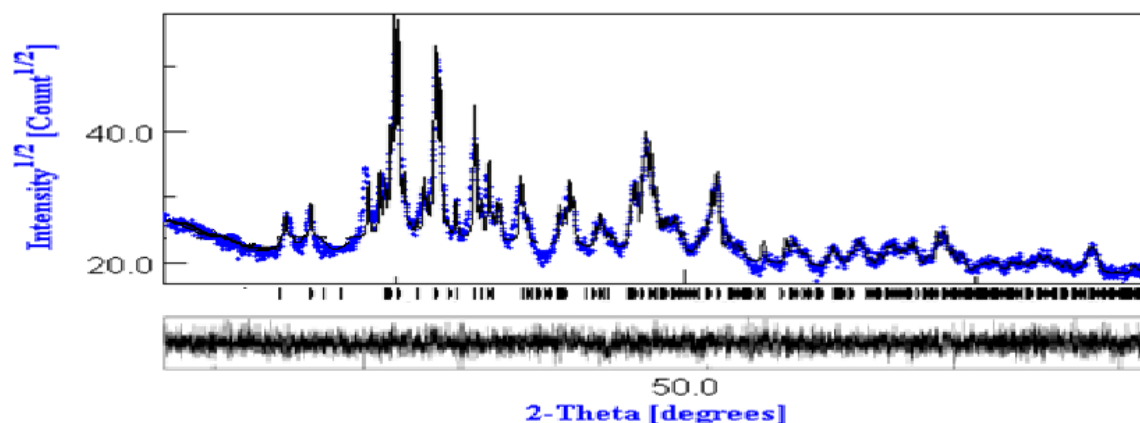


Figure III.26 : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayon X de poudre  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$  synthétisée par broyage mécanique à haute énergie.

### III.1.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est l'une des techniques d'analyse qui sert à identifier et caractériser les éléments ainsi les molécules. La Figure III.27 montre le spectre Raman mesuré pour la poudre  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$ . Certains modes de vibrations sont observés :  $95\text{cm}^{-1}$ ,  $115\text{cm}^{-1}$ ,  $152\text{cm}^{-1}$ ,  $180\text{cm}^{-1}$  et  $307\text{cm}^{-1}$ , confirmant la nature polycristalline de notre matériau. Les pics de déplacement Raman situés à  $95\text{cm}^{-1}$  et  $180\text{cm}^{-1}$  sont attribués au mode de vibration Sn-S [39-40]. Nous pouvons également noter la présence d'un pic qui correspond au mode d'élongation S-S dans la vibration  $\text{S}_2\text{Sb-S-S-Sb}_2\text{S}$  à  $115\text{cm}^{-1}$ [41]. Le pic à  $152\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  [42]. On observe ainsi la présence d'une bande de vibration très large à  $307\text{cm}^{-1}$  qui est attribué au mode d'élongation S-S [43], cette bande autour de  $230$  à  $360\text{cm}^{-1}$  est caractéristique à la vibration du réseau  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$ .

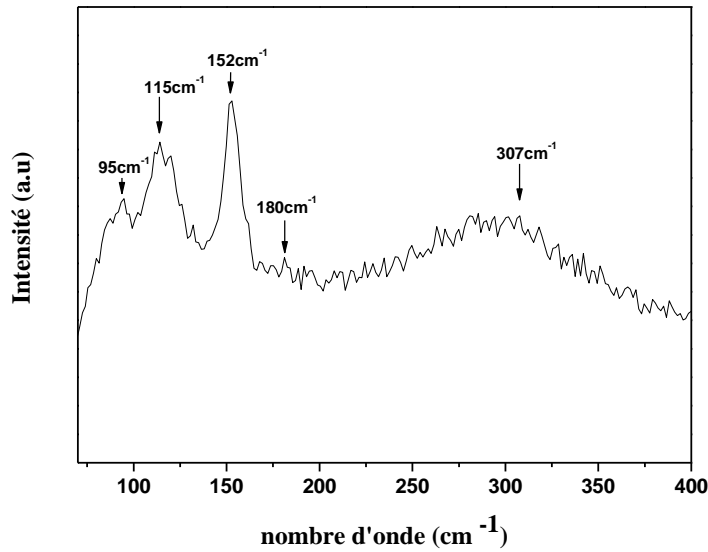


Figure III.27 : Spectre Raman de la poudre  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$  synthétisée par broyage mécanique à haute énergie.

## III.2. Caractérisation de la couche mince $\text{SnSb}_2\text{S}_4$

### III.2.1. Caractérisations optiques

#### III.2.1.1. Le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction

Le rendement des cellules solaires dépend principalement de la lumière absorbée par la couche absorbante, au point de vue technologique la couche absorbante doit avoir un gap optimal pour absorber la plus large gamme des longueurs d'ondes du spectre solaire avec un coefficient d'absorption élevé. La Figure III.28 représente la variation du coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de l'énergie des photons incidents ( $h\nu$ ) de la couche mince de  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$  préparée par évaporation thermique. Cette couche d'une épaisseur de 400 nm a un coefficient d'absorption dépassant  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  dans le domaine du visible. Ce résultat est important vu l'intérêt que présente le coefficient d'absorption dans le rendement des cellules solaires [44].

Le coefficient d'extinction  $k$  caractérise l'atténuation de l'énergie lumineuse incidente lors de la traversé du matériau. Pour l'étude du coefficient d'extinction  $k(\lambda)$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ , nous avons tracé sur la Figure III.29 la fonction  $k=f(\lambda)$  en appliquant la relation III.6. La Figure III.29 montre l'évolution du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  de la couche mince  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$ , d'après cette figure nous constatons que les



valeurs de  $k(\lambda)$  sont relativement élevées dans la région de forte absorption (375-600) nm. Cette augmentation est due à l'absorption intrinsèque pour les énergies supérieures au gap. Nous notons aussi que les valeurs de  $k(\lambda)$  diminuent en fonction de la longueur d'onde dans la gamme du visible et du proche infrarouge (zone de forte absorption).

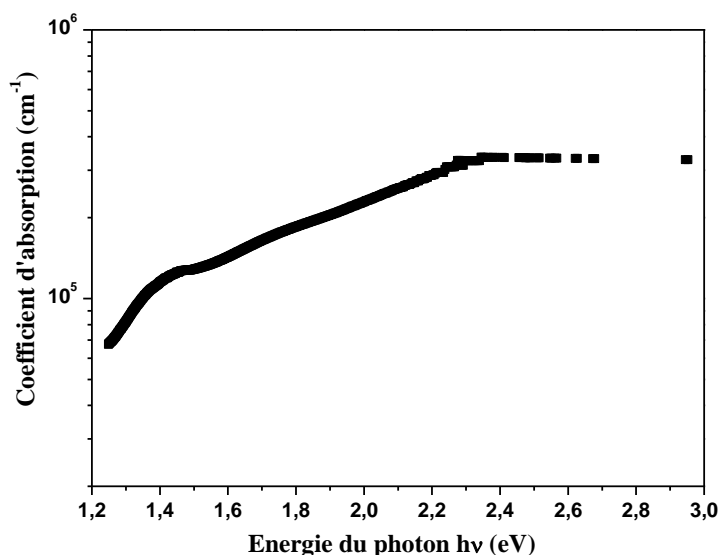


Figure III.28 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de  $h\nu$  de la poudre  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$  synthétisée par broyage mécanique à haute énergie.

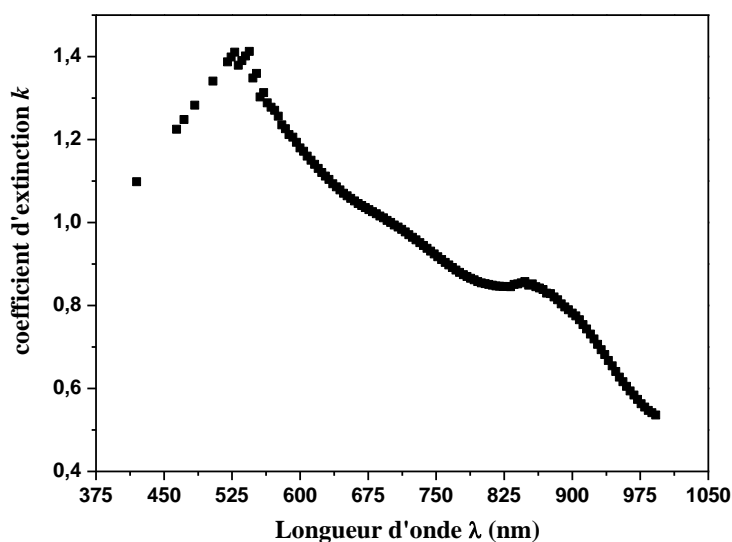
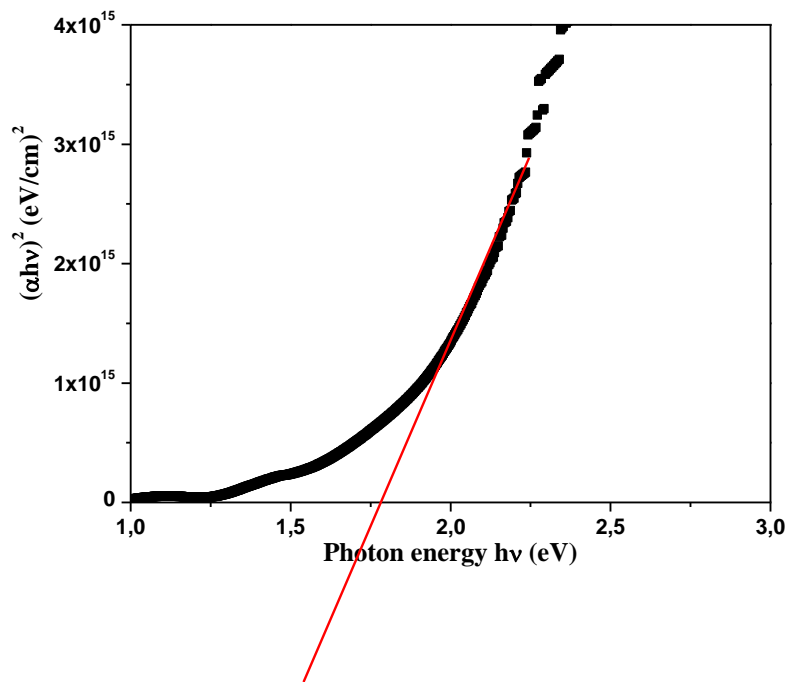


Figure III.29 : Variation du coefficient d'extinction en fonction de  $\lambda$  de la poudre  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$  synthétisée par broyage mécanique à haute énergie.

### III.2.1.2. Energie de la bande interdite

L'énergie de la bande interdite des matériaux est parmi les importants paramètres concernant le domaine de la production des cellules solaires. Dans le présent travail, nous l'avons déterminé à partir des mesures optiques comme expliqué ci dessus.

La détermination de la transition directe permise de la couche mince SnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> élaborée par évaporation thermique sur un substrat non chauffé est présentée sur la Figure (III.30). La valeur de E<sub>g</sub> de cette couche mince préparée à partir de la poudre broyée par mécanosynthèse: est de l'ordre de 1.79 eV .Cette valeur est très comparative à celle obtenue par d'autre chercheurs [45].

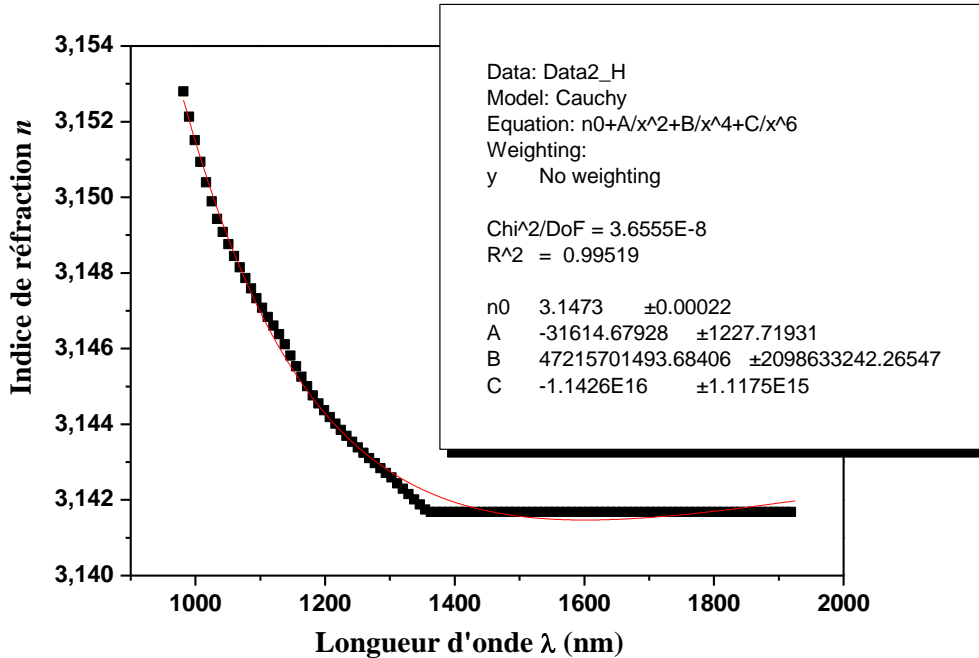


*Figure III. 30 : Variation de la transition directe de la couche mince SnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> préparée à partir de la poudre broyée par mécanosynthèse.*

### III.2.1.3. L'indice de réfraction

La mesure de l'indice de réfraction de notre couche mince SnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> a été effectuée en utilisant la méthode proposée par Swanepoel. Les indices de réfraction de la couche mince en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  peut être modélisé par l'équation de dispersion de Cauchy (III.5). Les paramètres du fit ainsi que l'indice de réfraction lorsque  $h\nu$  tend vers zéro, sont illustrés sur la Figure (III. 31). On observe une diminution de  $n$  lorsque la longueur d'onde est augmentée, ce qui est compatible avec la dispersion normale de la matière. Alors à des valeurs

d'ondes plus élevées l'indice de réfraction a tendance à se stabiliser à des valeurs constantes ou statiques présentant un comportement non dispersif.



**Figure III. 31 : Variation de l'indice de réfraction de la couche mince SnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$**

La dispersion joue un rôle important dans la recherche pour les matériaux optiques, parce que cette dernière est un facteur significatif dans la communication optique ainsi dans la conception des dispositifs désignés pour la dispersion spectrale. La dispersion de l'indice de réfraction de notre couche mince a été analysée suivant le modèle à un oscillateur introduit par Wemple-Didomenico.

On porte sur La Figure III. 32 la variation de  $(n^2-1)^{-1}$  en fonction du carré de l'énergie du photon  $(h\nu)^2$  de La couche mince SnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> élaborée par la technique d'évaporation thermique sous vide sur un substrat non chauffé.

Ainsi la représentation graphique de  $\epsilon_r$  et  $(-4\pi\chi_e)$  en fonction de  $\lambda^2$  de la couche traitée sous vide est représentée sur les Figures III.33 et III.34 respectivement.

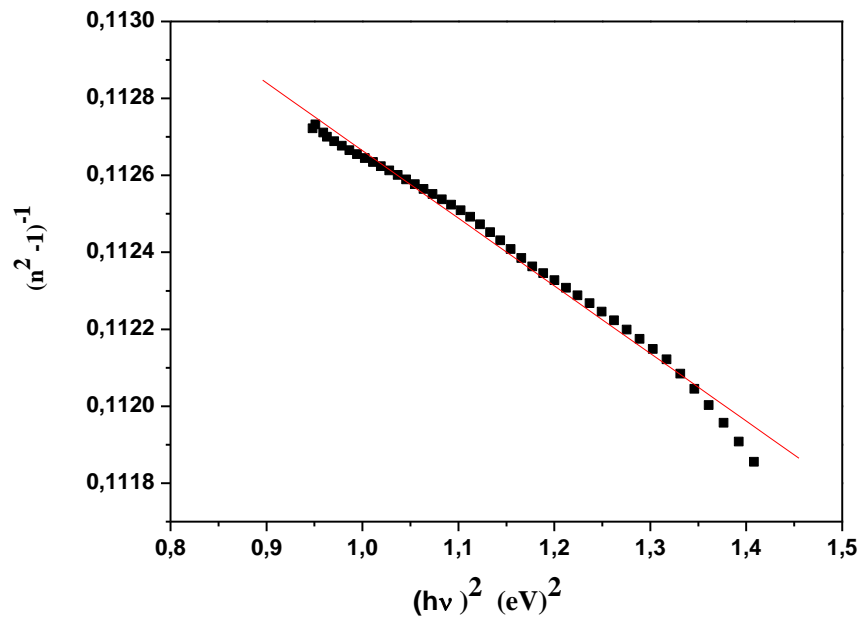


Figure III. 32 : Variation de  $(n^2-1)^{-1}$  en fonction de  $(hv)^2$  de la couche mince  $SnSb_2S_4$

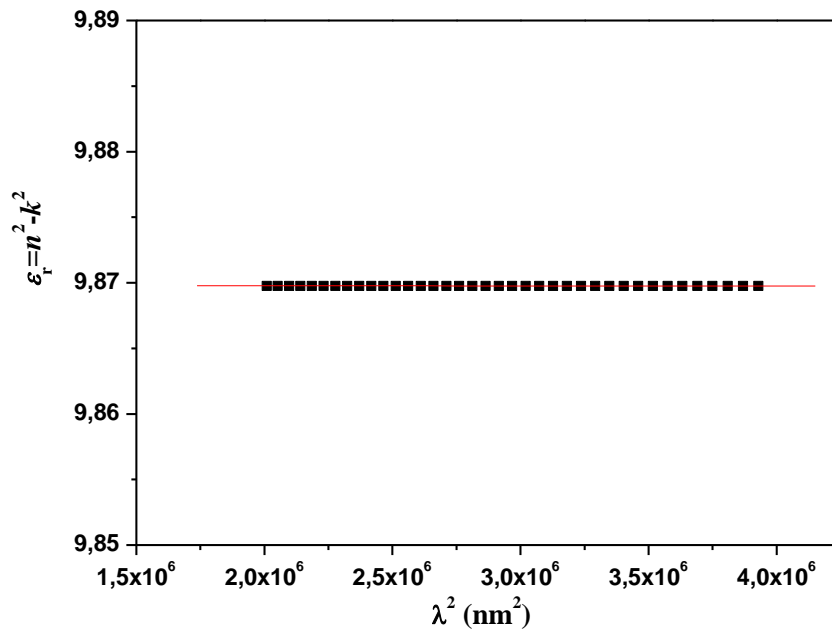


Figure III.33 : Variation de  $\epsilon_r$  en fonction de  $\lambda^2$  de la couche mince  $SnSb_2S_4$

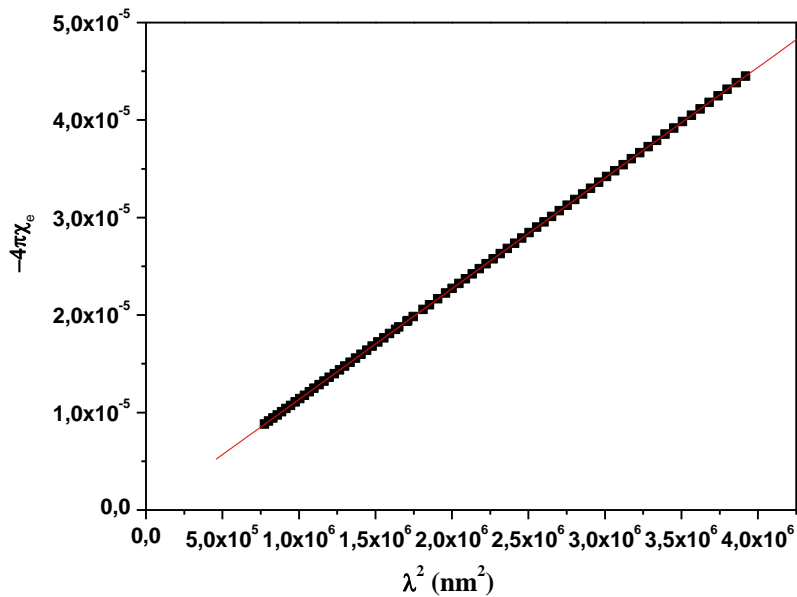


Figure III.34 : Variation de  $-4\pi\chi_e$  en fonction de  $\lambda^2$  de la couche mince  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$

Les valeurs obtenues de  $N/m^*$ ,  $\epsilon_\infty$ ,  $\chi_e$ ,  $E_0$  et  $E_d$  sont respectivement :  $1.25 \times 10^{44} \text{ kg}^{-1}\text{m}^{-3}$ , 9.86,  $[6.669 \times 10^{-7} - 35.426 \times 10^{-7}]$ , 10.41 et 72.19

### III.2.1.4. La conductivité optique et les propriétés diélectriques

La conductivité optique est définie comme le transport des photons dans un matériau et l'un des outils puissants pour étudier les états électroniques des semi-conducteurs. La conductivité de la couche mince  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$  est évaluée en utilisant l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'absorption  $\alpha$ . La Figure III.35 montre la variation de  $\sigma$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ . Les valeurs de la conductivité optique proviennent de la transition de bande due à l'interaction électron-photon.

La constante diélectrique  $\epsilon$  peut être exprimée sous forme d'une équation complexe dont la forme  $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$ , où  $\epsilon_1$  est la partie réelle tandis que  $\epsilon_2$  est la partie imaginaire. La partie réelle  $\epsilon_1$  et la partie imaginaire  $\epsilon_2$  de la constante diélectrique sont liées à l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  selon les équations III.9, III.10. La Figure III.36 montre les parties réelles et les parties imaginaires de la constante diélectrique en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ , comme on peut le voir sur ces figures  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  décroissent à mesure que

la longueur d'onde augmente. La Figure III.37 montre le facteur de perte diélectrique en fonction de  $\lambda$ . Nous notons que la perte diélectrique est décroissante avec la longueur d'onde  $\lambda$  ce qui permet l'utilisation de ces matériaux pour les applications électro-optique.

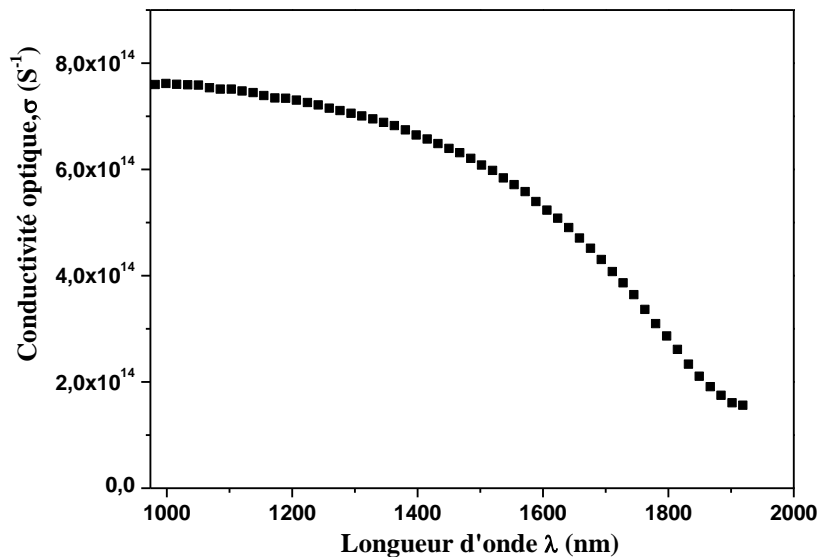
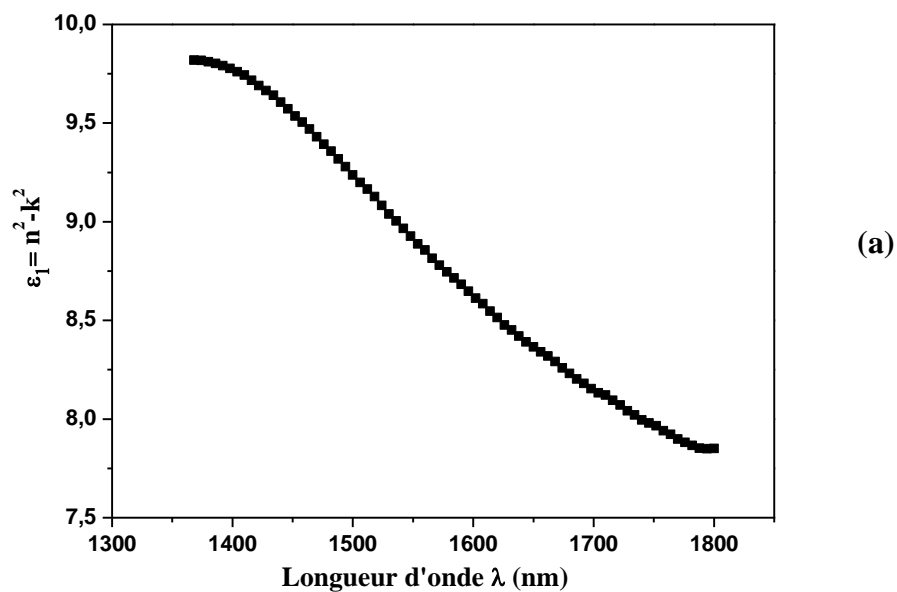


Figure III.35 : La variation de la conductivité optique  $\sigma$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  pour la couche mince  $SnSb_2S_4$



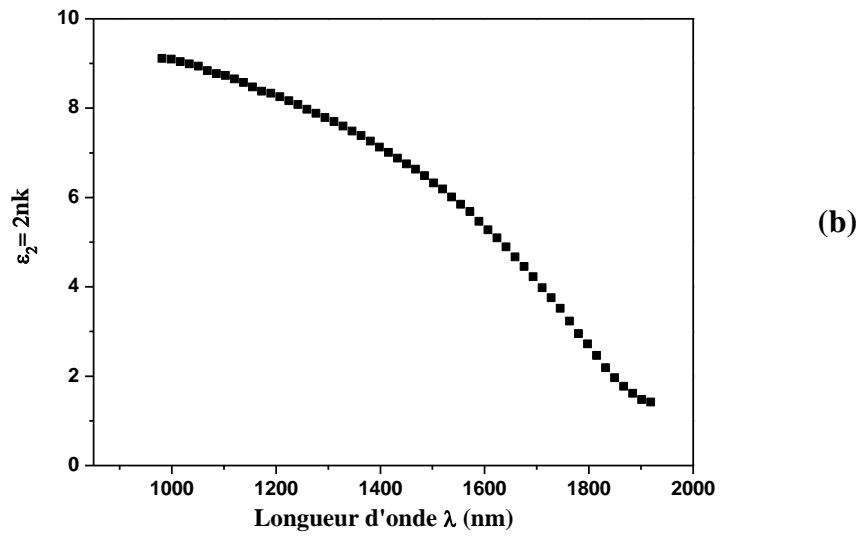


Figure III. 36 : La variation de la partie réelle (a) et la partie imaginaire (b) de la constante diélectrique complexe en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  pour la couche mince  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$

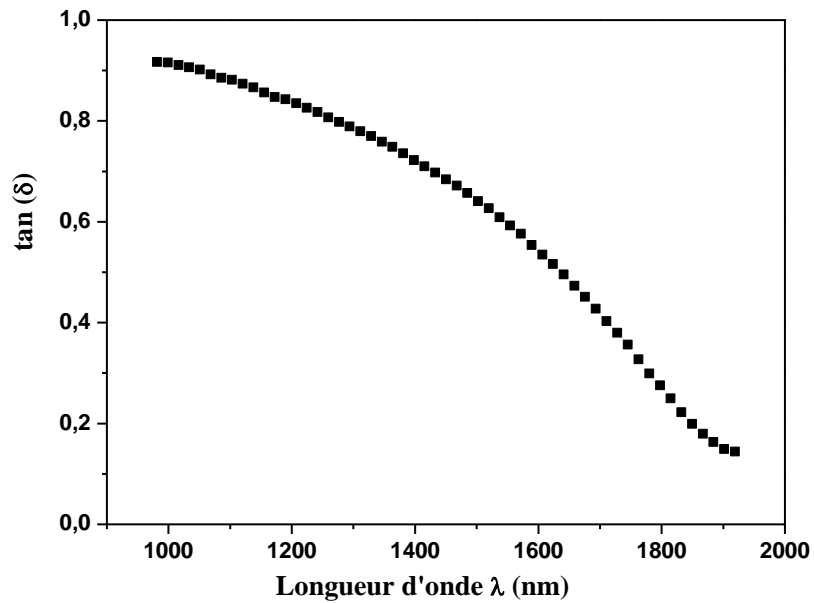


Figure III.37 : La variation du facteur de perte ( $\delta$ ) en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  pour la couche mince  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont porté sur la synthèse et l'étude des propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces des matériaux  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  ainsi  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$ . Ces dernières ont été déposées sur des substrats en verre non chauffés par la technique d'évaporation thermique sous vide. Nous avons mis en évidence l'influence des différentes conditions de recuit sur les propriétés physico-chimiques des couches minces  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

Cette étude est scindée en trois parties. La première partie concerne la synthèse des poudres de matériaux voulus en utilisant la technique de la mécanosynthèse à partir des éléments pris dans les proportions stœchiométriques. La deuxième partie consiste à l'élaboration des couches minces des matériaux  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$  et  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  par la technique d'évaporation thermique sous vide. Ensuite, les couches minces  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  élaborées sur des substrats de verre non chauffés ont subi deux types de recuit : un recuit thermique sous vide pendant 2 heures à la température  $200^\circ\text{C}$  et un recuit à l'air pendant 1h à  $300^\circ\text{C}$ . Enfin, les caractérisations structurales, morphologiques et optiques des couches et des poudres élaborées par diverses techniques et l'analyse des résultats obtenus a été effectuée.

La réussite de la synthèse des poudres  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  était d'un intérêt primordial pour le bon déroulement de nos travaux ultérieurs (élaboration et caractérisation des couches minces). Pour s'assurer de la réussite de cette étape, la poudre du matériau a subi des caractérisations structurales en utilisant la diffraction des rayons X ainsi un affinement des diffractogrammes, la spectroscopie Raman et la spectroscopie photo-électronique (XPS).

L'analyse par DRX a montré que la poudre  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  synthétisée cristallise dans une structure tétragonale avec une orientation préférentielle (112). Les résultats obtenus par DRX ont été confirmés par XPS. Alors que l'obtention de la poudre du matériau  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$  est ainsi confirmé par analyse DRX et spectroscopie Raman. Ces résultats révèlent que la synthèse de nos matériaux a été effectuée avec succès.

Afin d'étudier les effets de différentes conditions de recuit (sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques de nos échantillons, les couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  ont été caractérisées par des différentes techniques telles que ; la diffraction des rayons X (DRX) et des images par microscope à force atomique (AFM) ont été prises de la surface des couches de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . Des mesures optiques ont été déterminées par un spectrophotomètre UV-Visible pour déterminer les propriétés optiques de nos échantillons en fonction des



conditions de recuit. Nous avons ainsi étudié quelques propriétés optiques et structurales du matériau  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$ .

L'analyse des résultats de la transmission optique ainsi de la réflexion des couches minces  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  en fonction des différentes conditions de recuit a montré que le recuit a pour effet d'améliorer l'absorption optique des couches minces  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

La valeur des coefficients d'absorption des couches minces élaborées est élevée et avoisinent la valeur  $10^5\text{cm}^{-1}$ . Les valeurs des bandes interdites varient de 1.53 eV à 1.75 eV pour le  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  et il est de l'ordre de 1.79 eV pour la couche mince  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$ . D'autres paramètres optiques ont été estimés à savoir : le coefficient d'extinction ( $k$ ), l'indice de réfraction ( $n$ ), la conductivité optique et les parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique complexe. Ces paramètres présentent une décroissance avec l'augmentation de la longueur d'onde. Pour des grandes longueurs d'onde, des valeurs plus faibles de  $k$  ont été signalées indiquant la haute transparence des couches.

Nous avons analysé le comportement optique des couches  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  et  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$  dans le domaine spectral du visible en appliquant le modèle théorique de Wemple-Didomenico et Spizer-Fan. Les mesures optiques portées sur les couches minces  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  ont montré que les propriétés optiques de ce matériau sont affectées par le recuit.

Egalement la détermination de la dispersion de l'indice de réfraction pour les couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  nous a donné une estimation du coefficient de Verdet ( $V=1.81\text{ cm}^{-1}\text{G}^{-1}$  pour la couche recuite sous vide) ainsi d'autres paramètres comme la susceptibilité non linéaire  $\chi^{(3)}$  l'indice de réfraction  $n^{(2)}$  et le coefficient d'absorption  $\beta$  non linéaire.

Enfin les différents paramètres que l'on peut l'envisager pour la suite de ce travail sont :

- Des efforts doivent être effectués pour optimiser les performances de l'élaboration de ces matériaux prometteurs, et pour améliorer les propriétés des couches minces pour qu'elles soient adéquates pour l'application aux domaines photovoltaïques et aux dispositifs optoélectroniques.
- De nombreuses caractérisations sont possibles que ce soit les caractérisations électriques (des mesures de résistivité électrique...)
- L'utilisation d'autres types de supports tels que les substrats en quartz ou en silicium serait également intéressante.
- Un dopage aussi sera du grand intérêt pour mieux étudier les propriétés électriques de ce matériau.

### Chapitre I

- [1] DANIEL LINCOT Directeur de recherches au CNRS, *Découverte* 344 – 345, (2007), p.47
- [2] A. E. Becquerel, *Comt Rend. Académie des Sciences*, **9**, (1839), p.561.
- [3] D.M. Chapin, C.S. Fuller et G.L. Pearson, “A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power,” *Journal of Applied Physics* **25**,(1954),p .676
- [4] D .Hassina, “Cellules solaires photovoltaïques plastiques nanostructures,” Thèse de doctorat, université d’Angers, (2009).
- [5] D. C. Reynolds, G. Leies, L. L. Antes and R. E. Marburger, *Phys. Rev.* **96**, (1954), p.533
- [6] LA Lamont; *History of Photovoltaic’s*, in *Comprehensive Renewable Energy*, Elsevier, **1** (2012) p.31 - 45.
- [7] S. Wagner, J. L. Shay, P. Migliorato and H. Kasper, *Appl. Phys. Lett.* **25**,(1974), P.8
- [8] R .Tuttle, DS .Albin, JP .Goral, R. Noufi. Secondary and polymorphic phase behavior of thin film CuInSe<sub>2</sub>, 21<sup>st</sup> photovoltaic. Specialists. Conference, N.Y.; (1990).
- [9] Rajesh A. Joshi, S .Vidya. Taur, Ramphal Sharma ,*Solar Energy* 86, (2012),p. 301–306.
- [10] J. Hedstrom, H. Olsen, M. Bodegard, A. Kylner, L.Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh and H. W.Schock, , *Proc. 23<sup>rd</sup> IEEE PV Spec. Con.*, Louisville, KY, 1993. IEEE, New York, (1993), p. 364.
- [11] A. M Gabor, J. R.Tuttle, M. A .Contreras, D. S. Albin, A.Tennant, A. M. Hermann et R. Noufi, *AIP Conf Proc.* 306, *Proc. Of the 12th NREL Photovoltaic Program Review Meeting.* AIP, New York, (1994), p. 59.
- [12] J. R. Tuttle, M. A. Contreras, T. J .Gillespie, K. R .Ramanathan, A. L.Tennant, J., Keane, A. M. abor and R. Noufi, *Progress in PV: Research and Applications* **3**, (1995), p.235.
- [13] J. R. Tuttle, M. A. Contreras, A. M.Gabor, K. Ramanathan, A. L. Tennant, D. S.Albin, J. Keane et R. Noufi. *Prog. In Photovoltaic’s*, Nov-Dee, (1995) (in press).
- [14] G. Masson, M. Latour, M. Rekinge, I.T. Theologitis et M. Papoutsis. *Global Market Outlook for photovoltaics.* Technical report, EPIA, (2013).
- [15] National Center for Photovoltaics NREL. Best research cell efficiencies. 2015. [www](http://www.nrel.gov)
- [16] U. Rau, M. Schmitt, F. Engelhardt, O. Seifert, J. Parisi, W. Riedl, J. Rimmasch et F. Karg, *Impact of Na and S incorporation on the electronic transport mechanisms of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells*, *Sol. State. Comm.* **107**, (1998), p. 59.
- [17] M. Bodegård, L. Stolt et J. Hedström, *The influence of Na on the grain structure of CIS films for photovoltaic applications*, *Proc. 12ème EUPVSEC*, Amsterdam ,(1994), P.1743.
- [18] M. Ruckh, D. Schmid, M. Kaiser, R. Schäffler, T. Walter et H.W. Schock, *Influence of substrates on the electrical properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films*, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* **41**, (1996), p. 335.
- [19] F. Kessler, *Thin Solid Films*, **480**, (2005), p.491–498.
- [20] Sébastien quoazola, *Epitaxie en Phase Vapeur de silicium sur silicium mesoporeux pour report sur substrats économiques et application photovoltaïque bas coût*, thèse de doctorat,2003 p16.

- [21] A. Bouloufa, "Etude et caractérisation des semiconducteurs ternaires et quaternaires  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  par spectroscopie photoacoustique", Thèse de doctorat, Université de Sétif (2008).
- [22] Ouanoughi Asma, "Amélioration d'absorption des cellules solaires par l'utilisation des cristaux photoniques en couches minces," Thèse de doctorat, Université de Mesila, 2016.
- [23] W. Shockley, Hans J. Queisser, *J. APPL. PHYS.* **32**, (1961), p.510
- [24] J. I. Pankove, Prentice-Hall Inc. Englewood N.J. (1971), p.36.
- [25] Zouach Foudil, étude de la concentration solaire sur les performances des systèmes photovoltaïque, "Thèse de magistère, Université de Mentouri Constantine, 2009.
- [26] Medjelled Yamina, "Effet de la Résistance Série sur les Performances d'une Cellule Photovoltaïque à Multi jonction sous concentration solaire. Approximation de forte injection "Mémoire de Magister", (2012).
- [27] Nichapour Oleksiy, simulation, fabrication et analyse de cellule photovoltaïque à contacte arrières interdigités, "Thèse de doctorat". L'institut national des sciences appliquées de Lyon (2005).
- [28] S. M. Sze, *Physics of semiconductor Devices*, second edition, Copyright. C.(1981) by John, Wiley and Son, Inc.
- [29] Y. Sayade, Détermination de la longueur de diffusion des porteurs de charges minoritaires dans le silicium cristallin par interaction lumière matière, "Thèse de Doctorat", INSA- Lyon, (2009).
- [30] J. Zhao, A. Wang, S.R. Wenham, Proc. 13th European PV Solar Energy Conference, Nice, France (1995), p.1566-1569.
- [31] I. Bouchama, "Contribution à l'amélioration des performances des cellules solaires  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ , "Thèse de doctorat", Université de Sétif (2012).
- [32] B. SPINNER, E. FABRE, J. C. MULLER, Une Politique De Recherche Et Développement Pour Des Energies Durables, « Les Composants photovoltaïques pour la production d'énergie », (2003), p.104
- [33] Mohammed Krarroubi Asmaa, structure oxyde /métal/oxyde destinée à remplacer les oxydes transparents conducteurs classiques dans les cellules solaires par effet photovoltaïque," Mémoire de Magister ", Université d'Oran.
- [34] D.E. Carlson, C. R. Wronsky, *Appl. Phys. Letter.* **26**, (1976), p.602.
- [35] B.V. Roedern, Proc of the NCPV and solar program Review Meeting, (2003), p.552.
- [36] T. L. Chu, S. S. Chu, S. T. Ang, R. D. Hang, K. Lyn Zweibel, H. S. Ullal, Proc of 19<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists. Conf. New York, (1975), p.497.
- [37] Science Université de Nantes. [En ligne]. [Consulté le 15 Mai 2009]. Disponible sur : <http://www.sciences.univ-nantes.fr/physique/recherche/lamp/fr/photop/part3.pdf>
- [38] X. WU, *Solar Energy* . **77**, (2004), p.803.
- [39] K. Kuribayashi, H. Matsumoto, H. Uda, Y. Komatsu, A. Nakao and S. Ikigami, *Jap Journal of Applied Physics.* **22**, (1983), p.1828.

- [40] J. S. SEOL, S. Y. LEE, J. C. LEE, H. D. NAM and K. H. KIM, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **75**, (2003), p.155-162.
- [41] F. Y. LIU, K. ZHANG, Y. Q. LAI, J. LI and Z. A. ZHANG, *Electrochemical and Solid State Letters*, **13**, (2010), p. H379-H381.
- [42] H. KATAGIRI, K. JIMBO and K. MORIYA, *Proc. 3rd World Conf. on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, (2003) p. 2874.
- [43] H. KATAGIRI, M. NISHIMURA and T. ONOZAWA, *Proc. Power Conversion Conf.*, (1997) p. 1003.
- [44] H. KATAGIRI, N. ISHIGAKI and T. ISHIDA, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, (2001), p. 500-504.
- [45] P. K. SARSWAT, M. L. FREE, *Physica B*, **407**, (2011), p. 108-111.
- [46] W. WANG, M. T. WINKLER, O. GUNAWAN, T. GOKMEN, T. K. TODOROV, Y. ZHU and D. B. MITZI, *Adv. Energy Mater.* **4**, (2014), p.1301465.
- [47] S. Siebentritt, S. Schorr . *Photovoltaics Res. Appl.*, **20 (5)**, (2012), p .512-519.
- [48] U. Rau, J. H. Werner. *Appl. Phys. Lett.*, **84** (19), (2004), p. 3735-3737.
- [49] W. ZHAO, W. ZHOU and X. MIAO, *Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS)*, 7th IEEE, (2012) 502-505.
- [50] I. Zetis. Renewable energies transfer system (RETS) Article sur l'énergie solaire -Photovoltaïque
- [51] V.Y. Meritt, *IBM Journal of Research and Development*. **22**, (1978), p. 353.
- [52] C.W. Tang, *Applied Physics Letters*. **48**, (1986), p.183.
- [53] S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz et J.C. Hummelen, *Applied Physics Letters*. **78**, (2001), p. 841.
- [54] Y. Kim, S. Cook, S. Tuladhar, S. Choulis, J. Nelson, J. Durrant, D. Bradley, M. Giles, L. Mc Culloch, C. S. Ha, and M. Ree, *Nature Materials*. **5**, 197, p. (2006).
- [55] N. Kohara and Al., *Proc. 14<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain*, (1997), p.1274.
- [56] E. Willam, U. Malm, T. Jarmar, O. Lundberg, M. Edoff, L. Stolt, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **20**, (2012), p.851-854. World-record Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based thin-film sub-module with 17.4% efficiency.
- [57] H. Dittrich, A. Stadler, D. Topa, H.J. Schimper, and A. Basch, *Physica Status Solidi (B)*(2009), conference.
- [58] H. Dittrich, A. Stadler, D. Topa, H.J. Schimper, and A. Basch, *Physica Status Solidi (A)*, **206** (2009), p. 1034
- [59] A. Gassoumi, and M. Kanzari, *The Mediterranean Journal of Electronics and Communications*, **5** (2009), p. 66
- [60] H. Dittrich, A. Stadler, D. Topa, H. J. Schimper, A. Basch, *Phys. Status Solidi (a)*, **206**, (2009) p.1034–1041.

- [61] H. Dittrich, A. Bieniok, U. Brendel, M. Grodzicki, D. Topa, *Thin Solid Films*, **515**, (2007), p. 5745-5750.
- [62] B. Goodman, *Nature* 179 (1957) 828-829.
- [63] Tom Markvart et Luis Castaner, *Thin-Films Solar Cells*, **1**, (2005), p.305, 312,322.
- [64] J. E. Faffe and Alex Zunger, *Phys. Rev.* **B29**, (1994), p. 1882.
- [65] Olesya Yarema, Maksym Yarema, et Vanessa Wood *Chem. Mater.* **30**, (2018), p.1446–1461.
- [66] C. Rinco, R. Marquez, *J. Phys. Chem. Sol* ; **60**, (1999), p.1865–1873.
- [67] L. Zhang, J. Liang, S. Peng, Y. Shi, J. Chen, *Mater. Chem. Phys.* **106** (2007) 296–300.
- [68] F. Kang, J.P. Ao, G.Z. Sun, Q. He, Y. Sun, *Mater. Chem. Phys.* **115** (2009) 516–520.
- [69] M.R.A. Magomedov, S.M. Ismailov, D.K. Magomedova, P.P. Khokhlachev, *Semiconductors* **34** (2000) 662–664.
- [70] W. Hönle, G. Kühn, UC. Boehnke. *Cryst. Res. Technol.* **23**, (1988), p.1347–1354.
- [71] T. Hanada, A. Yamana, Y. Nakamura, O. Nittono, T. Wada. *J. Appl. Phys.* **36**, (1997), p.1494–1497.
- [72] W. Paszkowicz, R. Lewandowska, R. Bacewicz. *J. Alloys Compd.* **362**, (2004), p.241–247
- [73]
- [74] Tsuyoshi Maeda, Weiyan Gong et Takahiro Wada, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, **4**, (2017), p.77–83.
- [75] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger, H. Katayama Yoshida, *Phys Rev.* **B 57**, (1998), p. 9642.
- [76] H.P. Wang, I. Shih, C.H. Champness, *Thin Solid Films.* **361**, (2000), 494.
- [77] N. S. Orlova, I. V. Bodnar, and T. L. Kushner. *Inorganic Materials*, **38**, (2002), p.3–7.
- [78] D. Schmid, M. Ruckh, F. Granwald, H.W. Schock, *J. Appl. Phys.* **73**, (1993), p. 2902–2909.
- [79] Ting Gao, Qi Zhang, Liang Li, Xing Zhou, Leigang Li, Huiqiao Li, et Tianyou Zhai. *Adv. Optical Mater.*, (2018), p.1800058.
- [80] G. N. Kryukova, M. Heuer, G. Wagner, T. Doering, K. Bente, *Journal of Solid State Chemistry*. **178**, (2005), p. 376
- [81] Nawel KHEDMI, Effet de l'épaisseur sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces des matériaux sulfosels  $\text{Sn}_x\text{Sb}_2\text{S}_{3+x}$  (avec  $x = 1, 2$  et  $3$ ), "Thèse de doctorat", Université TUNIS El Manar.
- [82] Ya. Nekrasov, M. P. Kulakov, and Zh. D. Sokolovskaya, *Geokhim.* **1**, (1975), p. 17
- [83] COPIE
- [84] A. Gassoumi, M. Kanzari, *Chalcogenide Letters*, **6**, (2009), p. 163 – 170.
- [85] N. Ali, S.T. Hussain, M.A. Iqbal, K. Hutching, D. Lane, *Optik*, **124**, (2013), p.4746– 4749.
- [86] A. Gassoumi, M. Kanzari, *Physica E* .**44**, (2011), p.71–74.

### Chapitre II

- [1] R. B. Schwarz and C. C. Koch, *Appl. Phys. Lett.* 49, (1986), p. 146.
- [2] J. S. Benjamin *Metall. Trans.*1, (1970), p. 2943.
- [3] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Progress Mater. Sci.* 46, (2001), p. 1-184.
- [4] H. Kimura, "Process design for solid state amorphization in high-energy ball milling", *Sol. State Phen.* 8-9, (1989), p.47-60
- [5] Y. Chen, Contribution à la physique du procédé de mécanosynthèse, "Thèse de l'Université d'Orsay" : rapport CEA R-5620 (1992).
- [6] POPA Florin, Elaboration et étude de poudres magnétiques douces (Ni-Fe, Ni-Fe-X, Ni-Fe-X-Y) à l'état nanocristallin par broyage mécanique de haute énergie, "Thèse de doctorat", Université Joseph-Fourier - Grenoble I.
- [7] C. Suryanarayana, Nanocrystalline materials, *International Mater. Reviews.* 40, (1995), p. 41-64.
- [8] S. C. Tjong, H. Chen, Nanocrystalline materials and coatings, *Mater. Sci. Eng. R* 45, (2004), p.1-88.
- [9] Z. Sparchez, I. Chicinas, O. Isnard, F. Popa. *J. All. Comp.* 434 – 435, (2007), p.485-488
- [10] E. Gaffet, M. Abdellaoui, N. Malhouroux, Gaffet, *Materials Transactions.*36, (1995), p.198-209
- [11] T. H. Courtney, D. Maurice, *Scripta Mater.* 34, (1996), p. 5-11.
- [12] D. Choulier, R. Rahouadj, E. Gaffet, *Ann. Chim. Sci. Mat.* 22, (1997), p. 351 – 361.
- [13] E. Gaffet, F. Bernard, J.-C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J.- L. Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin and O. Tillement. *J. Mater. Chem.* 9, (1999),p. 305-314
- [14] D. Maurice and T. H. Courtney, *Metall. Mater. Trans.* 25A, (1994), p.147.
- [15] B. J. M. Aikin and T. H. Courtney, *Metall. Mater. Trans.* 24A, (1993), p. 2465.
- [16] J. Fecht, *Nanostruct. Mater.* 1, (1992), p.125.
- [17] C. C. Koch, J. D. Whittenberger, Review Mechanical milling/alloying of intermetallics, 4, (1996), p. 339-355.
- [18] M. Davis, B.T. Mc Dermott, C.C.Koch, *Metall. Trans.* 19A, (1988),p. 2867.
- [19] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Marcel Dekker, USA, 2004.
- [20] Y. Chen, R. Le Hazif and G. Martin, *Sol. Stat. Pheno.* 23, (1992),p. 271.
- [21] M. Abdellaoui and E. Gaffet, *Acta Metall. Mater.* 43, (1995), p.1087.
- [22] N. Burgio, A. Iassona, M. Magini, S. Martelli and F. Padella, *Nuovo Cimento.* 13, (1991), p.459
- [23] F. Delogu, M. Monagheddu, G. Mulas, L. Schiffini and G. Cocco, *J. Non Cryst. Solids*, 232, (1998),p. 383.
- [24] L. Schiffini and G. Cocco, *J. Non Cryst. Solids*, 239, (1998),p. 383.
- [25] A. Iassona and M. Magini, *Acta Mater.* 44, (1996), p. 1109.
- [26] GHRIEB Sifi, Synthèse, caractérisation des alliages nanocristalline de  $Fe_{1-x}Al_x$  et comportement à l'oxydation haute température, "Mémoire de Magistère", Université d'Annaba.

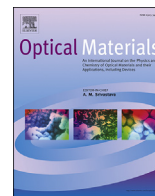
- [27] E. Gaffet, G. Le Caër, Mechanical processing for nanomaterials, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Edited by H. S. Nalwa, Vol. X, (2004), p. 1-39
- [28] J. Eckert, L. Schultz and K. Urban, Z. Metallkde.81, (1990), p. 862.
- [29] J. E. L. S and K. U, J. Mater. Sci. 26, (1991), p. 441.
- [30] J. Eckert, Mater. Sci. Forum. 679, (1992), p. 88-90.
- [31] C. M. Lampert. Sol. Energy. Mater.(1981), 6:1.
- [32] B. Rogier, “ Couches minces de zircone sur polymères : propriétés adhésives et interfaciales”, thèse de doctorat”, Université. Haute Alsace, Mulhouse (1998).
- [33] N. Khemiri , M.Kanzari Solid State Communications. 160, (2013), p. 32–36
- [34] D.Abelkader,M.BenRabeh , N.Khemiri, M.Kanzari Materials Science in Semiconductor Processing. 21,(2014),p.14–19.
- [35] L’Huver Julien; rapport de stage: “réalisation et caractérisation des photopiles à LPSE”, Université de Nante (2005), p.12.
- [36] S.P.Murarka, Mater letters 1, (1982),p. 26.
- [37] K.N.Tu, J.W.Mayer, Thin film interdiffusion and reaction, Ed Wiley-Interscience, New York, chap10,(1978), p.359
- [38] F. Chaffer Akkari, M. Kanzari, B. Rezig, Materials Science and Engineering .C 28 ,(2008),p. 692
- [39] T. Sebastian, M. Gopinath, C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwada, SolarEnergy. 83 ,(2009),p.1683
- [40] C. Mahendran, N. Suriyanarayanan, Physica B. 405,(2010),p.2009
- [41] Langmuir. Amer. Chem. Soc.37, (1915), p. 1139.
- [42] <http://www.cours.polymtl.caphs4312Labo%20couches%20minces.doc>.
- [43] [http://docinsa.insa-lyon.fr/these/2002/martinez\\_guerrero/chapitre1.pdf](http://docinsa.insa-lyon.fr/these/2002/martinez_guerrero/chapitre1.pdf).
- [44] B.D.Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, MA, (1972), p.102
- [45] Linda SAAD HAMIDECHE, Etude des propriétés du matériau ternaire CuInSe<sub>2</sub> à base de Cu de la famille des chalcopyrites Cu-III-VI<sub>2</sub>, “Thèse de doctorat”, Université d’Annaba.
- [46] P.Scherrer, Gott.Nachr, 2, (1918), p.98
- [47] E. F. Kaeble, Handbook of X-rays, McGraw-Hill, New York, (1967).
- [48] G.B. Williamson, R.C. Smallman, Philos. Mag. 1, (1956), p.34-46.
- [49] L. Lutterotti, MAUD CSD Newsletters IUCr, 2000, p. 24.
- [50] H.M. Rietveld, Acta Crystallogr. 22 ,(1967) p.151-52.
- [51] R.A. Young, The Rietveld Method, International Union of Crystallography, Oxford University Press, (1996).
- [52] A. Fouchet, ” Croissance et caractérisation de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé”, Thèse Doctorat, Univ. CAEN/ Basse-Normandie (2006) p. 58.
- [53] C.V. Raman, K.S. Krishnan, Nature 121 (1928) 501-502.

- [54] B. Gilbert, Spectrométrie Raman, Notes de cours, Université de Liege, (2005).
- [55] Alvarez-Garcia, J., V. Izquierdo-Roca, and A. Perez-Rodriguez, Raman Spectroscopy on Thin Films for Solar Cells, in *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*, D. Abou-Ras, T. Kirchartz, and U. Rau, Editors. 2011, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.: Weinheim, Germany. p. 365-386
- [56] R. Swanepoel, J. Phys. E: Sci. Instrum. 16, (1983), p. 1214.
- [57] S. H Wemple, Phys. Rev. B, 7, (1973), p. 3767.
- [58] W. G Spitzer, H. Y Fan, Phys. Rev. 106, (1957), p. 882.
- [59] Nawel KHEDMI, Effet de l'épaisseur sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces des matériaux sulfosels  $SnxSb_2S_{3+x}$  (avec  $x = 1, 2$  et  $3$ ), "Thèse de doctorat", Université TUNIS El Manar.
- [60] G.D. Cody, Journal. of. Non-crystalline. Solids. 141, (1992), p. 3-15.
- [61] T. Güngör, Journal of Research in Physics, 27, (1998), p.9-14.
- [62] J. Sanchez-Gonzalez, A. Díaz-Parralejo, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, Appl. Surf. Sci., **252** (2006) 6013.
- Chapitre III**
- [1] Abdelhamid FERDI, Synthèse et Propriétés électriques et optiques des composés du type  $Cu(In,Ga)Se_2$ , "Thèse de doctorat", Université d'Annaba.
- [2] I.V. Bodnar, I.A. Victorov, T.L. Kushner, V.Yu. Rud, Yu.V. Rud, Thin Solid Films. 487, (2005), p.199-201.
- [3] Aurélie Lefrançois, Synthèse de nanocristaux de type Chalcopyrite en vue d'applications en cellules solaires, "Thèse de doctorat", université de Grenoble.
- [4] L. Lutterotti. MAUD CSD Newsletter (IUCR), 24, (2000).
- [5] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, MN, 1978.
- [6] J. Lionas, A. Buljan, C. Mujica, R. Ramirez, J. Alloys Compd. 234, (1996), p. 40-42.
- [22] L.D. Partain, N.A. Schneider, L.F. Donaghey, P.S. Mcleod, J. Appl. Phys. 57, (1985), p.5056-5065.
- [7] S. Kohiki, M. Nishitani, K. Nishikura, T. Negami, M. Terauchi, T. Hirao, Thin Solid Films. 207, (1992), 265-269.
- [8] K. Bindu, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 79, (2003), p.67-79.
- [9] R. Sharma, A. Ghule, V. Taur, R. Joshi, R. Mane, J.C. Vyas, G. Cai, T. Ganesh, S.- K. Min, W. Leea, S.-H. Han, Appl. Surf. Sci. 255, (2009), 8p.158-8163.
- [10] A.J. Zhou, D. Mei, X.G. Kong, X.H. Xu, L.D. Feng, X.Y. Dai, T. Gao, J.Z. Li, *Thin Solid Films* . 520, (2012), p. 6068-3074.
- [11] J.E. Jaffe, A. Zunger. *Physical Revenue B*, 64, (2001), p. 241304.



- [12] C. Lei, A. Rockett, I.M. Robertson, W.N. Shafarman, *Journal of Applied Physics*, 100, (2006),p.073518.
- [13] F. Fariza, ''mémoire de magistère'', Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie, (2012).
- [14] N. Khemiri, M. Kanzari, *J. Mater. Sci.* 44, (2009), p.4743.
- [15] V.V. Kindyak, V.F. Gremenok, IV. Bodnar, V. Rud Yu, G.A. Madvedkin. *Thin Solid Films*, 250, (1994), p. 33.
- [16] I. Konovalov, *Thin Solid Films*, 451, (2004),p. 413.
- [17] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* 15, (1966), p. 627.
- [18] P. Malar, S. Kasiviswanathan, *Sol. Energy Mat. Sol. C* 85, (2005), p. 521-533.
- [19] R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 16, (1983),p. 1214.
- [20] J. Singh, *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, England, (2006).
- [21] N. Ali, Z. Ali, R. Akram, S.M. Aslam, M. Jabeen, M. N. Chaudhry, M.A. Iqbal, N. Ahmad, *Chalcogen. Lett.* 9, (2012), p. 329 – 335.
- [22] J I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (New York: Dover), (1975), p .91.
- [23] A .Goswami, *Thin Film Fundamental*, (New Delhi: New Age International), (2005), p. 413.
- [24] M. Fadel, S.A. Fayek, M.O. Abou-Helal, M.M. Ibrahim, A.M. Shakra, *J. Alloys Compd.* 485, (2009),p. 604–609.
- [25] M.M. Abdel-Aziz, E.G. El-Metwally, M. Fadel, H.H. Labib, M.A. Afifi, *Thin Solid Films* 386, (2001),p. 99.
- [26] M. Leon, R. Serna, S. Levchenko, A. Nicorici, J.M. Merino, E.J. Friedrich, E. Arushanov, *J. Appl. Phys.* 103, (2008), p.103503.
- [27] Y. Wang, S. Wang, S. Deng, J. Liu, J. Zhang, *Opt. Mater.* 72, (2017), p. 341-345.
- [28] P. Petkova, P. Vasilev, *Optik.* 127, (2016), 9076-9080.
- [29] J.F. Eloy, *Power Lasers National Sch. Phys.*, John Wiley and Sons, Grenoble, France, 1984.
- [30] S. S. Chiad, *Inter.letter Chem. Phys. Astro.* 6, (2015), p.50.
- [31] R. W. BOYD, *Nonlinear Optics*, Academic Press, San Diego, 2 ed., (2003).
- [32] W.E. Mahmoud, A.A. Al-Ghamdi, *Opt. Laser Technol.* 42, (2010),p. 1134-1138.
- [33] A.A. Ziabari, F.E. Ghodsi, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16, (2013), p. 1629–1636
- [34] M.M. El-Nahass, H.S. Soliman, B.A. Khalifa, I.M. Soliman, *Mat. Sci. Semicond. Proc.* 38 ,(2015), p.177-183.
- [35] A.A. Abuelwafa, M. Dongol, M.M. El-Nahass, T. Soga, *Opt. Mater.* 49, (2015), p.271-278.
- [36] T.D. Krauss, F.W. Wise, *Appl. Phys. Lett.* 65 ,(1994), p.1793.
- [37] H.M. Zeyada, M.M. Makhlof, *Opt. Mater* 54, (2016), p.181-189.

- [38] N.Khedmi, M.Ben Rabeh, M.kanzari, Journal of Materials Science & Technology 30,(2014), P.1006-1011.
- [39]T. Raadik, M. Grossberg, J. Raudoja, R. Traksmaa, J.Krustok, J. Phys. Chem. Solids 74,(2013), p.1683-1685.
- [40] H.R. Chandrasekhar, R.G. Humphreys, U. Zwick, M. Cardona, Phys. Rev., B 15, (1977),p. 2177.
- [41] R. Naika , S. K. Parida, C. Kumar, R. Ganesan and K.S. Sangunni, Journal of Alloys and Compounds 522, (2012), p.172–177.
- [42] H.R. Chandrasekhar, D.G. Mead, Phys. Rev. B 19 , (1979),p. 932.
- [43] I.Wtanabe, S.Noguchi and T.Shimizu, Journal of Non-Crystalline Solids 58,(1983),p.35.
- [44] I. Konovalov, Thin Solid Films, 451, (2004), 413.
- [45] Nawel KHEDMI, Effet de l'épaisseur sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces des matériaux sulfosels  $S_nxSb_2S_{3+x}$  (avec  $x = 1, 2$  et  $3$ ), "Thèse de doctorat", Université TUNIS El Manar.



## Structural characterization and optical constants of $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ vacuum and air annealed thin films

N.E.H. Segmane<sup>a</sup>, D. Abdelkader<sup>b,\*</sup>, A. Amara<sup>a</sup>, A. Drici<sup>a</sup>, F. Chaffar Akkari<sup>b</sup>, N. Khemiri<sup>b</sup>, M. Bououdina<sup>c</sup>, M. Kanzari<sup>b</sup>, J.C. Bernède<sup>d</sup>

<sup>a</sup> LEREC, Département de Physique, Université Badji Mokhtar d'Annaba, BP 12, 23000 Annaba, Algeria

<sup>b</sup> Université de Tunis El Manar, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis, Laboratoire de Photovoltaïque et Matériaux Semiconducteurs, 1002 Le Belvédère, Tunis, Tunisia

<sup>c</sup> Nanotechnology Centre, University of Bahrain, PO Box 32038, Sakhir, Bahrain

<sup>d</sup> LAMP, Université de Nantes, 2 Rue de Hossinière, BP 92208, 44322 Nantes Cedex 3, France



### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 25 October 2017

Received in revised form

13 November 2017

Accepted 21 November 2017

#### Keywords:

$\text{CuIn}_3\text{Se}_5$

Milled powder

Thin films

Optical properties

Nonlinear properties

### ABSTRACT

Milled powder of ordered defect compound (ODC)  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  phase was successfully synthesized via milling process. Thin films of  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  were deposited onto glass substrates at room temperature by thermal evaporation technique. The obtained layers were annealed in vacuum and air atmosphere. The structural and compositional properties of the powder were analyzed using X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Powder XRD characterization, Rietveld analysis and chemical bounding confirm the tetragonal ordered defect compound phase formation with lattice constants  $a = 5.732 \text{ \AA}$  and  $c = 11.575 \text{ \AA}$ . Thin films were characterized by XRD, atomic force microscopy (AFM) and UV/Vis spectroscopy. Transmittance ( $T$ ) and reflectance ( $R$ ) spectra were measured in the spectral range of 300–1800 nm. The absorption coefficient  $\alpha$  exhibits high values in the visible range and reaches a value of  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . The band gap energy  $E_g$  of the annealed thin films is estimated to be approximately 1.75 eV. The refractive index  $n$  was estimated from transmittance data using Swanepoel's method. The refractive indices of the films as a function of wavelengths can be fitted with Cauchy dispersion equation. The oscillator energy  $E_0$ , dispersion energy  $E_d$ , zero frequency refractive index  $n_0$ , high frequency dielectric constant  $\epsilon_\infty$  and the carrier concentration per effective mass  $N/m^*$  values were determined from the analysis of the experimental data using Wemple-DiDomenico and Spitzer-Fan models. We exploited the refractive index dispersion for the determination of the magneto-optical constant  $V$ , which characterizes the Faraday rotation. The nonlinear optical parameters namely nonlinear susceptibility  $\chi^{(3)}$ , nonlinear refractive index and nonlinear absorption coefficient  $\beta$  are investigated for the first time for  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  material.

© 2017 Published by Elsevier B.V.

### 1. Introduction

Thin film solar cells based on copper-chalcopyrite are known to be best suited material for photovoltaic device fabrication owing to their composition, synthesis and controlled optoelectronic properties such as, energy band gap, high absorption coefficient and energy conversion efficiency etc [1–4].  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  is one of the phases of Cu-poor  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$  pseudo-binary system [5]. It can be  $p$  or  $n$ -type according to the elaboration technique and depending

on the nature of the sample i.e., thin film, nanostructures or bulk [6–10].

This promising photo-absorber compound has attracted much attention due to interesting properties with a suitable energy band gap of about 1.17 eV [5] close to the theoretical optimum conversion efficiency 1.5 eV. It has a high photoconductivity over a broad wavelength range [11], a large absorption coefficient ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) and direct interband transitions, which make it a leading material for a high efficiency solar energy conversion [5]. The preparation conditions and stoichiometry of  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  are known to have a strong effect on its structure and properties [12].

The refractive index  $n$  of a given material is an important constant. Accordingly, the knowledge of optical constants estimates is

\* Corresponding author.

E-mail address: [dhaferabdelkader@gmail.com](mailto:dhaferabdelkader@gmail.com) (D. Abdelkader).

crucial for the realization of optical devices. As far as we know, the refractive index and dielectric constants of  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  were only determined for bulk materials [13] and they have never been reported for thin films. The present work comprises the preparation of a polycrystalline mechanically milled powder via a rapid and inexpensive process. Furthermore, the study focused on the determination of optical constants of thermally evaporated  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  thin films, which underwent two types of heat treatment, vacuum and air annealing.

## 2. Experimental procedure

$\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  nanocrystalline powder, which was used as a charge for evaporation thin films, was synthesized by mechanical alloying technique. Starting elemental powders, such as Cu, In and Se (99.99% pure) were weighted to give a molar ratio of Cu:In:Se in 1:3:5. In order to prevent oxidation, the milling process is carried out in a sealed cylindrical stainless steel vessel and balls under argon atmosphere. The mechanical alloying was conducted in a planetary ball mill Fritsch Pulverisette 6 under various reaction conditions. The Ball-to-Powder weight Ratio was 1/15. The rotational speed (disc rotational velocity) and milling time were selected at 300 rot/mn and 30 mn, respectively.

Prior to deposition, the substrates were cleaned by a detergent solution, acetone and rinsed with deionized water, then dried in clean air. The films growth was done using a high vacuum coating unit Alcatel. The samples were thermally evaporated from a tungsten boat, at base pressure of  $10^{-6}$  Torr onto non-heated glass substrates placed directly above the source at a distance of 15 cm. After evaporation process, the films underwent two types of heat treatment i.e. an air annealing for only 1 h at 300 °C in a programmable furnace (Nabertherm Allemagne) and a vacuum annealing for 2 h at 200 °C. The vacuum annealing experiment is achieved using a homemade apparatus whose temperature maximum is 200 °C. Purposely, a longer annealing time is then performed. Conclusively, the air annealing temperature of 300 °C is appropriate to transform the as-deposited amorphous thin film into a polycrystalline thin film nature.

The structural properties of the samples, before and after annealing were studied by; a Philips X'Pert X-ray diffractometer with  $\text{CuK}_\alpha$  radiation  $\lambda = 1.54056$  Å, (40 kV, 30 mA). The XRD patterns are fitted using the Maud program [14] combined with Fourier analysis, (XPS) were used to characterize the microstructure and compositions of the powder. The quantitative XPS studies were based on the determination of the peak areas. The surface morphology of the films was characterized by atomic force microscopy (Veeco Dimension 3100 AFM) and the optical properties were recorded using a double beam UV–Vis spectrophotometer, model Shimadzu UV 3100S, in the wavelength range of 300–1800 nm.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Powder characterization

#### 3.1.1. XRD characterization

Fig. 1a shows the X-ray diffraction (XRD) pattern of milled powder. It exhibits a preferential growth line corresponding to (112) plane at  $2\theta = 26.83^\circ$ . Additional reflections occurring at 28.80, 35.53, 44.45, and 52.71 and 64.36° corresponding to (103), (211), (204), (312) and (400) planes of the tetragonal chalcopyrite-like structure and space group  $P\bar{4}2c$  are observed. This finding is in a good agreement with the standard JCPDS data card of  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  phase (00-051-1221). On the other hand, the lattice parameters  $a$

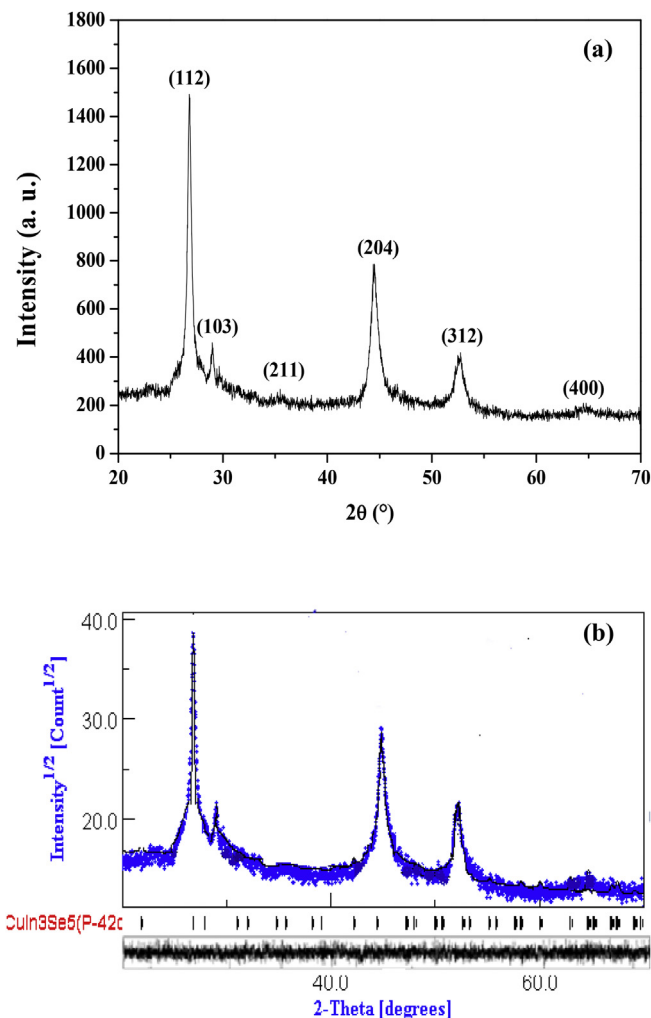


Fig. 1. (a) X-ray diffraction pattern of  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  milled powder. (b) Rietveld refinement using the MAUD software for  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  milled powder.

and  $c$  of  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  powder are determined to be 5.732 Å and 11.575 Å, respectively, using the  $d_{hkl}$  formula of the tetragonal crystal system.

The derived tetragonal distortion  $\delta$  ( $\delta = c/2a$ ) is 1.009. The calculated values are in good accord with those reported in the literature [15].

The positional parameter  $\sigma$  that characterizes the position of (VI) atoms with respect to (I) and (III) atoms in the chalcopyrite structure I-III-VI<sub>2</sub> and the nearest neighbor anion-cation bond lengths  $l_{I-VI}$  and  $l_{III-VI}$  are calculated according [16].

Their derived values are 0.245 (2), 2.474 (5) Å and 2.506 (3) Å, respectively. That unequal bond lengths  $l_{I-VI}$ ,  $l_{III-VI}$  and the anions displacements from the ideal tetrahedral sites give rise to a tetragonally distorted unit cell.

The XRD patterns are fitted using the Maud program [14] (Fig. 1b), which is based on the Rietveld method [17], combined with Fourier analysis. Shift parameters, background parameters, profile parameters, Rietveld scale factor, preferred orientation and the lattice parameters were refined during the refinement procedures. The accuracy and reliability of the refinement were verified by some parameters namely the pattern R-factor ( $R_p$ ) and the weighted pattern R-factor ( $R_{wp}$ ). The goodness-of-fit is defined by the ratio,  $GOF = R_{wp}/R_p$ . Obviously, when  $GOF$  is close to one, this means that the fit is good [18].

The refined crystalline parameters are  $a = 5.7392 \text{ \AA}$  and  $c = 11.6219 \text{ \AA}$ . The values show a satisfactory agreement with those reported in the literature [19].

### 3.1.2. XPS analysis

Fig. 2a shows the binding energy of Cu  $2p_{3/2}$  and Cu  $2p_{1/2}$  occurring at 932.30 and 951.90 eV, respectively, which are in agreement with those reported in the literature [20–22]. On the other hand, the observed peaks at 444.80 and 452.30 eV (see Fig. 2b) are assigned to the binding energies of In  $3d_{5/2}$  and In  $3d_{3/2}$  electrons emitted from In element. The latter values are in good accord with previous works [20,23,24]. Besides, Fig. 2c shows the XPS spectrum of Se 3d where Se  $3d_{3/2}$  and Se  $3d_{5/2}$  orbitals binding energies are 54.29 and 55.25 eV, respectively. The observed slight shifts of the orbitals binding energies from the standard values of Cu, In, and Se, may be due to the change in chemical state during ordered defect compound (ODC)  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  formation [25].

## 3.2. Characterization of thin films

### 3.2.1. XRD characterization

Fig. 3 shows the X-ray diffraction (XRD) patterns of as deposited and annealed  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  thin films. The as deposited thin film shows an amorphous nature. This is due to the non-availability of sufficient thermal energy for the diffusion of ad-atoms on the substrate surface for nucleation. After annealing, peaks corresponding to (1 1 0) and (1 1 2) planes are observed. Those characteristic peaks of  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  (ODC) indicate the formation of vacancy and antisite defects. The sample annealed at air shows a good crystallinity as compared to the as deposited and vacuum annealed layers.

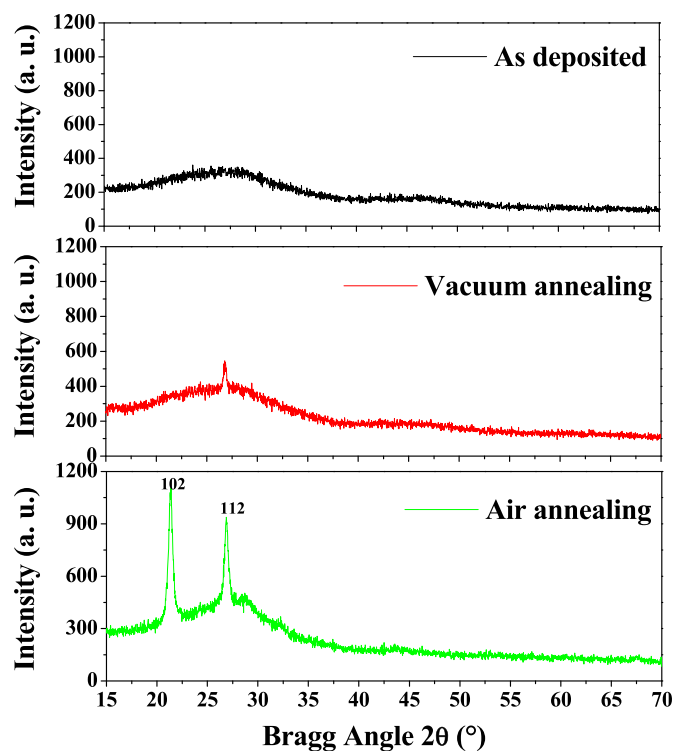


Fig. 3. XRD patterns of the as deposited and annealed  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  thin films deposited from mechanically alloyed powder.

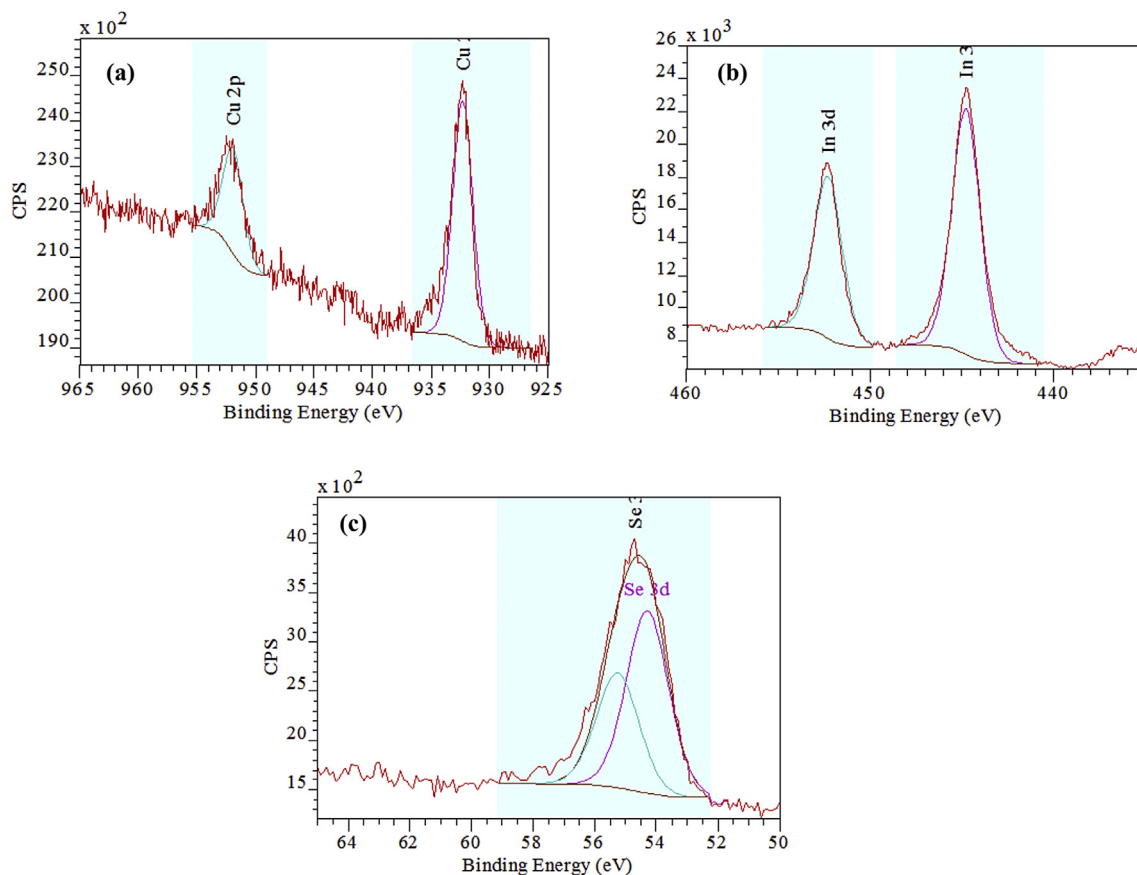


Fig. 2. High-resolution XPS spectra in (a)  $\text{Cu}2p_{3/2}$ , (b)  $\text{In}3d_{5/2}$  and (c)  $\text{Se}3d_{5/2}$  regions for  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  milled powder.

Therefore, we calculated structural constants only for this sample. The crystallite size  $D$  ( $D = 18$  nm) was estimated from the full width at half-maximum (FWHM)  $\beta$  of (112) XRD peak through the relation  $D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$  [26] where  $\theta$  is the diffraction angle.

The lattice strain  $\epsilon = \beta/4\tan\theta$  ( $\epsilon = 0.1104$ ) was calculated by using the Williamson-Hall method [27]. However, the dislocation density  $\delta$  ( $3.08 \cdot 10^{15}$   $\text{lin.m}^{-2}$ ) defined as the length of dislocation lines per unit volume of the crystal was evaluated from the formula  $\delta = 1/D^2$  [28].

### 3.2.2. AFM analysis

The surface morphology of the as-deposited and the annealed  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  films was characterized by using AFM (Fig. 4). No visible grains are formed on the surface of the as deposited sample because of the amorphous character of the layer i.e., the kinetic energy is not sufficient for the coalescence of the grains. Nevertheless, the AFM images of the annealed films show a more improved crystalline structure and grain boundaries. The films are somewhat homogeneous. The root mean square (rms) values of the surface roughness are 8.95 nm and 12.48 nm for vacuum and air annealed films, respectively. Rough surfaces constituted by large grains can improve optical scattering [29] and increase the effective area for advanced charge storage devices [30]. The average grain size is about 100 nm. However, within each grain there are several polycrystalline compartments. Obviously, the surface state and the roughness of the thin films influence their ability to reflect and/or transmit light. As the rms roughness of the as deposited sample is approximately equal to 2 nm - which is the lowest of all the prepared samples - therefore one would expect to have more reflectance for this sample. This is visible in the reflectance maxima of that material, which are higher than those shown for the other

samples. Indeed, the order of the rms (non-annealed) < rms (vacuum annealed) < rms (air annealed) is similar to that encountered for reflectance maxima (Fig. 5a).

### 3.2.3. Optical properties

The transmittance spectrum (see Fig. 5b) can be approximately divided into two regions. At lower absorption region [600–1800] nm the transmittance spectra exhibits a well-defined fringes due to optical interferences because of the good quality surface and homogeneity of the film, while in the strong absorption region [300–600] nm an abrupt fall of transmittance spectra is observed. Optical transmittance reaches 85% for the annealed thin films for wavelengths higher than 800 nm. The absorption coefficient  $\alpha$  of  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  films was evaluated from the reflectance and transmittance data using the following relation [31]:

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

where  $d$  is the film thickness. The latter was calculated using the equation:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \quad (2)$$

where  $n_1$  and  $n_2$  are the refractive indices at two adjacent maxima (or minima) at wavelength  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$  respectively.

Fig. 5c shows the dependence of the absorption coefficient on the photon energy of as deposited and annealed  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  thin films. It can be observed that the absorption coefficients of the annealed films are higher than  $10^5$   $\text{cm}^{-1}$ . This result is very

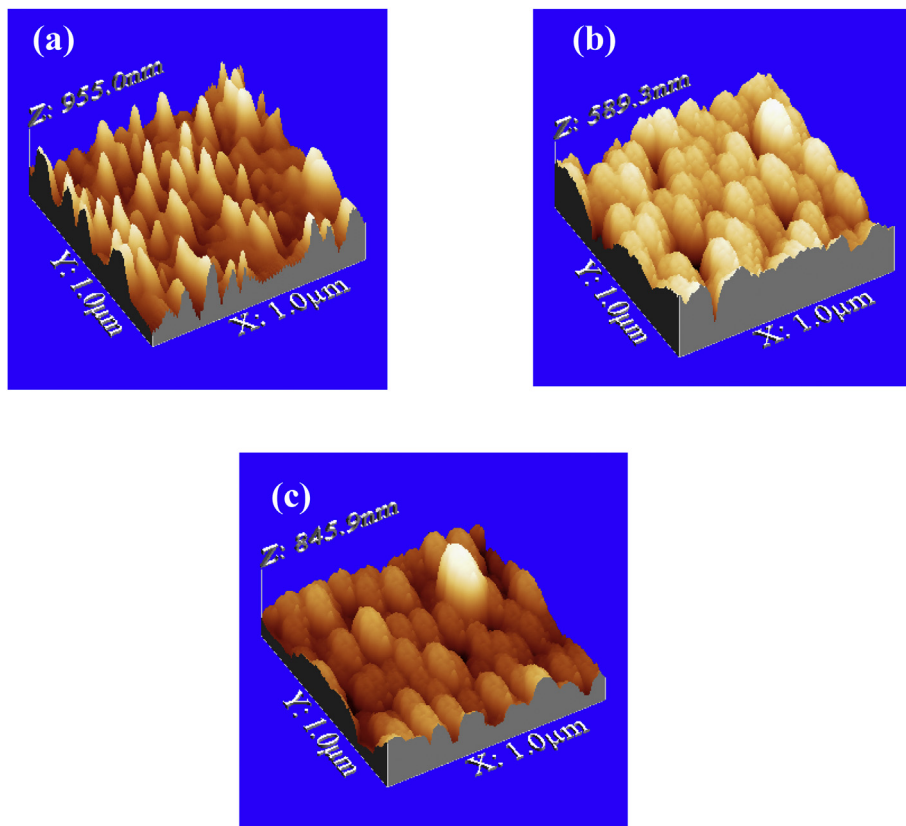


Fig. 4. AFM images of  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  thin films deposited from mechanically alloyed powder: (a) as-deposited, (b) vacuum annealed and (c) air annealed.

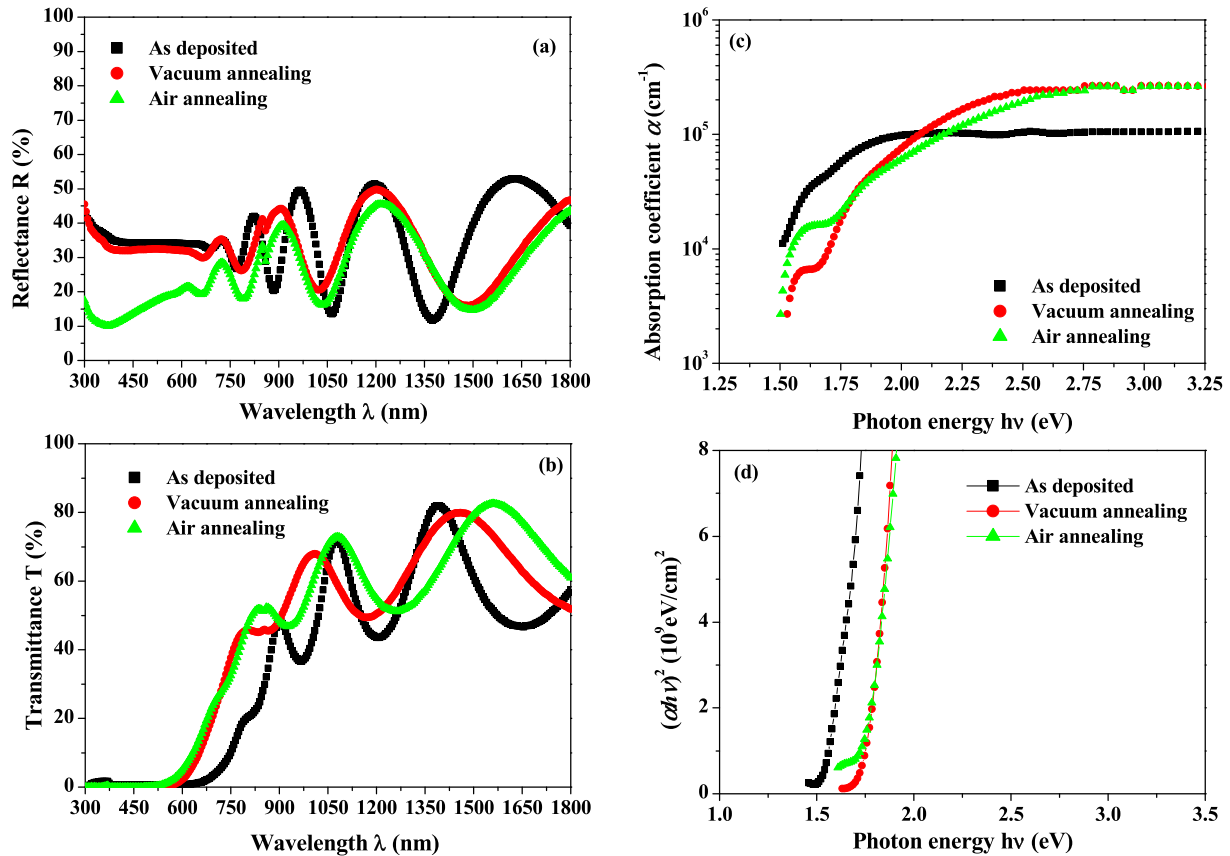


Fig. 5. (a) Reflectance (b) Transmittance (c) Absorption coefficient  $\alpha$  spectra and (d) Plots of  $(\alpha hv)^2$  versus photon energy ( $hv$ ) of as-deposited and annealed  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  thin films deposited from mechanically alloyed powder.

meaningful since spectral dependence of absorption coefficient affects strongly solar cell conversion efficiency [32].

The dependence of the absorption coefficient  $\alpha$  on photon energy  $hv$  near the band edge obeys the relation  $(\alpha hv) = (hv - E_g)^{1/2}$  which is characteristic of an optical transition directly allowed between the parabolic bands. The energy band gap  $E_g$  was determined by extrapolating the linear regions of  $(\alpha hv)^2$  versus  $hv$  curve to the horizontal photon energy axis (Fig. 5d). The determined value of  $E_g$  for, as deposited thin film is 1.53 eV. This value is slightly higher than that usually reported in the literature (1.3–1.4 eV) [33]. Evidently, no simple general rule governing that change for the observed shift of the absorption edge either towards lower or higher energy is suggested when the semiconductor becomes amorphous [34]. However, the derived band gaps of the annealed films are of the order of 1.75 eV. This is due partially to the nano-sized grains, method of fabrication and quantization effect. The increase of  $E_g$ , as compared to  $\text{CuInSe}_2$ , is attributed to the generation of periodic copper vacancies which reduces the Se:4p-Cu:3d interband repulsion, due to a decrease of  $d$ -character [35] as well as the indium rich composition of  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  ordered defect compound.

Since  $\alpha$  is related to the extinction coefficient  $k$ , which is defined as the imaginary part of the complex refractive index,  $\eta = n - ik$ , where  $n$  is the real part of refractive index, an accurate determination of  $n$  and  $k$  is possible.

Fig. 6a illustrates the dependence of  $k$  on wavelength for  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  thin film in the range 375–900 nm.  $k$  is expressed in terms of absorption coefficient as  $k = \alpha\lambda/4\pi$ .

It is obvious from Fig. 6a to notice that  $k$  increases for lower wavelengths meaning that a strong electronic absorption between

valence and conduction band is occurring and a tendency to zero at longer wavelengths where the absorption coefficient is reduced.

### 3.2.4. Dispersion analysis

The method suggested by Swanepoel [36,37] was used to measure the refractive index  $n$  of thin films. The refractive indices of the films as a function of wavelength can be fitted with the following Cauchy dispersion equation:

$$n(\lambda) = n_0 + \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4} + \frac{C}{\lambda^6} \quad (3)$$

where  $A$ ,  $B$  and  $C$  are Cauchy's parameters and  $n_0$  is the refractive index at zero photon energy.

Table 1 provides the values of  $n_0$  and the fitting parameters determined by the Cauchy formula for the as deposited and annealed thin films. The variation of the refractive index  $n$  as a function of wavelength for as deposited and annealed layers is shown in Fig. 6b. They are found to decrease when the wavelength of incident photon is increased which is consistent with normal dispersion of matter. At higher wavelength values (lower frequencies), the refractive indices tend to a constant or static values exhibiting a non-dispersive behavior. On the other hand, the annealed layers show a less dispersive character because of the refractive index, which is related to the energy band gap, and is typically increasing as the latter decreases.

Wemple and DiDomenico [38,39] used a single oscillator description of the frequency-dependent dielectric constant to define dispersion energy parameters  $E_d$  and  $E_0$ . The optical constants of a material are determining and crucially required to

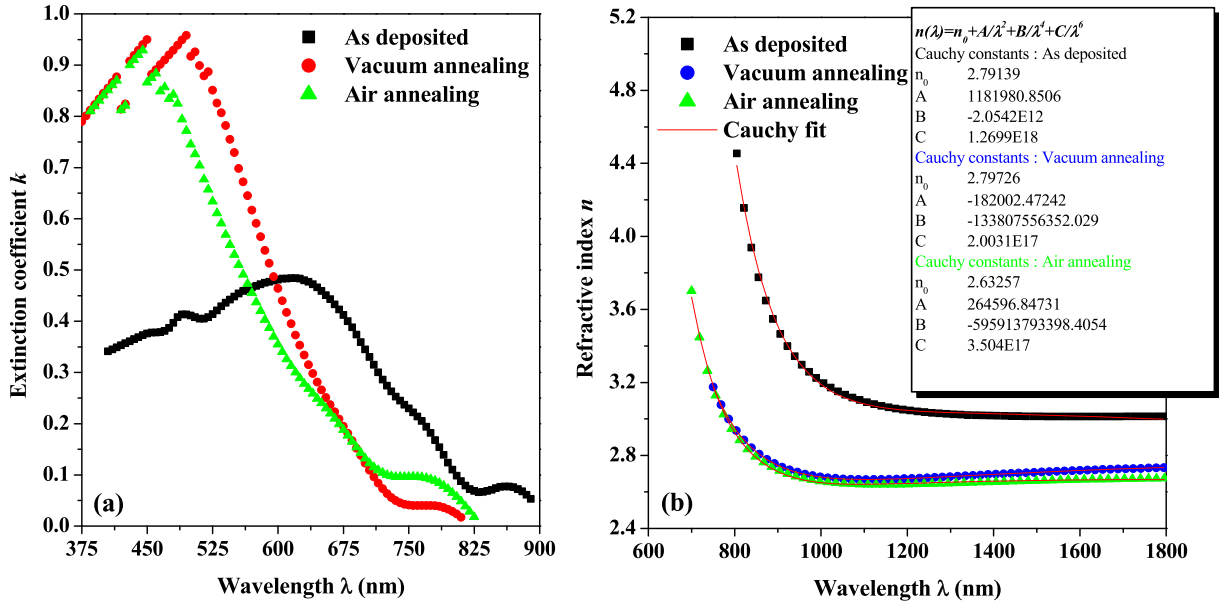


Fig. 6. (a) Extinction coefficient and (b) Refractive index function of wavelength for as-deposited and annealed  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  thin films.

properly design and apply instruments, which involve technologies based on these optical properties. It is well known from the dispersion theory that in the region of low absorption the index of refraction  $n$  is given in a single oscillator model by the expression:

$$n^2(h\nu) = 1 + \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - (h\nu)^2} \quad (4)$$

where  $h$  is Planck's constant,  $E_0$  is the average excitation energy for electronic transitions and is empirically related to the optical band gap value  $E_g$  in close approximation by  $E_0 \approx 1.5 E_g$  [38].  $E_d$  is the dispersion energy and it measures the average strength of inter-band optical transitions. It depends on the nature of chemical bonds, the coordination number of the cation that is the nearest neighbor to the anion, the formal chemical valence of the anion, and the effective number of valence electrons per anion [38]. The  $E_0$  and  $E_d$  parameters of the prepared samples were determined by plotting  $(n^2 - 1)^{-1}$  versus  $(h\nu)^2$  as illustrated in Fig. 7a. They can be then calculated from the slope  $(E_0 E_d)^{-1}$  and the intercept on the vertical axis ( $E_0/E_d$ ). The static refractive index  $n_{0(W-DD)}$  for  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  thin films can also be estimated by extrapolating the Wemple-DiDomenico dispersion relation to the value of the incident photon energy  $h\nu$  approaching zero according to the following formula:

$$n_{0(W-DD)} = \sqrt{1 + \frac{E_d}{E_0}} \quad (5)$$

The extracted values of  $n_{0(W-DD)}$  are somewhat different from those of derived using the Cauchy fitting, but in both cases the air-

annealed sample has the lowest static index. This deviation can be attributed to the extent domain of the Wemple-DiDomenico model, which is restricted to the absorption edge, while Cauchy model can be extended even to the transparency region.

Real component of the pseudo-dielectric function is given in Spitzer-Fan model as [40]:

$$\epsilon_r = n^2 - k^2 = \epsilon_\infty - \left[ \frac{e^2}{\pi c^2} \right] \left( \frac{N}{m^*} \right) \lambda^2 \quad (6)$$

where  $\epsilon_\infty$  is the high frequency dielectric constant in the absence of any contribution from free carriers (i.e., the lattice dielectric constant),  $N$  is the free charge carrier concentration,  $m^*$  is the effective mass,  $c$  is the velocity of light and  $e$  is the electronic charge. The values of  $\epsilon_\infty$  and  $N/m^*$  were determined from extrapolating the plots of  $\epsilon_r$  versus  $\lambda^2$  to zero wavelength and from the slope of the graphs (Fig. 7b), respectively.

It could be noticed that the dielectric constant  $\epsilon_\infty$  values decrease for the annealed films, however the ratio  $N/m^*$  increases. Evidently, these parameters are related to the internal microstructure. It is worth noting that the derived values can be compared to those of other chalcopyrite ordered compounds. The reported values for bulk  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  and  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  are ranged between 7.38–7.28 and 7.45–7.11, respectively [13]. It is worth noting that the refractive indices data were analyzed using the theoretical model of the first-order Sellmeier's equation [13].

The contribution from the free carrier electric susceptibility  $\chi_e$  to the real dielectric constant is discussed according the previous model [40]:

$$\left( \frac{e^2 N}{\pi c^2 m^*} \right) \lambda^2 = -4\pi\chi_e \quad (7)$$

Fig. 7c shows the graph of  $-4\pi\chi_e$  versus wavelength squared, which fits well to a straight line. The plots allow estimating the free carrier susceptibility values at the extreme of the specified range. It is remarked that the values of  $\chi_e$  increased to some extent and become large reducing the refractive index and dielectric constant in the near-infrared range. All calculated optical parameters extrapolated from the Wemple-DiDomenico and Spitzer-Fan are

**Table 1**  
Static refractive index ( $n_0$ ) and other fitting parameters ( $A$ ,  $B$  and  $C$ ) of Cauchy relation.

Parameter	As-deposited	Air annealing	Vacuum annealing
$n_0$	2.79	2.63	2.79
$A$	1181980.8506	264596.8473	-182002.4724
$B$	$-20542 \times 10^8$	$-595913793398.405$	$-133807556352.029$
$C$	$12699 \times 10^{14}$	$3504 \times 10^{14}$	$20031 \times 10^{13}$



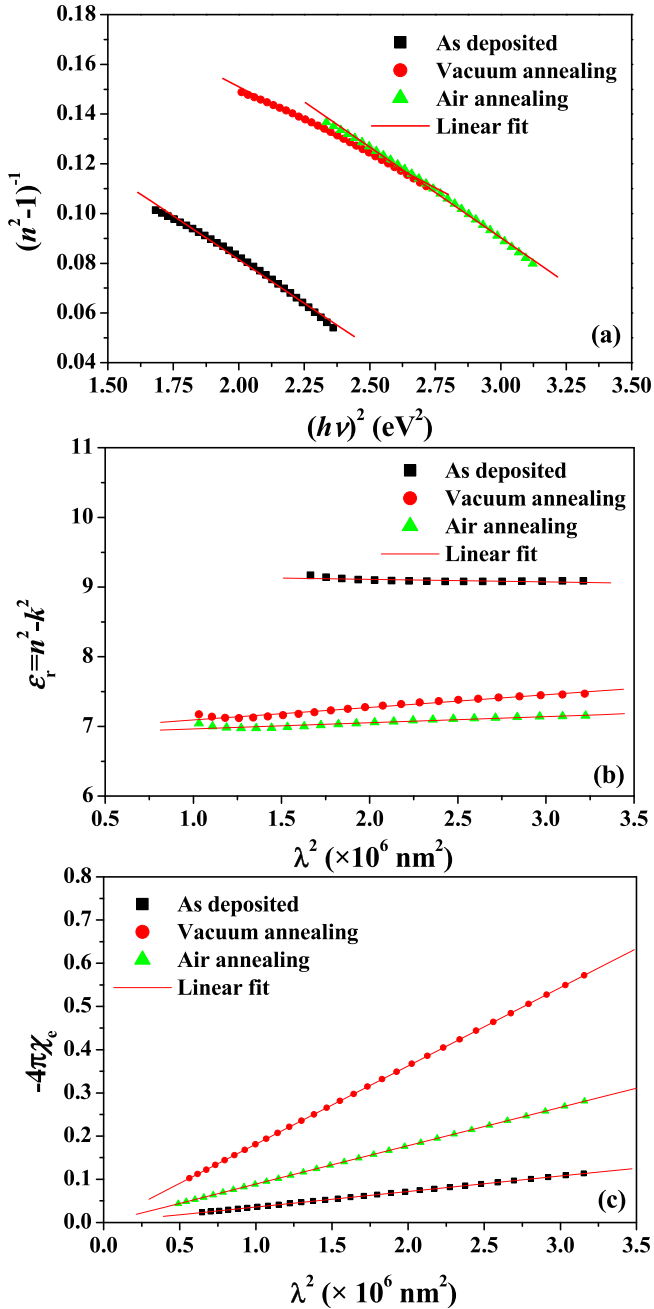


Fig. 7. Plots of (a)  $(n^2 - 1)^{-1}$  vs  $(h\nu)^2$  and (b) optical dielectric constant  $\epsilon_r = n^2 - k^2$  and (c)  $(-4\pi\chi_e)$  versus  $\lambda^2$  of as-deposited and annealed  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  thin films.

summarized in Table 2.

The Verdet coefficient  $V$  characterizes the Faraday effect, which is a rotation ( $\theta = VIB$ ) of the polarization plane of the light passing through a medium in the presence of a magnetic field  $B$  ( $l$  is the path length through the sample). It could be measured by a magneto-optical experiment and it satisfies the following

Table 2  
Estimated values of W-DD optical parameters for  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  thin films.

	$E_0$ (eV)	$E_d$ (eV)	$n_{0(\text{W-DD})}$	$N/m^* (\times 10^{47} \text{ cm}^{-3})$	$\epsilon_\infty$	$-\chi_e \times 10^{-3}$	$\chi^{(3)}(\text{esu}) \times 10^{-12} (h\nu \rightarrow 0)$
As deposited	1.79	8.1	2.35	3.96	9.82	[1.82–8.97]	2.858
Vacuum annealed	2.20	8.5	2.20	19.90	6.91	[3.40–22.24]	1.519
Air annealed	2.10	6.7	2.04	9.79	6.87	[7.93–45.30]	0.706

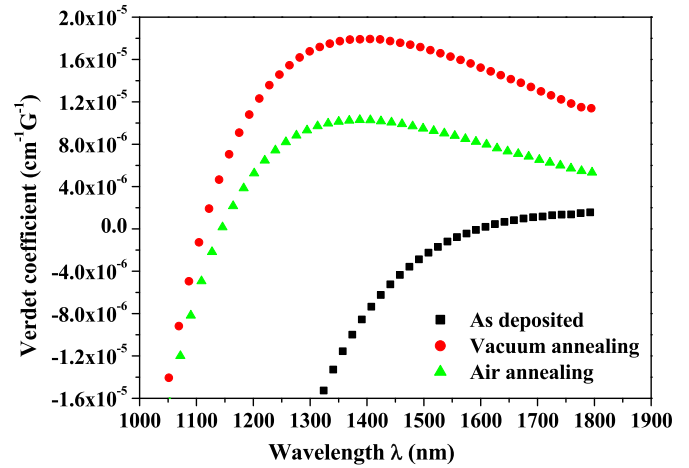


Fig. 8. Verdet coefficient dispersion of the as-deposited and annealed  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  thin films.

relationship [41]:

$$V(\lambda) = \mu_0 r \frac{e}{2mc} \lambda \frac{dn}{d\lambda} \quad (8)$$

where,  $\mu_0$  is the permeability of vacuum,  $e$  is the electron charge,  $m$  is the electron mass, and  $n$  is the refractive index of the material,  $dn/d\lambda$  is the dispersion of the material. Normally,  $r$  is the magneto-optical anomaly factor, which is a function of the wavelength, increasing slightly from the red to the violet. For the material consisted mainly of covalent type bond,  $r$  is close to 0.28, and for the material mainly consisted of ionic type bond,  $r$  is close to 1 [41]. From our estimation of the refractive index dispersion, we calculate, through the last formula, the value of the Verdet coefficient for  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  samples. Fig. 8 shows the Verdet coefficient dispersion, and the values are consistent with those encountered in the literature [41,42] for other materials. It was reported for  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Ni}$  material [42] that the change of the sign of Verdet constant is assigned to the interaction between Ni ions in the crystal lattice. The reason is linked to the important concentration of the nickel in the doped selenite [42]. In general, a bigger molar proportion of heavy metal ions like  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  in glass structure could also help increasing its Verdet coefficient [41]. In our case the change of the sign of  $V$  may be attributed to the indium ions  $\text{In}^+$  or/and  $\text{In}^{3+}$  which are sensitive to annealing. A vacuum annealing gives better values of  $V$  for  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  films.

### 3.2.5. Nonlinearity in $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ films

Materials lacking a center of inversion symmetry have nonzero  $\chi^{(2)}$  and exhibit a second-order nonlinear polarization [43]. This is the second term in the polarization power series expansion of Eq. (9):

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3 + \dots \quad (9)$$

where  $E$  is the electric field,  $\epsilon_0$  is the permittivity of vacuum and  $\chi^{(k)}$  ( $k = 1, 2, \dots$ ) is  $k^{\text{th}}$  order susceptibility. The second term is

responsible for the most well-known effects in nonlinear optics and including second-harmonic generation (sum and difference frequency generation, optical rectification) [43]. Obviously the third order susceptibility  $\chi^{(3)}$  is responsible for lowest-order nonlinear effects in fibers [43]. The space group of  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  is  $P42c$ . Thus,  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  films may exhibit important nonlinear optical properties. For further analysis of the optical data, the third order of nonlinear polarizability parameter,  $\chi^{(3)}$  is discussed. The so-called nonlinear optical susceptibility is an important parameter, because it gives an indication of the possibility of using the  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  thin films for optical switching. The third-order nonlinear susceptibility of  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  films is calculated by using Eq. (10) [44], and the spectra are shown in Fig. 9a:

$$\chi^{(3)} = A(\chi^{(1)})^4 = A \left[ \frac{n^2 - 1}{4\pi} \right]^4 = A \left( \frac{E_d E_0}{4\pi [E_0^2 - (h\nu)^2]} \right)^4 \quad (10)$$

where  $A$  is a constant,  $A = 1.7 \times 10^{-10}$  esu and  $\chi^{(1)}$  is the linear optical susceptibility. The covalence and ionic chemical bonds strongly influence the magnitude of the nonlinearity [44]. We note that  $\chi^{(3)}$  of the as deposited sample begins from almost  $8 \times 10^{-10}$  esu at 800 nm and decreases as the wavelength increases until it vanishes at 1200 nm. This increase between near infrared domain and the visible domain may be a good advantage of using such material as an optical switch. For  $h\nu \rightarrow 0$ , Eq. (10) becomes:

$$\chi^{(3)} = \frac{A}{(4\pi)^4} \left( \frac{E_d}{E_0} \right)^4 \quad (11)$$

The approximated values of  $\chi^{(3)}$  ( $h\nu \rightarrow 0$ ) (esu) for  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  films are given in Table 2. These values are in the same range of magnitude as other organic and hybrid materials [45,46]. The nonlinear refractive index  $n_2$  which is related to nonlinear susceptibility  $\chi^{(3)}$  and linear refractive index will be expressed by the following relation [46]:

$$n_2 = \frac{12\pi}{n_0} \chi^{(3)} \quad (12)$$

Fig. 9b shows  $n_2$  function of the wavelength of the photon for the as-deposited and annealed  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  films. The variation of  $n_2$  follows the same trend as  $\chi^{(3)}$  and the values of  $\chi^{(3)}$  and  $n_2$  are decreased for the annealed films. It was shown that the value of  $\chi^{(3)}$  decreases with increasing the annealing temperature of nano-crystalline Platinum octaethylporphyrin (PtOEP) films [46]. Since the grain size of the annealed films are larger as demonstrated by the AFM images, the local field will be averaged out, and its effect will be reduced. Accordingly, the value of  $\chi^{(3)}$  and  $n_2$  will be lesser [45].

The non-linear absorption coefficient  $\beta$  can be calculated using [47]:

$$\beta = \frac{KE_p^{1/2} F}{n^2 E_g^3} \quad (13)$$

where  $K$  is constant ( $3100 \text{ cm GW}^{-1}$ ),  $E_p$  is Kane energy parameter which is approximately 21 eV for most direct gap semiconductors [48],  $E_g$  is the energy gap for  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  thin film and  $F$  is a function that represents the dispersion of  $\beta$  with respect to the incident photon energy ( $h\nu$ ). This function depends on the band structure of the material and determines the energy states that are coupled and can be calculated using the relation [47]:

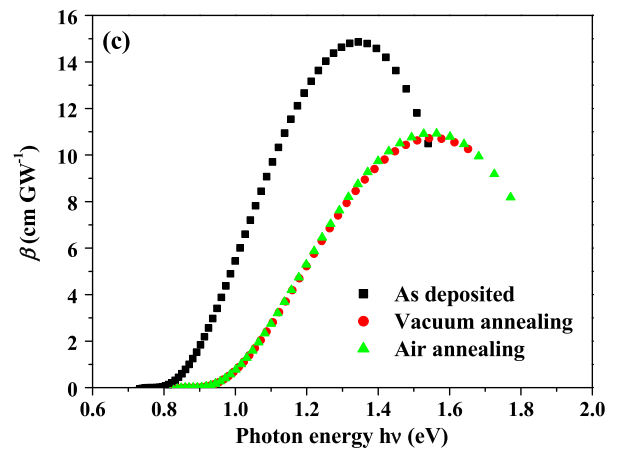
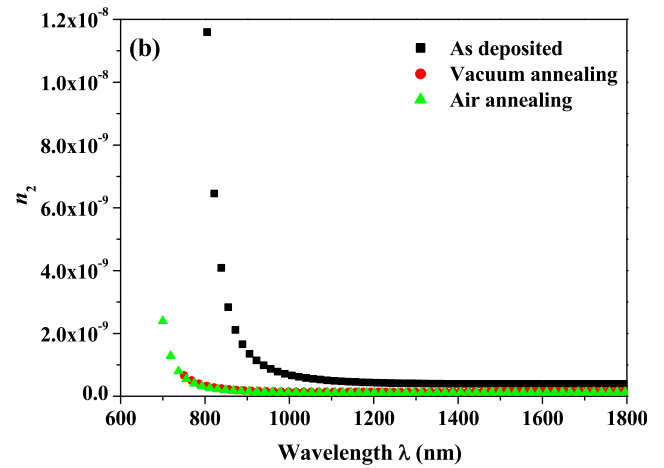
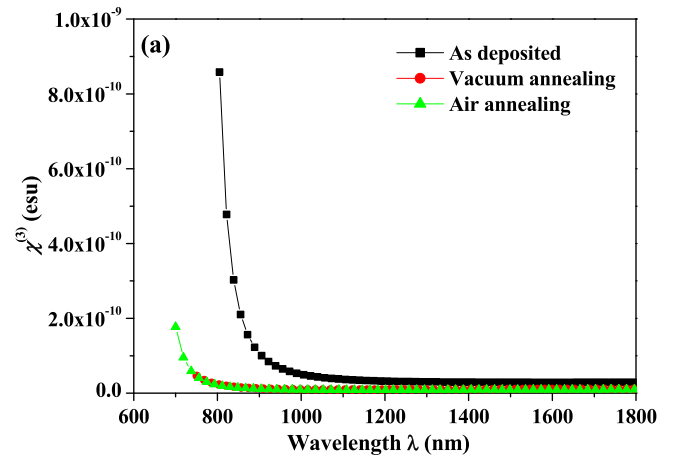


Fig. 9. Plots of (a) the third order of nonlinear polarizability parameter  $\chi^{(3)}$  (b) the nonlinear refractive index  $n_2$  and (c) the nonlinear absorption coefficient  $\beta$ .

$$F = \frac{([2h\nu/E_g] - 1)^{3/2}}{(2h\nu/E_g)^5} \quad (14)$$

Fig. 8c shows the non-linear absorption coefficient  $\beta$  as a function of incident photon energy,  $\beta$  increases abruptly with increasing photon energy until it reaches a maximum value at  $h\nu = 1.34$  and

1.55 eV for as deposited and annealed films, respectively. After that,  $\beta$  starts to decrease with increasing  $h\nu$ . It is noted that annealing process decreases the values of  $\beta$ . The amorphous character of the as deposited film is then more appropriate for the exploitation of the increased nonlinear optical properties of the material.

#### 4. Conclusion

CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> powder was successfully synthesized by milling process. Rietveld refinement of X-ray data and XPS measurements confirmed the phase formation of CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> material. Polycrystalline thin film was obtained via thermal evaporation method. The as-deposited thin film exhibited an amorphous nature however; the annealed films have polycrystalline structures. Optical measurements revealed that the material has a high absorption coefficient. Furthermore, it was shown that the derived refraction index follows Cauchy equation. Additional models, namely Wemple–DiDomenico and Spitzer–Fan were exploited to extract the dispersion parameters and some optical constants. Also, the determination of the refractive index dispersion yielded an estimate of the Verdet coefficient and it was the highest for the vacuum-annealed sample ( $V = 1.81 \times 10^{-5} \text{cm}^{-1} \text{G}^{-1}$ ). In the other hand, nonlinear susceptibility  $\chi^{(3)}$ , refractive index and absorption coefficient  $\beta$  were derived from the analysis of the refractive index  $n(\lambda)$ .

#### References

- [1] S. Siebentritt, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 4 (2017) 1–7.
- [2] T. Unold, C.A. Kaufmann, *Compr. Renew. Energy* 1 (2012) 399–422.
- [3] K. Kim, J.S. Yoo, S.K. Ahn, Y.-Joo Eo, J.-S. Cho, J. Gwak, J.H. Yun, *Sol. Energy* 155 (2017) 167–177.
- [4] C. Ros, T. Andreu, S. Giraldo, Y. Sánchez, J.R. Morante, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 158 (2016) 184–188.
- [5] T. Maeda, W. Gong, T. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55 (2016), 55 04ES15.
- [6] G.E.H.M. Ariswan, M. Abdelali, F. Guastavino, C. Linares, *Solid State Commun.* 124 (2002) 391–396.
- [7] K. Laes, S. Bereznev, R. Land, A. Tverjanovich, O. Volobujeva, R. Traksmaa, T. Raadik, A. Õpik, *Energy Proced.* 2 (2010) 119–131.
- [8] L. Essaleh, G. Marín, S.M. Wasim, A. Alimoussa, A. Bourial, *Superlattices Microstruct.* 92 (2016) 353–358.
- [9] S.M. Wasim, L. Essaleh, G. Marín, J. Galibert, *Mater. Res. Bull.* 87 (2017) 219–223.
- [10] D. Habib, O. Aoudé, S. Karishy, G. El Haj Moussa, *World J. Condens. Matter Phys.* 5 (2015) 201–208.
- [11] N. Adhikari, S. Bereznev, K. Laes, J. Kois, O. Volobujeva, T. Raadik, R. Traksmaa, A. Tverjanovich, A. Õpik, E. Mellikov, *J. Electron. Mater.* 40 (2011) 2374–2381.
- [12] K. Ueda, T. Maeda, T. Wada, *Thin Solid Films* 633 (2017) 23–30.
- [13] M. León, R. Serna, S. Levchenko, A. Nicorici, J.M. Merino, E.J. Friedrich, E. Arushanov, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 103503.
- [14] L. Lutterotti, MAUD CSD Newsletters IUCr, 2000, p. 24.
- [15] I.V. Bodnar, I.A. Victorov, T.L. Kushner, V.Yu. Rud, Yu.V. Rud, *Thin Solid Films* 487 (2005) 199–201.
- [16] I.V. Bodnar, *Inorg. Mater.* 44 (2008) 104–109.
- [17] H.M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* 22 (1967) 151–152.
- [18] R.A. Young, *The Rietveld Method*, International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1996.
- [19] G. Marin, S. Tauleigne, S. Wasim, R. Guevara, J. Delgado, C. Rincon, A. Mora, G. Sanchez Perez, *Mater. Res. Bull.* 33 (1998) 1057–1068.
- [20] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, MN, 1978.
- [21] J. Lionas, A. Buljan, C. Mujica, R. Ramirez, *J. Alloys Compd.* 234 (1996) 40–42.
- [22] L.D. Partain, N.A. Schneider, L.F. Donaghey, P.S. Mcleod, *J. Appl. Phys.* 57 (1985) 5056–5065.
- [23] S. Kohiki, M. Nishitani, K. Nishikura, T. Negami, M. Terauchi, T. Hirao, *Thin Solid Films* 207 (1992) 265–269.
- [24] K. Bindu, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 79 (2003) 67–79.
- [25] R. Sharma, A. Ghule, V. Taur, R. Joshi, R. Mane, J.C. Vyas, G. Cai, T. Ganesh, S.-K. Min, W. Leea, S.-H. Han, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 8158–8163.
- [26] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, second ed., Addison-Wesley, London, 1978.
- [27] Y. Taraka Prabhu, K. Venkateswara Rao, V. Sessa Sai Kumar, B. Siva Kumari, *World J. Nano Sci. Eng.* 4 (2014) 21–28.
- [28] G.B. Williamson, R.C. Smallman, *Philos. Mag.* 1 (1956) 34–46.
- [29] K. Djessas, G. Masse, M. Ibannaim, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1235–1239.
- [30] A.C.K. Chan, H. Wang, M.J. Chan, *IEEE Electron Device Lett.* 22 (2001) 384–386.
- [31] D.E. Milovzorov, A.M. Ali, T. Inokuma, Y. Kurata, T. Suzuki, S. Hasegawa, *Thin Solid Films* 382 (2001) 47–55.
- [32] I. Kononov, *Thin Solid Films* 451 (2004) 413–419.
- [33] P. Malar, S. Kasiviswanathan, *Sol. Energy Mat. Sol. C* 85 (2005) 521–533.
- [34] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-crystalline Material*, second ed., Clarendon Press, Oxford, 1979.
- [35] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger, H. Katayama Yoshida, *Phys. Rev.* 57 (1998) 9642–9656.
- [36] R. Swanepoel, *J. Phys. E Sci. Instrum.* 16 (1983) 1214–1222.
- [37] J.C. Manifacier, J. Gasiot, J.P. Fillard, *J. Phys.* 9 (1976) 1002–1004.
- [38] S.H. Wemple, M. Di Domenico, *Phys. B* 3 (1971) 1338–1351.
- [39] S.H. Wemple, *Phys. B* 7 (1973) 3767–3777.
- [40] W.G. Spitzer, H.Y. Fan, *Phys. Rev.* 106 (1957) 882–890.
- [41] Y. Wang, S. Wang, S. Deng, J. Liu, J. Zhang, *Opt. Mater.* 72 (2017) 341–345.
- [42] P. Petkova, P. Vasilev, *Optik* 127 (2016) 9076–9080.
- [43] M. Bass, G. Li, E. Van Stryland (Eds.), *Handbook of Optics: Volume IV Optical Properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics*, third ed., McGraw-Hill, New York, 2010.
- [44] W.E. Mahmoud, A.A. Al-Ghamdi, *Opt. Laser Technol.* 42 (2010) 1134–1138.
- [45] M.M. El-Nahass, H.S. Soliman, B.A. Khalifa, I.M. Soliman, *Mat. Sci. Semicond. Proc.* 38 (2015) 177–183.
- [46] A.A. Abuelwafa, M. Dongol, M.M. El-Nahass, T. Soga, *Opt. Mater* 49 (2015) 271–278.
- [47] H.M. Zeyada, M.M. Makhlof, *Opt. Mater* 54 (2016) 181–189.
- [48] T.D. Krauss, F.W. Wise, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 1793.

## Mesure de l'épaisseur par la méthode de SWANEPOEL

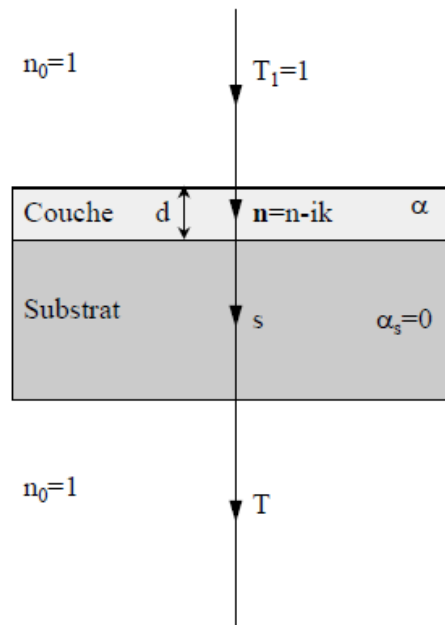
On utilise l'expression rigoureuse de la transmission d'un échantillon constitué d'une couche mince absorbante déposée sur un substrat transparent.

### *Théorie*

La couche mince d'épaisseur  $d$  a un indice de réfraction complexe  $\mathbf{n}' = n - ik$  ;  $n$  est l'indice de réfraction et  $k$  le coefficient d'extinction qui peut être exprimé en fonction du coefficient d'absorption  $\alpha$  :

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (1)$$

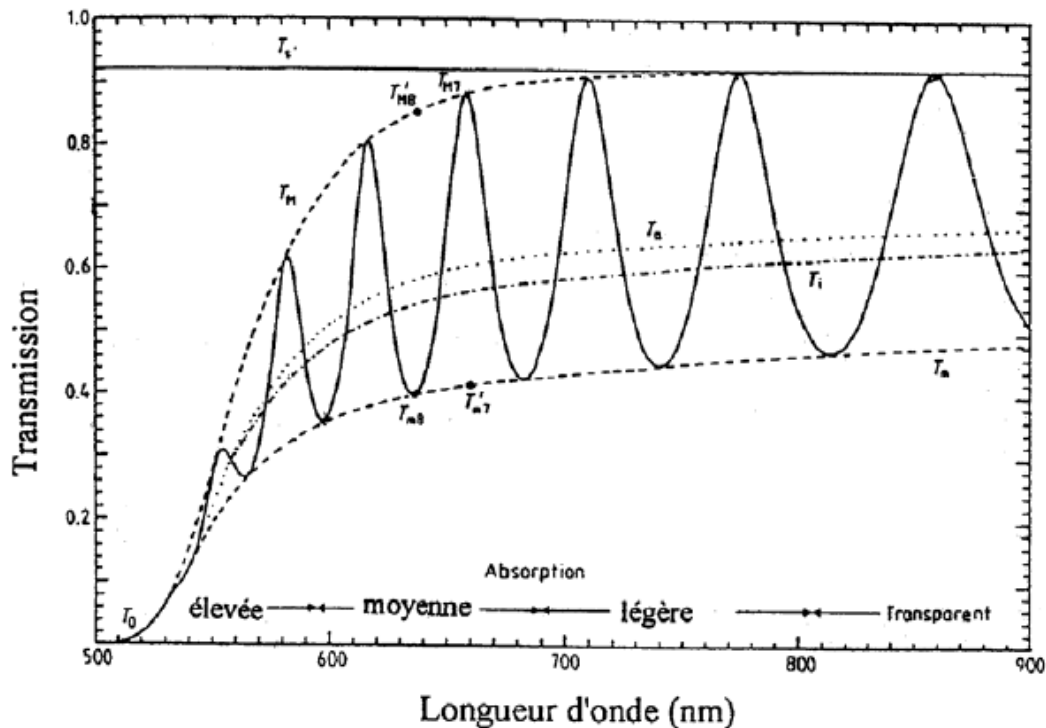
Le substrat transparent dont l'épaisseur est très supérieure à  $d$ , a un indice de réfraction  $s$  et un coefficient d'absorption  $\alpha_s = 0$ . L'indice de l'air est  $n_0 = 1$  (Voir Figure A.I.1).



*Figure A.I.1 : Système optique constitué d'une couche mince absorbante sur un substrat transparent épais.*

L'analyse rigoureuse du système optique couche-substrat doit tenir compte des réflexions multiples aux trois interfaces.

Si l'épaisseur  $d$  est uniforme, les phénomènes d'interférences donnent lieu à un spectre en transmission tel que celui présenté sur la Figure A.I.2.



**Figure A.I.2 : Spectre en transmission simulé pour une couche  $a\text{-Si:H}$  (épaisseur de  $1 \mu\text{m}$ ) sur un substrat en verre.**

Ce spectre peut être divisé en quatre régions :

- Dans la région transparente, ( $\alpha=0$ ) la transmission est déterminée par  $n$  et  $s$  à travers des réflexions multiples ;
- Dans la région de faible absorption,  $\alpha$  est petit mais commence à réduire la transmission ;
- Dans la région d'absorption moyenne,  $\alpha$  est grand et la transmission diminue beaucoup à cause de  $\alpha$  ;
- Enfin, dans la région de forte absorption, la transmission décroît fortement exclusivement à cause de  $\alpha$ .

Les franges qui apparaissent dans le spectre sont utilisées pour calculer les constantes optiques du dépôt.

On suppose que le système est éclairé en incidence normale par la radiation d'onde  $\lambda$ . Le coefficient de transmission en énergie du substrat seul,  $T_s$ , c'est-à-dire de dépôt est donné par :

$$T_s = \frac{(1-R)^2}{1-R^2} \quad (2)$$

Le coefficient de réflexion en énergie R ayant pour expression :

$$R = \left( \frac{S - 1}{S + 1} \right)^2$$

D'où :

$$T_s = \frac{2S}{S^2 + 1} \quad \text{et} \quad S = \frac{1}{T_s} + \left( \frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{1/2}$$

Les franges d'interférences satisfont à la relation :

$$2nd = m\lambda, \quad (3)$$

Où m est un entier pour les maximums d'intensité transmise et un demi-entier pour les minimums.

Le coefficient de transmission en énergie du système optique couche/substrat est une fonction compliquée faisant intervenir  $\lambda$ , s, n, d et  $\alpha$  :

$$T = \frac{A'x}{B' - C'x + D'x^2} \quad (4)$$

$$A' = 16s(n^2 + K^2),$$

$$B' = [(n + 1)^2 + K^2][(n + 1)(n + s^2) + k^2],$$

$$C' = [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1)]2 \cos \varphi - k[2(n^2 - s^2 + k^2)(s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]2 \sin \varphi$$

$$D' = [(n - 1)^2 + k^2][(n - 1)(n - s^2) + k^2]$$

$$\varphi = 4\pi nd/\lambda$$

$$\alpha = \exp(-\alpha d)$$

$$\alpha = 4\pi k/\lambda$$

$\varphi$  est la différence de phase entre deux ondes transmises successives.

Cette expression se simplifie beaucoup si  $k=0$  ; une telle approximation est valable sur une grande partie du spectre. L'expression de T est alors :

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos \varphi + Dx^2} \quad (5)$$

$$A = 16n^2s,$$

$$B = (n+1)^3(n+s^2),$$

$$C = 2(n^2-1)(n^2-s^2),$$

$$D = (n-1)^3(n-s^2),$$

Les valeurs extrémales du coefficient de transmission sont données par :

$$T_M = \frac{Ax}{B-Cx+Dx^2} \quad \text{Lorsque } \varphi = 0 \quad (6)$$

$$T_m = \frac{Ax}{B+Cx+Dx^2} \quad \text{Lorsque } \varphi = \pi \quad (7)$$

### ***Détermination de l'indice de réfraction***

Pour calculer  $n$ , il faut obtenir les valeurs de  $T_M$  et  $T_m$  à différentes longueurs d'onde  $\lambda$ . Les valeurs de transmission à chaque longueur d'onde doivent être lues sur les courbes de  $T_M$  et  $T_m$  et non sur le spectre.

Dans la région de faible et de moyenne absorbance, l'indice de réfraction peut être calculé en faisant la différence des inverses de  $T_M$  et de  $T_m$  donnés par les équations (6) et (7) :

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M} = \frac{2C}{A} \quad (8)$$

Cette expression est indépendante de  $x$ .

En substituant l'équation (6) dans (8) et en résolvant pour  $n$ , on obtient :

$$n(\lambda) = \sqrt{N(\lambda) + \sqrt{N(\lambda)^2 - n_s^2}}$$

Avec

$$N(\lambda) = 2n_s \left( \frac{T_M(\lambda) - T_m(\lambda)}{T_M(\lambda) \cdot T_m(\lambda)} \right) + \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (9)$$

On peut alors calculer  $n(\lambda)$  à partir de  $T_M$  et  $T_m$ .

En ce qui concerne la précision des résultats, on peut faire les remarques suivantes :

- Une erreur relative de 1% sur  $s$  conduit à une erreur relative de 0,5% sur  $n$  ;
- Une erreur absolue de 1% sur  $T_M$  conduit à une erreur relative de 0,5% sur  $n$  dans la région de faible absorption mais de 1% dans la région d'absorption moyenne;
- Une erreur absolue de 1% sur  $T_m$  donne une erreur relative de 1,5% sur  $n$  dans la région de faible absorption et 3% dans la région d'absorption moyenne;
- Pour obtenir 1% de précision sur  $n$ ,  $T_M$  et  $T_m$  doivent être mesurés à 0,2% de précision absolue.

### ***Détermination de l'épaisseur***

Soient  $n_1$  et  $n_2$  les indices de réfraction de la couche pour deux maximums adjacents correspondant aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ . D'après l'équation (3), l'épaisseur de la couche est donnée par :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_2 \lambda_1 - n_1 \lambda_2)} \quad (10)$$

Comme règle générale, les deux derniers extremums du spectre ne doivent pas être utilisés pour le calcul de  $n$  et donc de  $d$ .

Soit  $d_1$  la valeur de  $d$  calculée à partir de l'équation (10), et  $n_1$  la valeur de l'indice calculée à partir de l'équation (9), ces valeurs peuvent être utilisées pour calculer  $m$  dans l'équation (3). Une plus grande précision peut être obtenue en prenant pour  $m$  les valeurs entières ou demi-entières exactes pour chaque valeur de  $\lambda$  et en calculant l'épaisseur  $d_2$  dans (3) en utilisant à nouveau les valeurs de  $n_1$ . On obtient une précision supérieure à 1%. En utilisant les valeurs précises de  $m$  et  $d_2$ , l'indice de réfraction peut être recalculé pour chaque valeur de  $\lambda$ , toujours avec l'équation (3).



**Name and formula**

Reference code: 00-051-1221  
 PDF index name: Copper Indium Selenide  
 Empirical formula: CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>  
 Chemical formula: CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>

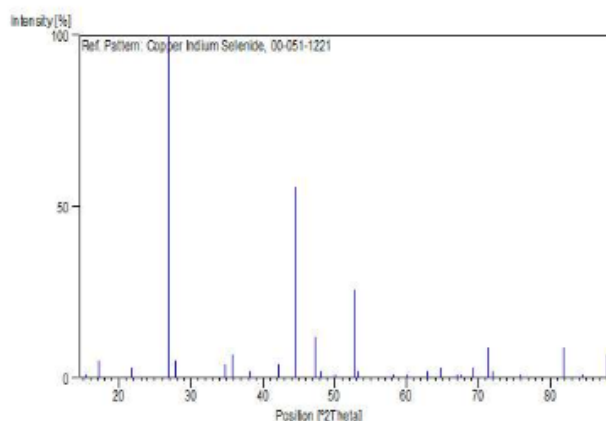
**Stick Pattern****Crystallographic parameters**

Crystal system: Tetragonal  
 Space group: P-42c  
 Space group number: 112

a (Å): 5,7541  
 b (Å): 5,7541  
 c (Å): 11,5380  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 90,0000

Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 382,02  
 Z: 1,70

RIR: -

**Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
 Alloy, metal or intermetallic  
 Quality: Star (S)

**Comments**

Sample preparation: The elements were heated slowly under vacuum to 1150 C. The sample was agitated and held at 1150 C for 24 hours, then cooled slowly and annealed at 660 C for 48 hours.  
 Structure: Related to chalcopyrite.

**References**

Primary reference: Marin, G., Tauleigne, S., Wasim, S., Guevara, R., Delgado, J., Rincon, C., Mora, A., Sanchez Perez, G., *Mater. Res. Bull.*, 33, 1057, (1998)

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	0	2	5,76025	15,370	1,0
2	1	0	1	5,14535	17,220	5,0
3	1	0	2	4,07176	21,810	3,0
4	1	1	2	3,32387	26,800	100,0
5	1	0	3	3,19752	27,880	5,0
6	2	0	2	2,57447	34,820	4,0
7	2	1	1	2,51164	35,720	7,0
8	1	1	4	2,35290	38,220	2,0
9	2	1	3	2,13829	42,230	4,0
10	2	0	4	2,03695	44,440	56,0
11	2	1	4	1,91985	47,310	12,0
12	3	0	1	1,89052	48,090	2,0
13	3	0	2	1,81894	50,110	1,0
14	3	1	2	1,73518	52,710	26,0
15	2	1	5	1,71765	53,290	2,0
16	1	0	7	1,58488	58,160	1,0
17	3	1	4	1,53781	60,120	1,0
18	3	0	5	1,47384	63,020	2,0
19	4	0	0	1,43918	64,720	3,0
20	3	2	4	1,39618	66,970	1,0
21	4	1	1	1,38560	67,550	1,0
22	3	0	6	1,35774	69,130	3,0
23	3	3	2	1,32052	71,370	9,0
24	3	2	5	1,31130	71,950	2,0
25	4	1	4	1,26567	75,680	1,0
26	4	2	4	1,17484	81,940	9,0
27	4	3	1	1,14521	84,540	1,0
28	3	3	6	1,10849	88,040	7,0

*SnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>***Name and formula**

Reference code: 00-016-0577  
 PDF index name: Tin Antimony Sulfide  
 Empirical formula: S<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub>Sn  
 Chemical formula: SnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Unknown

RIR: -

**Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
 Alloy, metal or intermetallic  
 Corrosion  
 Quality: Doubtful (O)

**Comments**

Reason "O" quality: O assigned because unindexed. (c.u.)

**References**

Primary reference: Bok, DeWit., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **324**, 162, (1963)

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1				6,13000	14,438	35,0
2				5,70000	15,533	40,0
3				5,18000	17,104	75,0
4				5,09000	17,409	70,0
5				4,14000	21,446	35,0
6				4,07000	21,820	40,0
7				4,01000	22,150	60,0
8				3,97000	22,376	95,0
9				3,83000	23,205	75,0
10				3,66000	24,299	65,0
11				3,60000	24,710	100,0
12				3,47000	25,652	85,0
13				3,40000	26,189	85,0
14				3,20000	27,858	85,0
15				3,14000	28,401	25,0
16				3,07000	29,063	75,0
17				3,03000	29,455	85,0
18				3,00000	29,757	35,0
19				2,96000	30,168	35,0
20				2,89900	30,819	25,0
21				2,82400	31,658	85,0
22				2,76300	32,376	100,0
23				2,70600	33,077	60,0
24				2,67000	33,537	65,0
25				2,57700	34,785	60,0
26				2,53200	35,423	35,0
27				2,45700	36,542	20,0
28				2,42900	36,978	25,0
29				2,34800	38,303	25,0
30				2,26600	39,746	40,0

**Stick Pattern**