

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA  
BADJI MOKHTAR ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار-عنابة

Année 2022

Faculté des Sciences  
Département de Physique

## THÈSE

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

# Elaboration et étude des propriétés des matériaux pour les applications photovoltaïques

**Option :** Etude des Surfaces et Interfaces Nanostructurées et Matériaux Emergents

**Présentée par:** Rahal Samiya

**Benslim Noureddine :** Directeur de thèse      Prof      Université Badji Mokhtar-Annaba

**Devant le jury:**

Ghers Mokhtar	Président	Prof	Université Badji Mokhtar-Annaba
Hadjoudja Bouzid	Examineur	Prof	Université Badji Mokhtar-Annaba
Otmani Amara	Examineur	Prof	Université 20 Août 1955-Skikda
Bechiri Lakhdar	Invité	Prof	Université Badji Mokhtar-Annaba

*A mes parents,*  
*A ma chère petite fille RAYANE,*  
*A mes frères et mes sœurs,*  
*A toutes ma famille,*  
*Et à tous ceux qui m'ont soutenue*

## Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du **Laboratoire d'Etudes des Surfaces et Interfaces de la Matière Solide (LESIMS)** de l'Université Badji Mokhtar-Annaba.

Mes remerciements vont en premier lieu à **Allah** le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant toutes ces longues années d'études afin que je puisse arriver à ce stade.

Je tiens particulièrement à exprimer toute ma gratitude à mon encadreur, Monsieur **Mohamed Benabdeslem**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba, **que Dieu lui fasse miséricorde et fasse de sa place le paradis**, pour avoir dirigé ce travail de recherche. Son soutien, sa disponibilité et ses précieux conseils, tout au long de cette thèse, m'ont permis d'acquérir une grande confiance et de mener à terme ce travail de recherche.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur **Noureddine Benslim**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba, qui a continué la tâche d'encadrement après le regretté professeur Monsieur **Mohamed Benabdeslem** en apportant ses conseils, son suivi et son soutien tout au long de cette recherche.

J'exprime ma profonde gratitude à mon directeur du Laboratoire LESIMS, Monsieur **Hafid Belkhir**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba, pour ses précieuses conseils et encouragements qui m'ont permis de mener à terme ce travail. Il a mis à ma disposition tous les moyens disponibles au laboratoire.

J'exprime ma profonde reconnaissance à **Monsieur Ghers Mokhtar**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba, pour l'honneur d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

J'exprime toute ma gratitude et mes vifs remerciements à Messieurs **Bouzid Hadjoudja**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba et **Amara Otmani**, Professeur à l'Université 20 Août 1955-Skikda, pour avoir accepté d'examiner mon travail et participer à mon jury de thèse.

Je remercie Monsieur **Lakhdar Bechiri**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba pour l'intérêt qu'il a manifesté en participant en qualité de membre invité à ce jury.

Je remercie chaleureusement ma sœur **Hassiba Rahal**, Maitre de Conférences A à l'Université 20 Août 1955-Skikda, pour tous ses conseils qui m'ont grandement aidé tout au long de mes travaux et pour sa participation active à ce modeste travail.

Mes remerciements vont aussi vers tous les membres du laboratoire LESIMS, qui m'ont beaucoup aidé, facilité le travail et qui m'ont merveilleusement accueillie parmi eux.

J'exprime enfin mes remerciements à toutes les personnes qui ont, de près ou de loin, contribué à la réalisation de ce travail.

Enfin toutes les sincères reconnaissances et gratitudes et remerciements vont à tous les membres de ma famille, en particulier **mes parents**, pour leur présence ainsi que leur soutien.

الهدف من هذه العمل هو تحضير طبقات رقيقة من  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  بطريقة التبخير الحراري من مساحيق مطحونة ودراسة تأثير التلدين على الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه الطبقات الرقيقة. بعد تحضير هذه الطبقات الرقيقة، نقوم بدراسة خصائصها باستعمال تقنيات مختلفة مثل: انحراف الأشعة السينية (DRX) ، الفحص المجهر الإلكتروني (SEM)، مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDS) ، مجهر القوة الذرية (AFM) ، التحليل الطيفي المرئي فوق البنفسجي (UV / Vis) والقياسات الكهربائية عن طريق تأثير هول. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن عملية التلدين بالفراغ لها تأثير ملحوظ على الخصائص التركيبية والمورفولوجية والتركيبية والبصرية والكهربائية للطبقة الرقيقة  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

مقارنة بالطبقة الرقيقة غير المدنة ، أظهرت الطبقة الرقيقة المدنة  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  قياساً متكافئاً جيداً وتبلوراً وتشكلاً مضغوطاً وكثيفاً وسطحاً خشناً بحجم حبيبات كبير ومعامل امتصاص عالي ( $\alpha > 10^4$  سم<sup>-1</sup>) مع فجوة نطاق طاقة 1.27 فولت. كشفت التحليلات البصرية للطبقة الرقيقة المدنة أن قيم معامل k أعلى مقارنة مع تلك الموجودة في الطبقة الرقيقة غير المدنة. أشار قياس تأثير هول إلى أن الطبقات الرقيقة  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  المحضرة لها ناقلية من النوع ن. قابلية الحركة وتركيز الناقل تزداد بعد التلدين بينما المقاومة تنخفض. تجعل الطبقة الرقيقة  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  التي تم الحصول عليها بخصائص مناسبة مادة شبه موصلة واعدة لتطبيقات الخلايا الشمسية الكهروضوئية.

**الكلمات المفتاحية :** مركب الفجوات المرتبة (OVC) ،  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  ، الطبقات الرقيقة ، عملية التلدين ، الخلايا الشمسية.

## Résumé

L'objectif de ce travail de thèse est l'élaboration des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  par la méthode d'évaporation thermique à partir des poudres broyées et l'étude de l'effet du recuit sur les propriétés physico-chimiques des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . Les couches minces obtenus ont été caractérisés par DRX, microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS), microscopie à force atomique (AFM), spectroscopie ultraviolet-visible (UV/Vis) et mesures électriques à effet Hall. Les résultats obtenus montrent que le processus de recuit sous vide a un effet remarquable sur les propriétés structurales, morphologiques, compositionnelles, optiques et électriques des films de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

Comparativement au film non recuit, le film recuit de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  a montré une bonne stœchiométrie et cristallisation, une morphologie compacte et dense, une surface rugueuse avec une grande taille de grain, un coefficient d'absorption élevé ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) avec une bande interdite d'énergie de 1,27 eV. Les analyses optiques du film recuit ont révélé que les valeurs du coefficient d'extinction  $k$  sont plus élevées par rapport à celles du film non recuit. La mesure de l'effet Hall a indiqué que les films minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  préparées sans et avec recuit ont une conductivité de type n. La mobilité et la concentration en porteurs ont augmenté après le recuit tandis que la résistivité a diminué. Les couches minces  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  obtenus avec des propriétés appropriées en font un matériau semi-conducteur prometteur pour les applications de cellules solaires photovoltaïques.

**Mots clés :** Composé de vacance ordonnée (OVC),  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , couches minces, processus de recuit, cellules solaires photovoltaïques.

**Abstract**

The objective of this thesis is to elaborate the thin films of  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  by thermal evaporation technique from ball-milled powder and to study the effect of a high annealing process on the structural, morphological, optical and electrical properties of  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  thin films. The obtained thin films were characterized by XRD, scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive x-ray spectroscopy, atomic force microscopy (AFM), ultraviolet-visible spectroscopy, and electrical Hall-effect measurements. We have found that a high annealing process has a strong effect on the structural, morphological, optical and electrical properties of  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  films.

Compared to the as-grown films, the annealed  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  films showed good stoichiometry and crystallization, a compact and dense surface morphology, a rough surface with large grain size, a high absorption coefficient ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), and the energy band gap was found to be 1.27 eV. Optical properties reveal that the values of the extinction coefficient  $k$  of annealed films are higher if compared to the as-grown films due to a change in the properties of the films to crystalline structure. Hall-effect measurement indicated that the as-grown and annealed  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  thin films have n-type conductivity. The mobility and the carrier concentration increased after annealing, while the resistivity decreased. The obtained  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  thin films with suitable properties make them promising semiconductor material for photovoltaic solar cell applications.

**Key words :** Ordered vacancy compound (OVC),  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , thin films, annealing process, photovoltaic solar cells

# Table des matières

<i>Liste des Figures</i> .....	i
<i>Liste des tableaux</i> .....	iv
<i>Liste des abréviations</i> .....	v
<i>Introduction générale</i> .....	1

## Chapitre I

### *Energie solaire photovoltaïque*

I.1. Introduction.....	6
I.2. Energies renouvelables.....	6
I.3. Energie solaire photovoltaïque.....	7
I.3.1. Histoire de l'énergie solaire photovoltaïque.....	7
I.3.2. Avantages et inconvénients de l'énergie solaire photovoltaïque.....	8
I.3.3. Capacité mondiale totale de l'énergie solaire photovoltaïque.....	9
I.3.4. Domaines d'applications de l'énergie solaire photovoltaïque.....	9
I.4. Panneau photovoltaïque.....	11
I.5. Cellule solaire photovoltaïque.....	11
I.5.1. Structure d'une cellule solaire photovoltaïque.....	12
I.5.2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque.....	13
I.5.3. Caractéristiques physiques d'une cellule solaire photovoltaïque.....	14
I.6. Technologies photovoltaïques.....	15
I.6.1. Cellules en silicium monocristallin.....	16
I.6.2. Cellules en silicium poly-cristallin.....	16
I.6.3. Cellules en silicium amorphe.....	17
I.6.4. Cellules en couche mince.....	18



I.7. Intérêts des couches minces de $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .....	19
I.8. Conclusion.....	20
I.9. Références bibliographiques.....	21

## Chapitre II

### *Synthèse bibliographique sur le composé $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$*

II.1. Introduction.....	24
II.2. Définition du composé $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .....	24
II.3. Propriétés du composé $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .....	24
II.3.1. Propriétés structurales.....	24
II.3.2. Propriétés optiques.....	27
II.3.3. Propriétés électriques.....	28
II.4. Méthodes d'élaboration de dépôt des composés $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ en couches minces.....	30
II.4.1. Méthodes physiques.....	30
II.4.1.1. Evaporation.....	31
II.4.1.2. Pulvérisation.....	34
II.4.1.3. Ablation laser.....	36
II.4.1.4. Epitaxie par jets moléculaires.....	37
II.4.2. Méthodes chimiques.....	38
II.4.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) .....	38
II.4.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur par pyrolyse d'organométallique (MOCVD).....	40
II.4.2.3. Electrodeposition.....	41
II.4.2.4. Sérigraphie (Screen-printing).....	42
II.4.2.5. Sol gel.....	43
II.4.2.6. Transport chimique en phase vapeur à court distance (CSVVT) .....	43
II.5. Choix de la méthode d'élaboration des dépôts.....	44
II.6. Conclusion.....	44

II.7. Références bibliographiques.....	45
--	----

### Chapitre III

*Dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisations*

III.1. Introduction.....	52
III.2. Elaboration des échantillons de $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .....	52
III.2.1. Préparation de $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ en poudre par mécano-synthèse.....	52
III.2.1.1. Caractéristiques des réactifs du départ.....	53
III.2.1.2. Préparation des mélanges.....	53
III.2.1.3. Broyage des mélanges.....	54
III.2.2. Préparation de $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ en couches minces par évaporation thermique.....	56
III.2.2.1. Dépôt de couches minces de $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .....	58
III.2.2.2. Traitement thermique des couches minces élaborées.....	59
III.3. Techniques de caractérisations physico-chimiques des échantillons.....	59
III.3.1. Profilométrie.....	60
III.3.2. Diffraction des rayons X.....	61
III.3.3. Spectroscopie de photoélectrons par rayons X.....	65
III.3.4. Microscopie électronique à balayage.....	67
III.3.5. Microscopie à force atomique.....	68
III.3.6. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie.....	69
III.3.7. Spectroscopie UV-visible.....	70
III.3.8. Caractérisation électrique par effet Hall.....	73
III.4. Conclusion.....	75
III.5. Références bibliographiques.....	76

## Chapitre IV

***Effet du recuit sur les propriétés structurales, morphologiques, compositionnelles, optiques et électriques des couches minces  
CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>***

IV.1. Introduction.....	79
IV.2. Etude des propriétés de CuIn <sub>3</sub> Se <sub>5</sub> en poudre.....	79
IV.2.1. Analyse par diffraction des rayons X .....	79
IV.2.1.1. Orientation préférentielle.....	79
IV.2.1.2. Paramètres de maille.....	80
IV.2.1.3. Paramètre de distorsion tétragonale et de position de l'atome.....	80
IV.2.1.4. Taille des cristallites et la micro-contrainte.....	81
IV.2.1.5. Densité de dislocation.....	81
IV.2.2. Analyse par spectroscopie de photoélectrons par rayons X.....	81
IV.3. Etude de l'effet de recuit sur les propriétés de CuIn <sub>3</sub> Se <sub>5</sub> en couches minces.....	82
IV.3.1. Mesure de l'épaisseur.....	82
IV.3.2. Analyse par diffraction des rayons X.....	82
IV.3.3. Analyse par microscopie électronique à balayage.....	83
IV.3.4. Analyse par microscopie à force atomique.....	84
IV.3.5. Analyse par EDS.....	85
IV.3.6. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	85
IV.3.6.1. Transmission et réflectance optique.....	85
IV.3.6.2. Coefficient d'absorption et gap optique.....	86
IV.3.6.3. Coefficient d'extinction.....	88
IV.3.7. Propriétés électriques.....	88
IV.4. Conclusion.....	89
IV.5. Références bibliographiques.....	90
<b><i>Conclusion générale.</i></b> .....	92

## Liste des figures

Figures	Titres	Pages
<b>Figure I.1</b>	Capacité mondiale totale de l'énergie solaire photovoltaïque.	9
<b>Figure I.2</b>	Panneau solaire photovoltaïque.	11
<b>Figure I.3</b>	Cellule solaire photovoltaïque.	12
<b>Figure I.4</b>	Structure d'une cellule solaire photovoltaïque.	13
<b>Figure I.5</b>	Principe de fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque.	14
<b>Figure I.6</b>	Caractéristique intensité de courant-tension d'une cellule photovoltaïque.	15
<b>Figure I.7</b>	Technologies de cellules photovoltaïques.	16
<b>Figure I.8</b>	Cellule solaire à base de Si monocristallin.	16
<b>Figure I.9</b>	Cellule solaire à base de Si poly-cristallin.	17
<b>Figure I.10</b>	Cellule solaire à base de Si amorphe.	17
<b>Figure I.11</b>	Cellule solaire organique.	19
<b>Figure II.1</b>	Structures cristallines du (a) : $\text{CuInSe}_2$ tétragonal de type chalcopyrite et (b) : $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ tétragonal de type stannite.	25
<b>Figure II.2</b>	Diagramme de phase pseudo-binaire entre les composés $\text{Cu}_2\text{Se}$ et $\text{In}_2\text{Se}_3$ . $\alpha = \text{CuInSe}_2$ chalcopyrite, $\beta = \text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , $\gamma = \text{CuIn}_5\text{Se}_8$ , $\delta = \text{CuInSe}_2$ sphalérite.	26
<b>Figure II.3</b>	Diagramme de composition ternaire du sous-réseau de cations dans un semi-conducteur composé Cu-In-Se.	27
<b>Figure II.4</b>	Effet du processus de recuit sur les propriétés optiques des couches de $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ préparées par la technique d'évaporation thermique.	28
<b>Figure II.5</b>	Classification des techniques de dépôt de couches minces de $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .	30
<b>Figure II.6</b>	Schéma simplifié d'un évaporateur thermique.	32
<b>Figure II.7</b>	Schéma du système du dépôt des couches minces par évaporation physique à plusieurs sources.	33
<b>Figure II.8</b>	Schéma de principe du réacteur de l'évaporation flash.	34
<b>Figure II.9</b>	Schéma du réacteur de la pulvérisation cathodique.	35
<b>Figure II.10</b>	Schéma de principe de la technique de dépôt des couches minces par pulvérisation par spray.	36

<b>Figure II.11</b>	Schéma de principe de la technique du dépôt des couches minces par ablation laser.	37
<b>Figure II.12</b>	Schéma de principe de la technique de dépôt Epitaxie par jets moléculaires.	38
<b>Figure II.13</b>	Schéma de principe de la technique CVD.	39
<b>Figure II.14</b>	Schéma de principe de la technique de dépôt chimique en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques (MOCVD).	41
<b>Figure II.15</b>	Schéma de principe de l'électrodéposition.	42
<b>Figure II.16</b>	Schéma de principe du dépôt par sérigraphie.	42
<b>Figure II.17</b>	Schéma de principe du réacteur CSVT.	44
<b>Figure III.1</b>	Fragmentation et ressoudage des poudres lors de broyage.	52
<b>Figure III.2</b>	Balance électronique.	54
<b>Figure III.3</b>	Broyeur planétaire de type Pluvisette 7.	55
<b>Figure III.4</b>	Principe de mise en rotation des jarres. Mouvement des billes à l'intérieur des jarres.	55
<b>Figure III.5</b>	Bâti d'évaporation-Balzers.	57
<b>Figure III.6</b>	Principe de l'évaporation thermique sous vide.	57
<b>Figure III.7</b>	Photographie du four à recuit sous vide.	59
<b>Figure III.8</b>	Marque d'une marche sur un substrat.	60
<b>Figure III.9</b>	Profilomètre de marque Veeco (Brüker) de type Dektak 150.	61
<b>Figure III.10</b>	Schéma de principe de diffraction des rayons X.	62
<b>Figure III.11</b>	Diffractomètre philips.	65
<b>Figure III.12</b>	Principe de la spectroscopie de photoélectrons.	66
<b>Figure III.13</b>	Spectromètre XPS ESCALAB 250 de Thermo Electron Corporation.	67
<b>Figure III.14</b>	Microscope électronique à balayage de type Jeol JSM-6400.	68
<b>Figure III.15</b>	Microscopie à force atomique (AFM) de marque Nanosurf easyScan 2.	69
<b>Figure III.16</b>	Principe de la technique EDS.	70
<b>Figure III.17</b>	Schéma de principe du spectrophotomètre.	71
<b>Figure III.18</b>	Spectrophotomètre UV-Vis de marque Perkin Elmer de type Lambda 950 (UV-Vis-NIR).	73
<b>Figure III.19</b>	Schéma de principe de l'effet Hall.	74

<b>Figure III.20</b>	Dispositif des mesures électriques par effet Hall.	75
<b>Figure IV.1</b>	Spectre de diffraction des rayons X de la poudre broyée $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .	80
<b>Figure IV.2</b>	Profils de profondeur XPS des spectres (a) $\text{Cu}2p$ , (b) $\text{In}3d$ et (c) $\text{Se}3d$ au niveau du cœur autour de la poudre broyée $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .	82
<b>Figure IV.3</b>	Spectres DRX des couches minces de $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ préparées (a) sans et (b) avec recuit.	83
<b>Figure IV.4</b>	Images MEB des couches minces de $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ préparées : (a) sans et (b) avec recuit.	84
<b>Figure IV.5</b>	Images AFM des couches minces de $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ préparées : (c) sans et (d) avec recuit.	85
<b>Figure IV.6</b>	Spectres de réflectance (a) et de transmittance (b) des films minces de $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ préparées sans et avec recuit.	86
<b>Figure IV.7</b>	Spectres : (a) coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) et (b) variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon incident ( $h\nu$ ) des couches minces de $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ préparées sans et avec recuit.	87
<b>Figure IV.8</b>	Coefficient d'extinction $k$ des couches minces de $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ préparées sans et avec recuit.	88

**Liste des tableaux**

<b>Tableaux</b>	<b>Titres</b>	<b>Pages</b>
<b>Tableau II.1</b>	Propriétés électriques des couches minces de $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ obtenus dans la littérature.	29
<b>Tableau III.1</b>	Caractéristiques des éléments du départ de $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .	53
<b>Tableau III.2</b>	Résultats de la pesée des éléments de cuivre, indium et sélénium.	54
<b>Tableau IV.1</b>	Résultats des données EDS des couches minces de $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ préparées sans et avec recuit.	85
<b>Tableau IV.2</b>	Résultats des mesures électriques par effet Hall des couches minces de $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ préparées sans et avec recuit.	89

## Liste des abréviations

Symboles	Désignations	Unités
ASTM	American Society for Testing Materials	
AFM	Atomic force microscope	
$A'$	Constante	
$a$	Paramètres de maille	Å
$\alpha$	Coefficient d'absorption	cm <sup>-1</sup>
$\beta$	Largeur à mi-hauteur du pic diffracté	rad
$c$	Paramètres de maille	Å
$\sigma$	paramètre de position	Å
CVD	Chemical Vapor Deposition	
CSVV	Close space vapor transport	
$d$	Epaisseur de la couche	cm
$d_{hkl}$	Distance inter-réticulaire du pic de diffraction X	Å
$D$	Taille des cristallites	nm
DRX	Diffraction des rayons X	
$\Delta$	Densité de dislocation	lines m <sup>-2</sup>
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy	
$\delta$	Distorsion tétragonale	
$\varepsilon$	Micro-contrainte	
$E_{cin}$	Energie cinétique mesurée	eV
$E_g$	Energie gap	eV
$FF$	Facteur de forme d'une cellule photovoltaïque	
$h$	Constante de Planck	J s
$h\nu$	Energie du photon	J
$\eta$	Rendement de conversion d'une cellule photovoltaïque	%
$I_{I-VI}$	Longueur de la liaison Cu-Se	Å
$\theta$	Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié	rad
$I$	Courant	mA
$I_{cc}$	Intensité de courant du court circuit	mA
$I_{pmax}$	Intensité de courant à la puissance maximale	mA
$K_\alpha$	Radiation	eV



$k$	Coefficient d'extinction	
$\lambda$	Longueur d'onde du faisceau incident	Å
$m$	Masse	g
$M$	Masse atomique	g
MEB	Microscopie électronique à balayage	
MBE	Molecular Beam Epitaxy	
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition	
$\mu_H$	Mobilité des porteurs de charges	cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
$n'$	Ordre de la réfraction	
$\nu$	Energie du photon	J
$N_H$	Concentration des porteurs de charges	cm <sup>-3</sup>
OVC	Ordered vacancy compound	
$P_{max}$	Puissance maximale	W
$P_{inc}$	Puissance lumineuse incidente	W
$q$	Charge d'électron	C
$\rho'$	Résistivité	Ω cm
$R$	Reflectance	%
$R_H$	Coefficient de Hall	cm <sup>3</sup> C <sup>-1</sup>
$T_f$	Températures de fusion	°C
$T$	Transmittance	%
UV-Vis	UV-visible	
$V$	Tension d'accélération	KV
$V_{co}$	Tension de circuit ouvert	V
$V_{pmax}$	Tension à la puissance maximale	V
$V_H$	Tension de Hall	V
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	
ZCE	Zone de charge d'espace	

# *Introduction générale*

## **Introduction générale**

Au cours de ces dernières années, l'évolution des activités humaines a entraîné une forte augmentation de la consommation d'énergie. Actuellement, ce sont les sources des énergies fossiles qui sont les plus exploitées, entraînant de grave problème de l'environnement tels que la pollution, le réchauffement de la planète et la détérioration de la couche d'ozone. Si rien n'est fait pour y remédier à cette catastrophe, les émissions de gaz à effet de serre pourraient tripler dans un demi-siècle en maximum, et entraîneraient des problèmes d'environnement dramatiques pour les prochaines générations.

Dans ce contexte, les chercheurs ont développé une autre forme d'énergie dite « énergie renouvelable ». Ces énergies renouvelables ont toutes l'immense avantage d'être d'origines naturelles, inépuisables et non polluantes puisqu'elles n'émettent pas de gaz favorisant l'effet de serre.

Parmi ces énergies renouvelables, l'énergie du soleil à l'avantage d'être disponible dans le monde entier en quantité illimitée et les cellules solaires sont l'un des principaux moyens de capter cette énergie et de la convertir directement en électricité sans pollution. Pour cela, il faut que le coût de cette conversion photovoltaïque soit, économiquement, compétitif à ceux de l'énergie conventionnelle.

Dans ce but, de nombreuses activités de recherches visent à développer de nouveaux matériaux de bon marché permettant d'optimiser la structure des cellules solaires pour améliorer leur efficacité et diminuer leur prix de revient. Ces dernières années, les cellules solaires au silicium mono et polycristallin sont remplacées par des cellules multi-jonctions qui sont fabriquées à base de deux ou trois matériaux semi-conducteurs. C'est dans ce contexte nous nous sommes intéressés à l'élaboration des couches minces chalcopyrite de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

Plusieurs méthodes ont été développées pour l'élaboration de ce matériau [1-3]. En plus de ces méthodes, l'évaporation thermique offre plusieurs avantages par rapport aux autres méthodes en raison de son processus simple de dépôt, de l'uniformité du film et principalement de la contrôlabilité de l'évaporation des espèces [4].

L'objectif de la thèse est consacré à l'élaboration des couches minces chalcopyrite de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  par la technique d'évaporation thermique à partir des poudres broyées et d'étudier l'effet du processus du recuit sur les propriétés physico-chimiques de ces couches.

Notre travail de thèse sera présenté dans un manuscrit structuré en quatre chapitres. Le premier chapitre portera sur les généralités de l'énergie photovoltaïque, en spécifiant l'historique de l'énergie solaire photovoltaïque, les avantages et les inconvénients de cette énergie, la capacité mondiale totale et les domaines d'applications de l'énergie photovoltaïques. Ensuite, nous mettrons l'accent sur le panneau solaire photovoltaïque, la structure, le principe de fonctionnement et les caractéristiques physiques d'une cellule solaire photovoltaïque et les technologies photovoltaïques. Enfin, on terminera par la présentation de l'intérêt des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  dans l'application photovoltaïque.

Le deuxième chapitre sera consacré à une synthèse bibliographique sur le composé  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , en exposons particulièrement ses propriétés et ses différentes techniques d'élaboration ainsi que la technique choisie pour l'élaboration des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

Dans le troisième chapitre nous présenterons les dispositifs expérimentaux et les techniques de caractérisations pour l'élaboration des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

Enfin, le quatrième chapitre exposera les différents résultats de dépôt et de caractérisation des couches minces de chalcopyrite de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . Nous étudierons l'effet du processus du recuit sur les propriétés structurales, morphologiques, compositionnelles, optiques et électriques des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

Les quatre chapitres sont à la fin clôturés par une conclusion générale où, les principaux résultats obtenus sont mis en exergue. Une perspective des travaux avenir est suggérée.

**Références bibliographiques**

- [1] R. A. Joshi, A. Ghosh, V. S. Taur, Sh. U. Shaikh, F. Y. Siddiqui, R. B. Birajadar, A. V. Ghule, R. Sharma, Nanostructured p-CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>/n-CdS heterojunction engineered using simple wet Chemical approach at room temperature for photovoltaic application, *Mater. Chem. Phys.*, 127 (1) (2011) 191-196.
- [2] P. J. Dale, A. P. Samantilleke, G. Zoppi, I. Forbes, L. M. Peter, Characterization of CuInSe<sub>2</sub> material and devices: comparison of thermal and electrochemically prepared absorber layers, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41 (8) (2008) 085105: 1-8.
- [3] N. E. H. Segmane, D. Abdelkader, A. Amara, A. Drici, F. Chaffar Akkari, N. Khemiri, M. Bououdina, M. Kanzari, J. C. Bernède, Structural characterization and optical constants of CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> vacuum and air annealed thin films, *Opt. Mater.*, 75 (2018) 686-694.
- [4] A. Zaier, A. Meftah, A. Y. Jaber, A. A. Abdelaziz, M. S. Aida, Annealing effects on the structural, electrical and optical properties of ZnO thin films prepared by thermal evaporation technique, *J King Saud Univ Sci*, 27 (4) (2015) 356-360.

# *Chapitre I*

*Energie solaire photovoltaïque*

## **I.1. Introduction**

La consommation mondiale d'énergie augmente avec l'augmentation de la population mondiale d'une part et le développement des technologies. Actuellement, la production d'énergie provient majoritairement des combustibles fossiles tels que le charbon, le pétrole et le gaz naturel qui provoquent plusieurs problèmes environnementaux comme la pollution et la production de gaz à effet de serre. Donc, il est primordial de développer de nouvelles sources d'énergie renouvelable qui pourront satisfaire à la demande sans pour autant contribuer aux problèmes environnementaux actuels.

## **I.2. Energies renouvelables**

Le recours aux énergies dites « renouvelables » est donc devenu une évidence et des efforts considérables pour le développement de ces énergies ont été consentis depuis quelques années dans de nombreux pays.

Les énergies renouvelables se définissent, selon l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), comme des énergies produites par un processus naturel (Rayonnement solaire, marées, vent,...) et qui, contrairement aux énergies fossiles, sont inépuisables et n'émettent pas de gaz à effet de serre. Parmi ces énergies renouvelables :

- ✚ **Energie hydraulique** : La force de l'eau des chutes retenue par des barrages ou celle qui alimente les aménagements « au fil de l'eau » fait tourner les turbines des centrales pour produire de l'électricité.
- ✚ **Energie éolienne** : La force du vent fait tourner des éoliennes qui produisent de l'électricité.
- ✚ **Energie de la géothermie** : La chaleur du sous-sol chauffe directement l'eau ou fait tourner les turbines des centrales pour produire de l'électricité.
- ✚ **Energie de la biomasse** : La combustion de la matière organique (Plantes, arbres, déchets animaux, agricoles ou urbains) produit de la chaleur ou de l'électricité.
- ✚ **Energies marines** : Les flux naturels d'énergie des eaux marines et de la matière marine sont utilisés pour produire de l'électricité. La force des marées fait tourner les turbines des centrales pour produire de l'électricité.
- ✚ **Energie solaire** : L'énergie solaire est la source d'énergie renouvelable la plus disponible et la plus importante. C'est une source d'énergie qui dépend du soleil. Elle est propre, gratuite, n'émet aucun gaz à effet de serre et disponible partout dans le

monde. Elle est considérée de plus en plus comme une source énergétique qui pourrait couvrir une part importante de nos besoins en électricité. Actuellement, il existe deux voies principales d'exploitation de l'énergie solaire [1-3] :

- ❖ **Energie solaire thermique** : Qui consiste à convertir le rayonnement en chaleur (voie thermodynamique).
- ❖ **Energie solaire photovoltaïque** : Qui consiste à convertir le rayonnement directement en électricité (Voie photovoltaïque).

### I.3. Energie solaire photovoltaïque

L'énergie photovoltaïque désigne la transformation d'une source d'énergie lumineuse en électricité [4]. Cette transformation se produit au sein de matériaux semi-conducteurs, qui ont comme propriété de libérer leurs porteurs de charge sous l'influence d'une excitation extérieure.

#### I.3.1. Historique de l'énergie solaire photovoltaïque

Le mot photovoltaïque désigne la production d'électricité à partir de l'énergie lumineuse c'est-à-dire de la lumière à l'électricité. La conversion de la lumière en électricité, appelée effet photovoltaïque, a été découvert par Alexandre Edmond Becquerel en **1839** [5] (Figure I.1), que certains matériaux délivrent une petite quantité d'électricité quand ils sont exposés à la lumière.

En **1883**, Charles Fritts met au point la première cellule fonctionnelle. Elle est à base de sélénium et d'or. Elle présente un rendement d'environ 1% [6].

En **1954**, mirent au point la première cellule photovoltaïque (PV) à base de silicium avec un rendement intéressant de 6% [7].

En **1955**, Hoffman propose des cellules de silicium à 2% de rendement à 1500 \$/W (USA).

En **1958**, Les cellules photovoltaïques virent leur première application pour fournir de l'énergie électrique au satellite Vanguard.

En **1973**, Une première maison alimentée par des cellules photovoltaïques fut construite par l'université de Delaware aux Etats-Unis.

A partir de **1975**, les pompages solaires se sont développés, en particulier pour le Sahel.



A partir de **1980**, des maisons photovoltaïques et des électrifications rurales ont été faites, en Polynésie, au Kenya, en Inde, en République Dominicaine, etc.

A partir de **1995**, des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés au Japon et en Allemagne, et se généralisent depuis **2001** et les projections sont assez optimistes pour les années à venir.

### **I.3.2. Avantages et inconvénients de l'énergie solaire photovoltaïque**

L'énergie solaire photovoltaïque devrait être l'une des plus importantes, car elle présente de nombreux avantages. Néanmoins, ils présentent quelques inconvénients.

#### **I.3.2.1. Avantages**

Les principaux avantages de l'énergie solaire photovoltaïques sont les suivants :

- ✚ Une haute fiabilité, les modules sont garantis pendant 25 ans par la plupart des constructeurs.
- ✚ Elle ne comporte pas de pièces mobiles, qui la rendent particulièrement appropriée aux régions isolées. C'est la raison de son utilisation sur les engins spatiaux.
- ✚ Le caractère modulaire des panneaux photovoltaïques permet un montage simple et adaptable à des besoins énergétiques divers.
- ✚ Leurs coûts de fonctionnement sont très faibles vu les entretiens réduits, et ils ne nécessitent ni combustible, ni transport, ni personnel hautement spécialisé.
- ✚ Panneaux solaires photovoltaïques sont recyclables.
- ✚ La technologie photovoltaïque présente des qualités sur le plan écologique, car le produit final est non polluant, silencieux, peu de déchet et pas de ligne électrique supplémentaire.

#### **I.3.2.2. Inconvénients**

Les inconvénients associés à l'énergie photovoltaïques sont les suivants :

- ✚ La fabrication du module photovoltaïque relève de la haute technologie et requiert des investissements d'un coût élevé.
- ✚ L'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions.
- ✚ Rendement actuel des cellules photovoltaïques reste assez faible (Environ 10% pour le grand public).

- ✚ Les générateurs photovoltaïques ne sont compétitifs par rapport aux générateurs Diesel que pour des faibles demandes d'énergie en régions isolées.
- ✚ Enfin, lorsque le stockage de l'énergie électrique sous forme chimique (Batterie) est nécessaire, le coût du générateur photovoltaïque est accru [8].

### I.3.3. Capacité mondiale totale de l'énergie solaire photovoltaïque

L'Allemagne est le premier producteur de l'énergie solaire photovoltaïque, avec une puissance installée de 16630 MW en 2011. Elle est suivie par l'Italie avec une puissance de 8260 MW. Le Japon est en troisième position avec 6740 MW de puissance installée. On trouve aussi l'Espagne avec 3120 MW et les Etats-Unis avec 3000 MW installés. D'autres pays, comme la Chine et la France, envisagent de développer considérablement cette source d'énergie [9, 10]. La progression de la capacité mondiale totale de l'énergie solaire photovoltaïque (1995-2011) dans le monde est présentée dans la figure I.1.

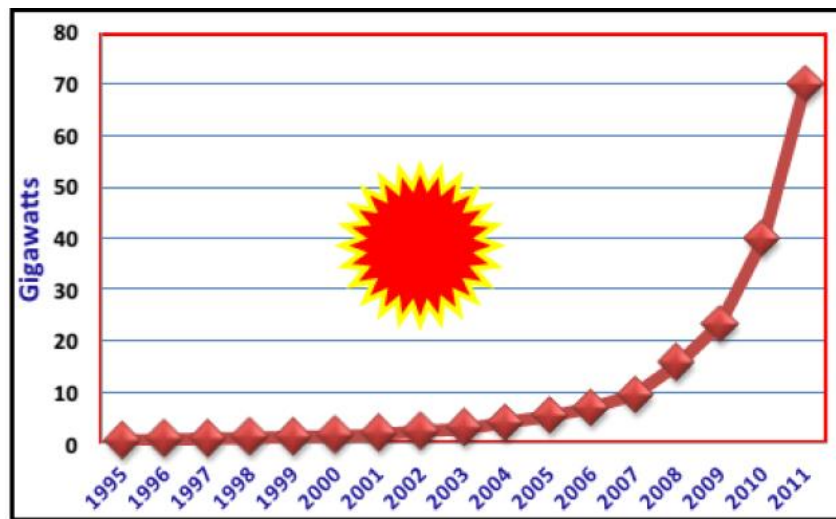


Figure I.1 : Capacité mondiale totale de l'énergie solaire photovoltaïque [10].

### I.3.4. Domaines d'applications de l'énergie solaire photovoltaïque

L'application de l'énergie solaire photovoltaïque peut être divisée en deux grandes catégories à savoir :

#### I.3.4.1. Applications autonomes

Ce sont des applications non-raccordées à un réseau électrique, apparues les premières, comportent quatre domaines distincts.

- ✚ **Satellites artificiels** : Pour lesquels le photovoltaïque constitue la seule source d'énergie qui réponde à toutes les contraintes.
- ✚ **Appareils portables** : Aujourd'hui calculettes et montres, demain téléphones et micro-ordinateurs.
- ✚ **Applications professionnelles** : Relais de télécommunications, balises maritimes ou aéroportuaires, signalisation routière, bornes de secours autoroutières, horodateurs de stationnement, etc.
- ✚ **Electrification rurale des sites isolés** : Habitat dispersé, refuges, dispensaires et écoles dans les pays en voie de développement.

#### I.3.4.2. Applications raccordées

- ✚ **Systèmes attachés à un bâtiment** : Consommateur d'électricité, qu'il soit à usage résidentiel (Maisons individuelles, habitat collectif social ou privé) ou professionnel (Bureaux, commerces, équipements publics, industrie, agriculture,...). Les modules peuvent être « sur-imposés » à la toiture (Toit en pente ou toiture-terrace) sans assurer le clos ni le couvert ou bien « intégrés au bâti » dans une logique de double fonction (clos et couvert, bardage, verrière, garde-corps,...). Leur surface active va de quelques dizaines à quelques milliers de mètres carrés, soit des puissances de quelques kilowatts-crêtes à quelques mégawatts-crêtes.
- ✚ **Systèmes posés sur ou intégrés à des structures** : Non-consommatrices d'électricité par elles-mêmes mais pour lesquelles les panneaux remplissent une fonction bien identifiée en sus de la production d'électricité (Ombrière de parking, couverture de passage public ou de quai de gare, mur antibruit,...). Leur surface active va en général de quelques centaines à quelques milliers de mètres carrés, soit des puissances de quelques dizaines à quelques centaines de kilowatts-crêtes.
- ✚ **Parcs photovoltaïques au sol** : Constituées de quantités importantes de modules posés sur des structures porteuses, dont la production est exclusivement destinée à l'alimentation directe du réseau électrique. Leur surface active va de quelques milliers à plusieurs dizaines de milliers de mètres carrés (Puissance de quelques centaines de kilowatts à plusieurs dizaines de mégawatts).

## I.4. Panneau solaire photovoltaïque

Un panneau solaire photovoltaïque est un module photo-électrique (Figure I.2) transforme la lumière du soleil en électricité [11], fonctionne comme un générateur électrique de courant continu constitué d'un ensemble de cellules photovoltaïques reliées entre elles électriquement en série et en parallèle. Le panneau est un module de base pour les installations photovoltaïques et notamment les centrales solaires photovoltaïques. La plupart des modules commercialisés sont composés de 36 cellules en silicium cristallin, délivrent une tension de 12 V et une puissance crête de 100 Wc.



**Figure I.2 :** Panneau solaire photovoltaïque [12].

Une installation photovoltaïque connectée à un réseau d'électricité se compose généralement de plusieurs panneaux photovoltaïques, leur nombre pouvant varier d'une dizaine à plusieurs milliers. Ils peuvent s'installer sur des supports fixes au sol ou sur des systèmes mobiles de poursuite du soleil appelés trackers, dans ce dernier cas la production électrique augmente d'environ 30% par rapport à une installation fixe.

## I.5. Cellule solaire photovoltaïque

Une cellule solaire photovoltaïque (Figure I.3) est un composant électronique qui, exposé à la lumière (Photons), produit de l'électricité grâce à l'effet photovoltaïque qui est à l'origine du phénomène.



**Figure I.3 :** Cellule solaire photovoltaïque [4].

Les cellules photovoltaïques les plus répandues sont constituées de semi-conducteurs, principalement à base de silicium (Si) et plus rarement d'autres semi-conducteurs séléniure de cuivre et séléniure d'indium ( $\text{CuInSe}_2$  ou  $\text{CuInGaSe}_2$ ), tellure de cadmium ( $\text{CdTe}$ ), etc. Elles se présentent généralement sous la forme de couches minces d'une dizaine de centimètres de côté, les cellules sont souvent réunies dans des modules solaires photovoltaïques ou panneaux solaires, en fonction de la puissance recherchée.

L'utilisation des cellules solaires débute dans les années quarante dans le domaine spatial. Les recherches d'après guerre ont permis d'améliorer leurs performances et leur taille, mais il faudra attendre la crise énergétique des années soixante dix pour que les gouvernements et les industriels investissent dans la technologie photovoltaïque et ses applications terrestres.

### **I.5.1. Structure d'une cellule solaire photovoltaïque**

La cellule solaire photovoltaïque ou encore photopile est le plus petit élément d'une installation photovoltaïque. Elle est composée de matériaux semi-conducteurs qui transforment directement l'énergie lumineuse en énergie électrique. La cellule solaire photovoltaïque est constituée de plusieurs couches (Figure I.4) :

- ✚ **Couche en verre :** Elle est utilisée pour protéger la cellule.
- ✚ **Revêtement anti-reflets :** C'est une couche transparente de quelques millièmes de millimètre seulement, qui minimise les pertes de réfléchissement. Cette couche augmente ainsi la conversion photonique et par là même le rendement de la cellule.
- ✚ **Grille conductrice :** Elle est composée d'un matériau solide et abrite des cavités conductrices qui permettent la migration des électrons de la couche N vers la couche P.

- ✚ **Semi-conducteur dopé N** : C'est un semi-conducteur avec porteurs de charges libres négatives (électrons).
- ✚ **Semi-conducteur dopé P** : C'est un semi-conducteur avec porteurs de charges libres positives (trous).
- ✚ **Conducteur** : C'est un métal très bon conducteur qui ne doit pas subir des phénomènes de corrosion.

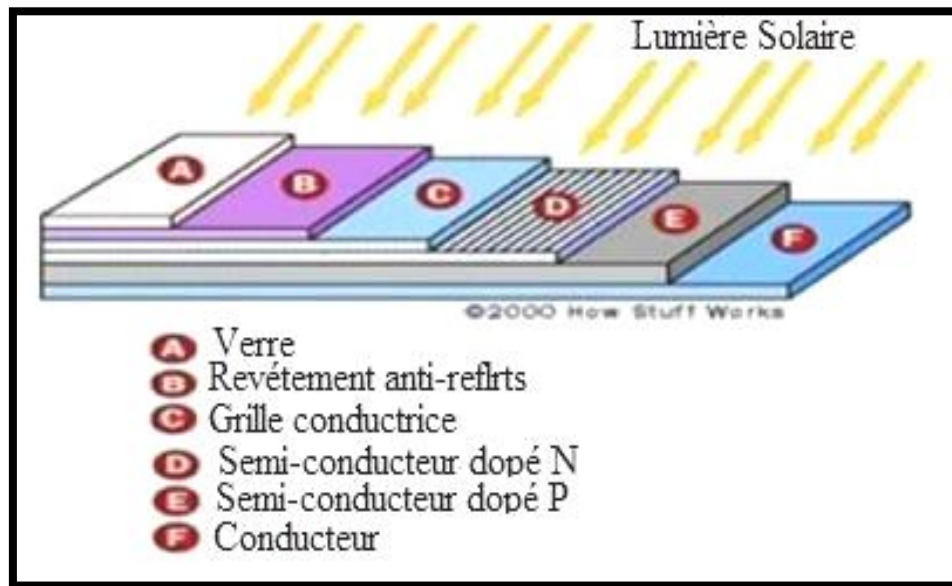


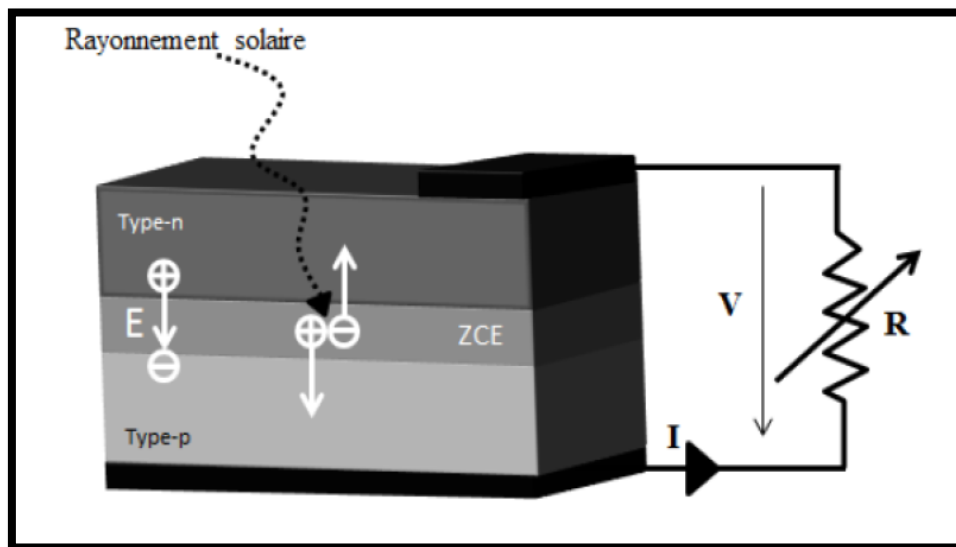
Figure I.4 : Structure d'une cellule solaire photovoltaïque [13].

### I.5.2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque

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

Lorsque la première partie est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau n diffusent dans le matériau p. La zone initialement dopée n devient chargée positivement, et la zone initialement dopée p chargée négativement. Elles forment une zone de charge d'espace (ZCE) à l'interface entre les deux semi-conducteurs, avec un champ électrique  $E$  (de n vers p). Dans cette situation, la jonction (dite p-n) forme une diode.

Sous illumination, la jonction absorbe les photons en excitant des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ces électrons laissent ainsi des trous dans la bande de valence ce qui génère des paires électrons-trous dans la ZCE. Sous l'effet du champ  $E$ , les électrons libres diffusent vers le semi-conducteur de type n et les trous diffusent vers le semi-conducteur de type p. Lorsqu'une charge est connectée aux bornes de la cellule, les électrons diffusés dans la région-n vont rejoindre les trous de la région-p via les électrodes à travers un circuit électrique extérieur, donnant naissance à un courant et une différence de potentiel (Figure I.5) [14].



**Figure I.5** : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque [14].

### I.5.3. Caractéristiques physiques d'une cellule solaire photovoltaïque

Les performances d'une cellule solaire photovoltaïque sont caractérisées par un certain nombre de paramètres physiques, extraits de la caractéristique courant-tension (Figure I.6) :

La tension de circuit ouvert ( $V_{CO}$ ) exprimée en volts, est la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans la cellule.

L'intensité de courant du court circuit ( $I_{CC}$ ) exprimée en mA, est le courant qui circule dans la cellule sous illumination sans application de tension. Il est proportionnel à l'éclairement et dépend principalement de la mobilité des porteurs de charges.

Les valeurs de la tension à la puissance maximale ( $V_{pmax}$ ) et l'Intensité de courant à la puissance maximale ( $I_{pmax}$ ) sont définies de telle sorte que le produit  $V_{pmax} \times I_{pmax}$  soit maximal

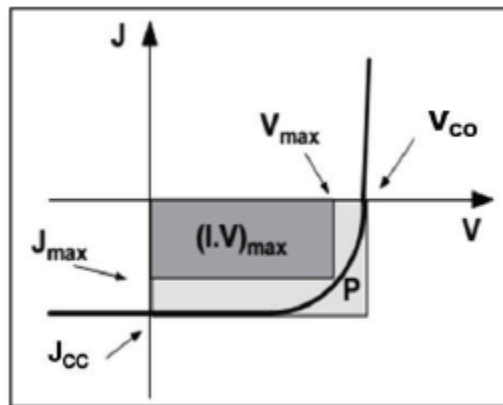
(Figure I.6). Ce produit correspond à la puissance maximale ( $P_{max}$ ) pouvant être délivrée par la cellule solaire photovoltaïque.

Le facteur de forme d'une cellule photovoltaïque ( $FF$ ) est le rapport de la surface du rectangle ( $P_{max}$ ) au produit de la tension en circuit ouvert et du courant court-circuit. Ce facteur permet de qualifier la qualité de la cellule photovoltaïque.

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{co} \times I_{CC}} = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{co} \times I_{CC}} \quad (I.1)$$

Rendement de conversion d'une cellule photovoltaïque ( $\eta$ ) exprimé en pourcentage, est un paramètre clef de la productivité des cellules. Il est défini comme le rapport de la puissance maximale ( $P_{max}$ ) délivrée par la cellule photovoltaïque et la puissance lumineuse incidente ( $P_{inc}$ ) :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = FF \times V_{co} \times \frac{I_{CC}}{P_{inc}} \quad (I.1)$$



**Figure I.6 :** Caractéristique intensité de courant-tension d'une cellule photovoltaïque [2].

## I.6. Technologies photovoltaïques

Il existe différentes technologies constituant les cellules photovoltaïques illustrées dans la figure I.7.

Industriellement les matériaux les plus utilisés sont à base de silicium à cause de sa disponibilité et son faible coût de production. On distingue les trois catégories principales qui se disputent le marché.



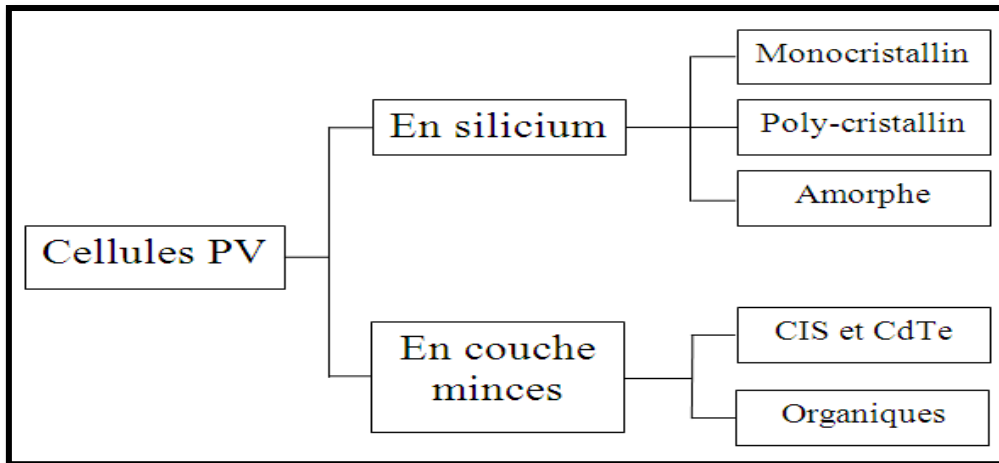


Figure I.7 : Technologies de cellules photovoltaïques.

### I.6.1. Cellules en silicium monocristallin

Il est constitué d'un seul cristal offrant à la cellule un arrangement parfait des atomes (Figure I.8). Il présente un rendement légèrement supérieur au silicium poly-cristallin (environ 19%). Néanmoins, il reste assez onéreux en raison de son exigence de grande pureté et de l'importante quantité d'énergie nécessaire à sa fabrication [11].

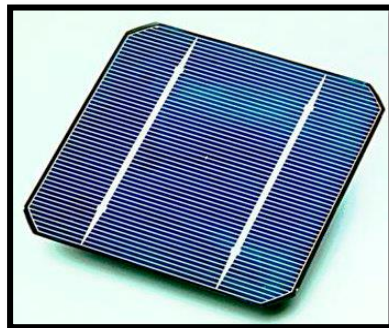
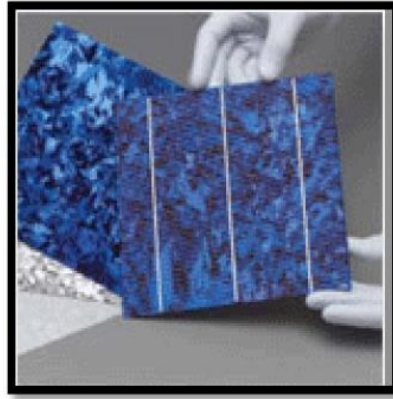


Figure I.8 : Cellule solaire à base de silicium monocristallin [4].

### I.6.2. Cellules en silicium poly-cristallin

Les cellules à base de silicium poly-cristallin (Figure I.9) sont composées de plusieurs cristaux, moins efficaces que les cellules à base de silicium monocristallin. Le silicium poly-cristallin est la technologie la plus répandue sur le marché mondial en raison de son bon rendement (environ 15%) pour des coûts de fabrication maîtrisés. Il offre actuellement un bon rapport qualité/prix [11].



**Figure I.9** : Cellule solaire à base de silicium poly-cristallin [15].

### I.6.3. Cellules en Silicium amorphe

Le silicium est déposé sur une plaque de verre ou un autre support souple. L'organisation irrégulière de ses atomes lui confère en partie une mauvaise semi-conduction. Les cellules amorphes sont utilisées partout où une solution économique est recherchée ou lorsque très peu d'électricité est nécessaire, par exemple pour l'alimentation des montres, des calculatrices (Figure I.10), ou des luminaires de secours. Elles se caractérisent par un fort coefficient d'absorption, ce qui autorise de très faibles épaisseurs, de l'ordre du micron. Par contre son rendement de conversion est faible (de 7 à 10%) et les cellules ont tendance à se dégrader plus rapidement sous la lumière [11].



**Figure I.10** : Cellule solaire à base de silicium amorphe [11].

## I.6.4. Cellules en couche mince

### I.6.4.1. Cellules en couche mince inorganique

D'autres matériaux sont également utilisés comme : Le tellure de cadmium (CdTe), le diséléniure de cuivre et d'indium (CIS) et diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium (Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> ou CIGS),...etc. Ces technologies basées sur des films minces sont encore très coûteuses mais elles laissent espérer des rendements et une durée de vie au moins équivalents au silicium [3].

✚ **CdTe** : Les cellules en couche mince de CdTe sont à base de tellure de cadmium, matériau intéressant du fait de sa largeur de bande interdite de 1,45 eV et d'une forte absorption, ce qui permet d'atteindre un rendement élevé (16%). Ce matériau est utilisé sous la forme de couche mince poly-cristalline. Son développement a été freiné voir même abandonné entre autres parce que la présence du cadmium, métal lourd, posait un problème environnemental en fin de vie des modules [3].

✚ **CIS** : Les cellules en couche mince de CIS (CuInSe<sub>2</sub>) sont à base de cuivre, d'indium et de sélénium. La largeur de la bande interdite est un peu faible (1 eV) mais le coefficient d'absorption est élevé, ce qui permet d'atteindre des rendements élevés. Le CIS est actuellement le matériau en couches minces le plus prometteur, mais celles-ci ont un inconvénient similaire aux cellules CdTe. Elles utilisent le cadmium dans le substrat, cependant on peut espérer lui trouver un substitut. Sa contribution au marché photovoltaïque est encore faible, puisque inférieure à 1% [3].

✚ **CIGS** : Diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium en couche mince à structure polycristalline de type chalcopyrite est utilisé dans les cellules solaires et donne un rendement de conversion très élevé. Il a un coefficient d'absorption élevé pour le rayonnement solaire. Des cellules solaires à couches minces Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> avec une efficacité de conversion de 19,52% ont été rapportées dans la littérature [16]. Dans ces cellules solaires, le CdZnS déposé par dépôt en bain chimique (CBD) est largement utilisé comme couche tampon pour former une hétérojonction entre le CdS et le CIGS.

### I.6.4.2. Cellules en couche minces organiques

L'application particulière des semi-conducteurs organiques (Figure I.11) commence à attirer l'attention depuis 1986 lorsque l'équipe de Tang montre que les rendements proches du pourcent sont atteignables, conformément aux prédictions de Merritt en 1978.

La cellule composée alors d'une bicouche de molécules évaporées sous vide, atteint 0,95% de rendement de conversion. Ces cellules comprennent deux voies : La voie des cellules «humides» et la voie des cellules polymères organiques dites aussi cellules «plastiques». Les progrès de ces technologies sont très rapides, des records de rendement sont très fréquemment battus (Actuellement près de 6%). Le principal frein à ces technologies est actuellement la stabilité de leurs performances ainsi que leur durée de vie (Actuellement environ 100 heures).



**Figure I.11** : Cellule solaire organique [17].

### **I.7. Intérêt des couches minces de $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$**

Les principaux matériaux qui ont été utilisés en tant qu'absorbeur dans les dispositifs photovoltaïques sont le silicium ainsi que toutes ses formes. Il est l'un des éléments les plus abondants sur terre et parfaitement stable. En plus, le silicium est le matériau le plus utilisé à ce jour dans le marché mondial du photovoltaïque pour la réalisation des cellules solaires cristalline, poly-cristalline et amorphe. Mais l'inconvénient majeur de celui-ci réside dans sa nécessité d'une grande quantité d'énergie pour obtenir du cristal pur. Les coûts de développement d'un panneau solaire en silicium sont chères à la production, donc à la vente et nécessite aussi une technologie avancé. Malgré que celui-ci ne soit pas le semi-conducteur idéal pour la conversion photovoltaïque [18]. Car, sa structure électronique présente un gap indirect (1,12 eV) ne correspondant donc pas exactement au maximum d'intensité du spectre solaire. Par conséquent, l'absorption du rayonnement solaire par le silicium sera plus faible que celles des semi-conducteurs à gap direct.

Dans ce sens, et pour augmenter le rendement photovoltaïque. La plupart des littératures sont en forte croissance et ont été basée sur le développement et l'exploitation des

semi-conducteurs ternaires à base de cuivre. Parmi les semi-conducteurs en couches minces à base de cuivre ternaires envisagés précédemment, la couche  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  occupe une place de choix car, elle présente des caractéristiques tout à fait intéressantes. En effet, c'est un semi-conducteur à gap optique directe d'environ 1,3 eV proche de la valeur optimale de 1,4 eV, une photoconductivité élevée sur un large domaine de longueurs d'onde, un coefficient d'absorption élevé ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) et des transitions directes entre bandes qui en font un matériau de choix pour la conversion photovoltaïque à haut rendement [19].

Donc, notre étude s'est articulée autour de semi-conducteurs en couche mince ternaire  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , puisque c'est un semi-conducteur très intéressant dans l'application photovoltaïque.

## **I.8. Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons présenté une étude bibliographique sur l'énergie solaire photovoltaïque. En commençant par son historique, ses avantages et inconvénients, sa capacité mondiale totale ainsi que ses domaines d'applications. Puis, nous avons parlé sur le panneau solaire photovoltaïque. Egalement, la cellule solaire photovoltaïque, sa structure, son principe de fonctionnement et ses caractéristiques ont été abordés.

Les différentes technologies photovoltaïques ont été citées dans ce chapitre. L'intérêt des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  dans l'application photovoltaïque a été aussi présenté.

Après la présentation théorique de l'énergie solaire photovoltaïque, nous exposerons dans le chapitre qui suit une synthèse bibliographique sur le composé  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

## I.9. Références bibliographiques

- [1] C. Roger, Développement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, (2006).
- [2] R. Bettignies, Cellules photovoltaïques organiques dérivées de nouveaux systèmes conjugués, Thèse de Doctorat, Université d'Angers, (2003).
- [3] F. Abdo, Croissance de couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour applications photovoltaïques, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2007).
- [4] A. Labouret, P. Cumunel, J. Braun, B. Faraggi, Cellules solaires les bases de l'énergie photovoltaïque. 5<sup>ème</sup> édition Dunod, Paris, (2010).
- [5] E. Becquerel, Mémoire sur les effets d'électriques produits sous l'influence des rayons solaires, *Compt. Rend. Acad. Sci*, 9 (1839) 561-567.
- [6] C. E. Fritts, On a new form of selenium cell, and some electrical discoveries made by its use, *Am. J. Sci*, 26 (1883) 465-472.
- [7] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, A New Silicon *p-n* Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power, *J. Appl. Phys*, 25 (5) (1954) 676-677.
- [8] O. Darnfed, Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine 1, (2013).
- [9] V. Foncrose, Nanocristaux, films et cellules photovoltaïques de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se})_4$  par impression d'encres, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2015).
- [10] M. L. Louazene, Contribution à l'optimisation des systèmes photovoltaïques utilisés pour l'irrigation dans les zones sahariennes-application zone Ouargla, Thèse de Doctorat, Université el hadj Lakhdar de Batna, (2015).
- [11] S. Abada, Etude et optimisation d'un générateur photovoltaïque pour la recharge d'une batterie avec un convertisseur sepic, Thèse de Doctorat, Université Laval, Quebec, (2011).
- [12] M. Hamdi, Caractérisations cristallographiques et études des propriétés électriques des composés  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Si})\text{S}_4$  pour des applications photovoltaïques, Thèse de Doctorat, Université de Sfax et de Nantes, (2015).
- [13] K. Benyahia, Elaboration et réalisation des couches antireflets par voie physique, Thèse de Doctorat, Université Hadj Lakhdar Batna, (2015).

- [14] A. El hajj, Elaboration et caractérisation d'électrodes tri-couches sans indium appliquées aux dispositifs photovoltaïques organiques, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, (2013).
- [15] A. Bouraiou, Elaboration et caractérisation des couches minces CuInSe<sub>2</sub> par électrodéposition, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2009).
- [16] R. Bhattacharya, M. Contreras, B. Egaas, R. Noufi, A. Kanevce, J. Sites, High efficiency thin-film CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> photovoltaic cells using a Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S buffer layer, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 253503-1-253503-2.
- [17] S. De Sousa, Ingénierie, synthèse et étude de chromophores organiques et organométalliques pour cellules solaires à colorant, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, France, (2013).
- [18] A. Benmeddour, Etude et simulations numériques des contraintes thermomécaniques dans le silicium photovoltaïque, Thèse de Doctorat de l'Université Frères Mentouri de Constantine, (2010).
- [19] N. Sharma, R. Shukla, M. Jangir, I. P. Jain, The Annealing Effect on the Optical and Electrical Properties Nanocrystalline CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> (OVC), *Int. j. recent res. rev.*, II (2012) 39-42.

## *Chapitre II*

*Synthèse bibliographique sur le  
composé  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$*



## II.1. Introduction

Aux cours de ces dernières années, plusieurs recherches sont orientées vers l'utilisation des matériaux ternaires ou quaternaires de structure chalcopyrite dans les applications photovoltaïques. Parmi ces ternaires, le composé  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  attiré beaucoup d'attention en raison de ses propriétés intéressantes à savoir une bande interdite optique d'environ 1,3 eV proche de la valeur optimale de 1,4 eV, une photoconductivité élevée sur un large domaine de longueurs d'onde [1], un coefficient d'absorption élevé ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) et des transitions directes entre bandes. Ces avantages font de lui un matériau prometteur pour la conversion de l'énergie solaire à haut rendement [2].

## II.2. Définition du composé $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$

$\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  est un semi-conducteur ternaire chalcopyrite qui appartient à la famille (I-III-VI) des composés à lacunes ordonnées (OVC), dont le cuivre appartient à la première colonne, l'indium à la troisième colonne, le sélénium à la sixième colonne de la classification périodique des éléments. Ce composé ayant des propriétés presque similaires au composé ternaire  $\text{CuInSe}_2$ .

## II.3. Propriétés du composé $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$

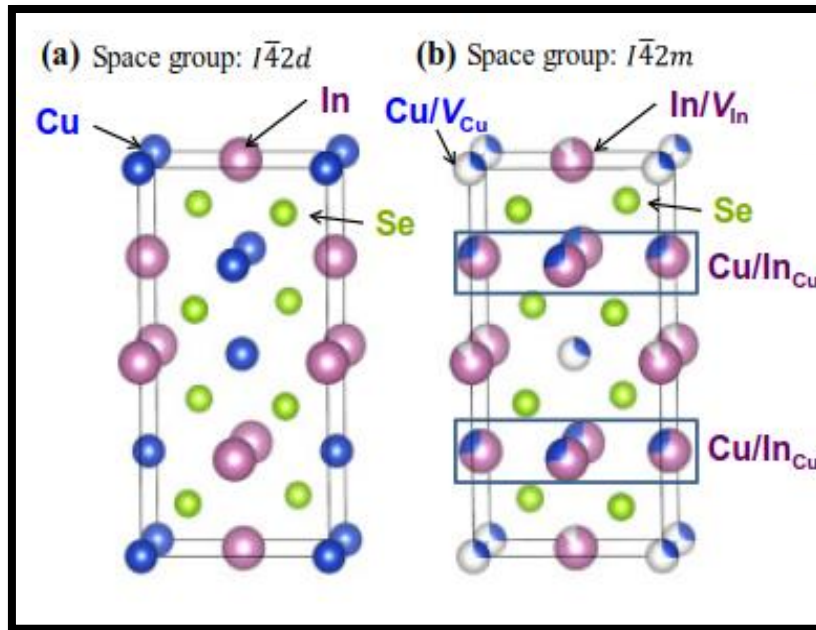
Le semi-conducteur en couche mince  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  présente un ensemble des propriétés structurales, optiques et électriques très intéressantes dans l'application photovoltaïque.

### II.3.1. Propriétés structurales

#### a) Structure cristalline

Un semi-conducteur photo-absorbant pour les applications photovoltaïques doit posséder une structure ordonnée et des paramètres cristallins compatibles avec les autres constituants de la cellule solaire photovoltaïque. Plusieurs travaux expérimentaux ont étudiés les propriétés structurales des composées  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  sous forme de couches minces par la diffraction des rayons X.

Le composé  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  a une structure cristalline tétragonale de type stannite (Figure II.1) avec  $a = 5,740(8)$  et  $c = 11,49(2)$  Å [space group :  $I\bar{4}2m$ ], ce qui est similaire à la structure tétragonale de la chalcopyrite de  $\text{CuInSe}_2$  avec  $a = 5,778(4)$  Å et  $c = 11,609(4)$  Å [space group :  $I\bar{4}2d$ ][2].



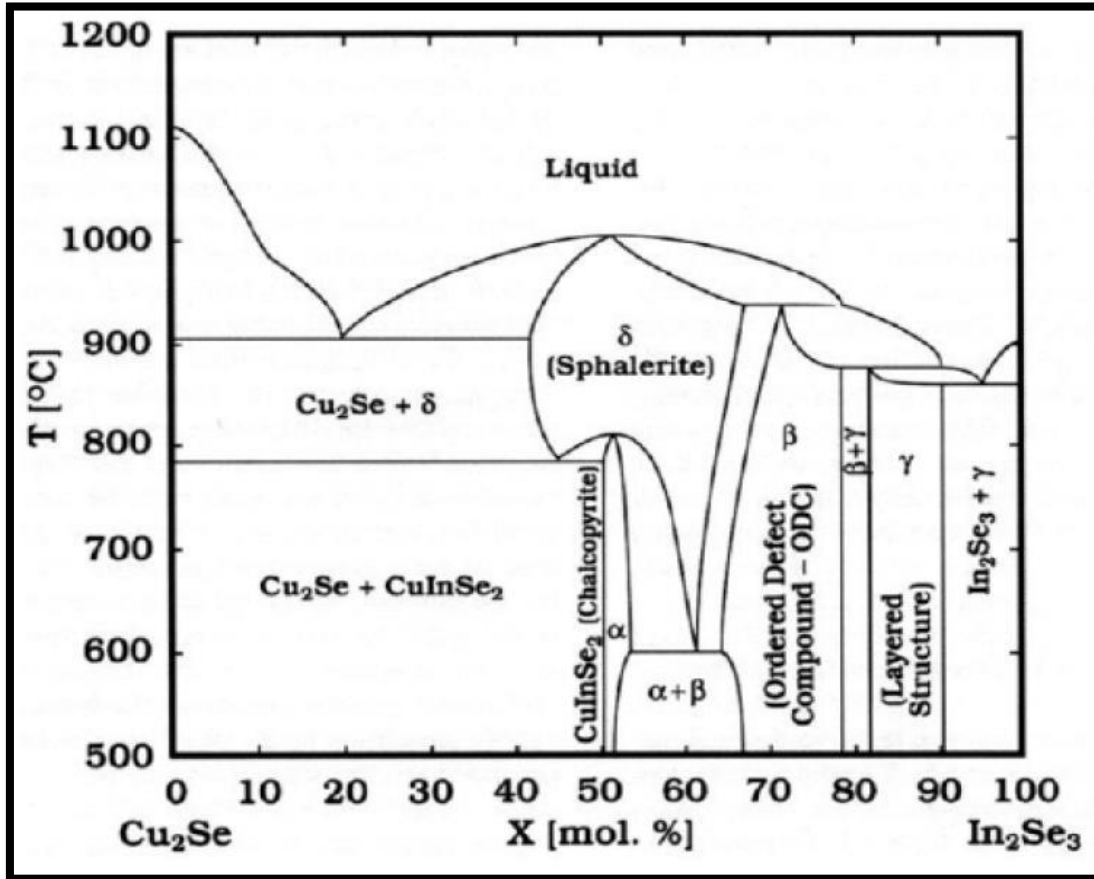
**Figure II.1 :** Structures cristallines du (a) :  $\text{CuInSe}_2$  tétragonal de type chalcopyrite et (b) :  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  tétragonal de type stannite [2].

D'après la littérature [2-7], les résultats des propriétés structurales obtenues par la diffraction aux rayons X des couches  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  réalisées par différentes techniques montrent que ces couches possèdent une orientation préférentielle selon le plan (112) correspondant à la structure chalcopyrite. Les pics de diffraction caractéristiques de la structure de type stannite de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  d'une phase à lacunes ordonnées (OVC) sont indiquées par les plans (110) et (114) [2, 6, 7].

### b) Diagramme de phase pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$

Le diagramme de phase pseudo-binaire du couple  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  est représenté entre 500 et 1200 °C dans la figure II.2. Le composé chalcopyrite  $\alpha\text{-CuInSe}_2$  existe dans une gamme de composition restreinte comprise entre 23,8 et 24,8% atomique de Cu, ce qui correspond à un rapport Cu/In compris entre 0,9 et 0,98, entre la température ambiante et 800 °C. Avec l'augmentation de la température apparaît la structure sphalérite  $\delta\text{-CuInSe}_2$ , présente entre 600 et 1000 °C. Pour un rapport Cu/In supérieur à 0,98 (entre 0 et 25,2% atomique d'indium), les phases  $\text{Cu}_2\text{Se}$  et  $\alpha\text{-CuInSe}_2$  coexistent jusqu'à 780 °C environ. Pour un rapport Cu/In supérieur à 0,9 (entre 25,2 et 50% atomique d'indium) apparaissent les phases de type OVC (Ordered Vacancy Compound) comme  $\beta\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$ , puis  $\gamma\text{-CuIn}_5\text{Se}_8$  stables jusqu'à 850 °C environ. Ces deux phases sont dérivées de la phase  $\alpha\text{-CuInSe}_2$  dans laquelle s'est

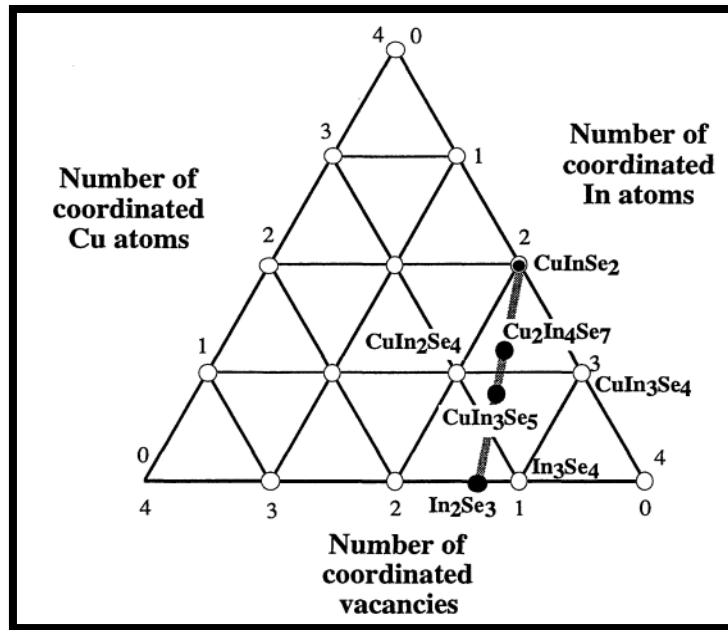
formé le couple de défauts ( $2 V_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^+$ ) (deux lacunes de Cu(I) et substitution d'un atome de Cu(I) par un atome d'In(III)), électriquement neutre [8].



**Figure II.2 :** Diagramme de phase pseudo-binaire entre les composés  $\text{Cu}_2\text{Se}$  et  $\text{In}_2\text{Se}_3$ .

$\alpha = \text{CuInSe}_2$  chalcopyrite,  $\beta = \text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\gamma = \text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\delta = \text{CuInSe}_2$  sphalérite [8].

La phase  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  est une solution solide de groupe d'espace  $\bar{1}42m$  plus stable que la phase  $\alpha$  ( $\alpha = \text{CuInSe}_2$ ) de composition stoechiométrique 1-1-2 mais riche en  $\text{In}_2\text{-Se}_3$  comme s'est illustrée dans la figure II.3. C'est la seule différence entre les deux phases ( $\alpha = \text{CuInSe}_2$  et  $\beta = \text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ). D'après ce diagramme, on note que la ligne qui relie  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{In}_2\text{Se}_3$  signifie une ligne semi-conductrice pseudo binaire. Les tétraèdres locaux situés à gauche de la ligne sont déficients en électrons et ceux à droite sont en excès d'électrons [9].



**Figure II.3 :** Diagramme de composition ternaire du sous-réseau de cations dans un composé semi-conducteur Cu-In-Se [9].

### c) Morphologie

La morphologie des couches absorbantes est également un facteur important des cellules solaires photovoltaïques. Plusieurs auteurs [1, 3-6] ont étudié la morphologie des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  préparées par différentes techniques.

Takayuki et al [5], ont révèlè que la morphologie de la couche de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  préparé par la technique d'évaporation à multi-sources présente une surface uniforme et composé des grains rectangulaires de taille d'environ  $0,3 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ .

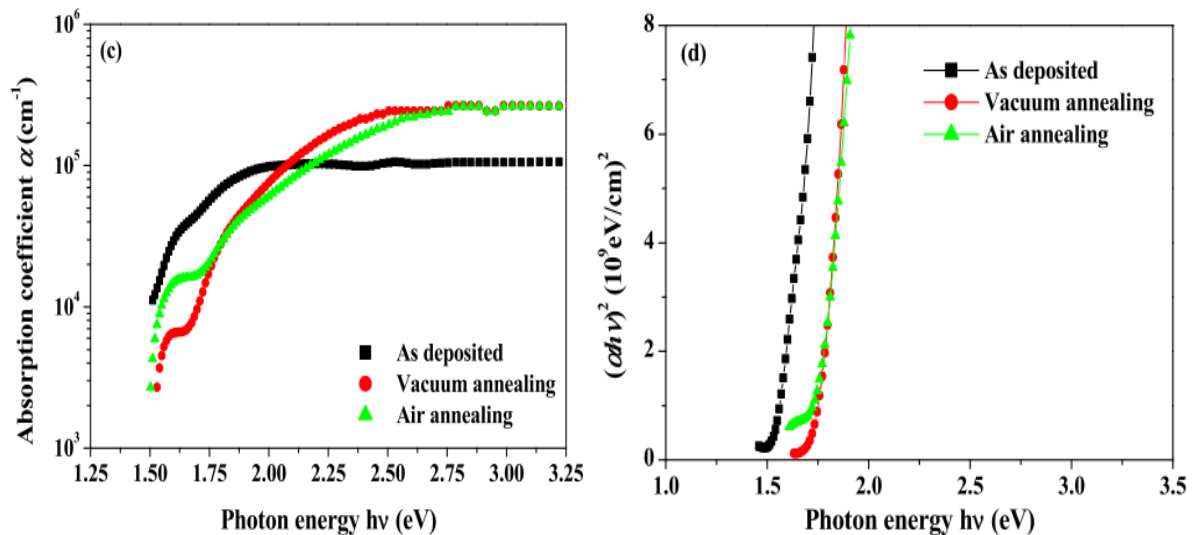
D'autre part, des travaux [4] ont montré que la morphologie de la couche de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  préparé par la technique évaporation flash est granulaire avec une taille de grains d'environ  $0,3-1 \mu\text{m}$ .

### II.3.2. Propriétés optiques

Le rendement des cellules solaires photovoltaïque dépend principalement de la lumière absorbée par la couche absorbante. Du point de vue technologique la couche absorbante doit avoir une bande de gap optimale pour absorber la plus large gamme de longueurs d'ondes du spectre solaire avec un coefficient d'absorption élevé [10].

Plusieurs auteurs [1, 4-6, 11] ont trouvé que la couche de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  présente un-gap direct dont la valeur est comprise entre 1,21 et 1,28 eV.

Le recuit est l'un des processus les plus importants dans la préparation de semi-conducteurs, car les semi-conducteurs peuvent avoir des propriétés améliorées [12]. Segmane et al [13], ont étudié l'effet du recuit thermique sur les propriétés optiques de la couche mince de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  à savoir le coefficient d'absorption et le gap (Figure II.4). Ils ont trouvé que les coefficients d'absorption des couches recuites sont supérieurs à  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Ce résultat est très significatif car la dépendance spectrale du coefficient d'absorption affecte fortement l'efficacité de conversion des cellules solaires. Ils ont aussi montré que le gap des couches recuites augmente. Ceci est dû à l'augmentation de la taille des grains de ces couches.



**Figure II.4 :** Effet du processus de recuit sur les propriétés optiques des couches de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  préparées par la technique d'évaporation thermique [13].

### II.3.3. Propriétés électriques

Les propriétés électriques (La mobilité, la densité de charge, la conductivité électrique, la résistivité, etc) des matériaux semi-conducteurs utilisés dans les photopiles, sont importantes pour l'obtention de meilleures performances. Elles résultent principalement des déplacements des porteurs de charges dans le matériau [14]. Le  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  est un semi-conducteur avec lequel on peut réaliser des homojonctions [15] et des hétérojonctions [16].

Ariswan et al [4], ont élaborés des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  par la méthode d'évaporation flash. Les propriétés électriques de cette couche ont été déterminées par la méthode de Van der Pauw. Ils ont trouvé que la couche de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  a une conductivité de type n, une résistivité de  $1,25 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ , une mobilité de  $4,3 \text{ cm}^2/\text{V s}$  et une densité de charge de  $1,16 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

Ghali et al [17], ont étudié l'effet du recuit sur les propriétés électriques de la couche de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . Ils ont obtenu que la concentration en porteurs a augmenté après recuit, tandis que la résistivité et la mobilité du film ont diminué. Comme ils ont trouvé aussi qu'après le recuit, le rapport Cu/In a augmenté et le cuivre a remplacé l'indium (c'est-à-dire le  $\text{Cu}_{\text{In}}$ ), tandis que plus de lacunes d'indium (c'est-à-dire  $\text{V}_{\text{In}}$ ) ont été créées après le recuit.

Laes et al [18], ont déposés des films minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  sur le substrat en verre d'ITO par la technique d'évaporation sous vide poussé. Ces films sont recuits sous argon. Ils ont trouvé que les films  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  recuits ont une conductivité de type p avec une concentration en porteurs libres comprise entre  $10^{16}$  et  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

K. Laes et al [19], ont préparés des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  par pulsed laser déposition. Ils ont trouvé que la couche de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  a une mobilité de  $1 \text{ cm}^2/\text{V s}$  et a une concentration en porteurs libres comprise entre  $10^{15}$  et  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Les propriétés électriques des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  obtenus dans la littérature sont regroupées dans le tableau II.1.

**Tableau II.1** : Propriétés électriques des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  obtenus dans la littérature.

Couche $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$	Type de conduction	Densité des porteurs ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobilité ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Résistivité ( $\Omega \text{ cm}$ )	Méthode d'élaboration	Références
Déposée	p	$3,9 \times 10^{12}$	2,90	$1,12 \times 10^3$	Injection à chaud	17
Recuite	p	$1,3 \times 10^{14}$	1,29	38,95		
Déposée	n	$1,16 \times 10^{15}$	4,3	$1,25 \times 10^{13}$	Evaporation flash	4
Recuite	p	$10^{16}-10^{17}$	/	/	Evaporation sous vide	18
Déposée	/	$10^{15}-10^{16}$	1	/	Pulsed laser deposition	19

## II.4. Méthodes d'élaboration de dépôt des composés $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ en couches minces

Les composés  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  en couches minces ont attiré l'attention des chercheurs, depuis ils ont confirmé leurs potentialités dans les applications photovoltaïques. Ces films peuvent être élaborés par différentes méthodes à savoir physiques et chimiques (Figure II.5).

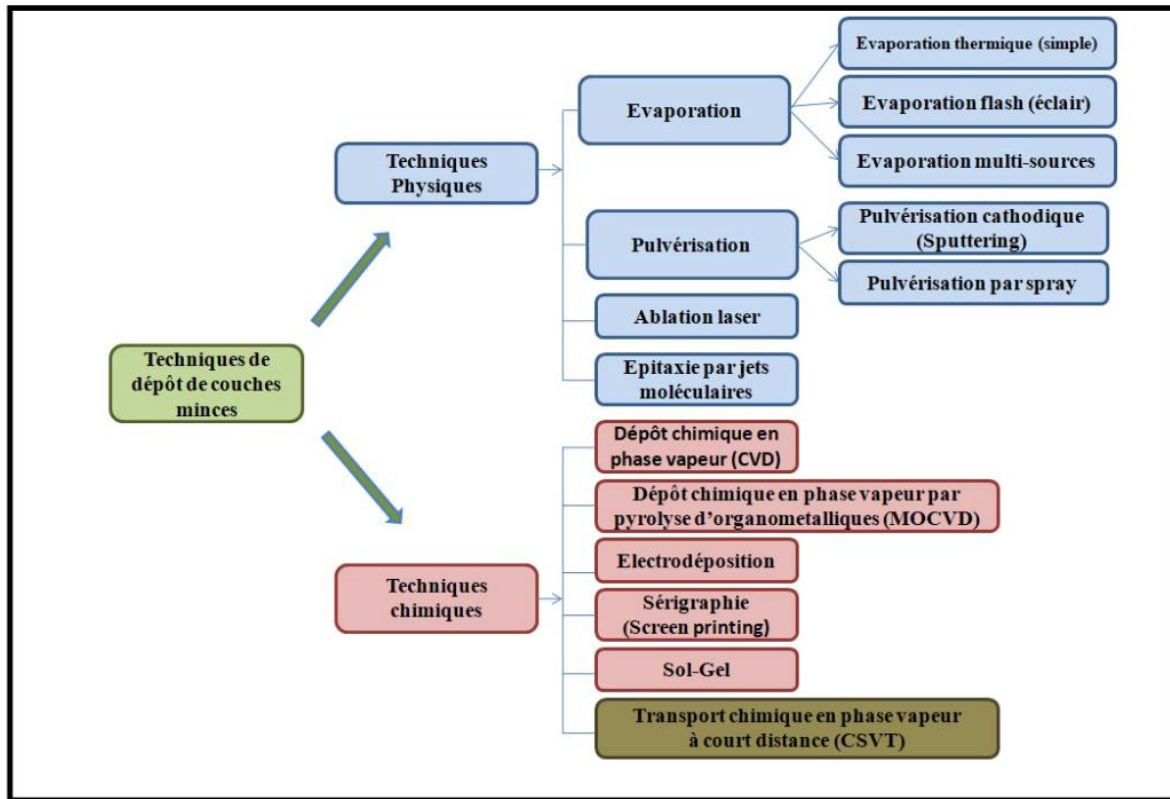


Figure II.5 : Classification des techniques de dépôt de couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

### II.4.1. Méthodes physiques

Les méthodes physiques consistent à utiliser les vapeurs du matériau à croître pour réaliser un film mince sur un substrat quelconque. Ces procédés regroupent principalement : l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche mince on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- ✚ La création de la ou les espèces à déposer sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- ✚ Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- ✚ Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche [20].

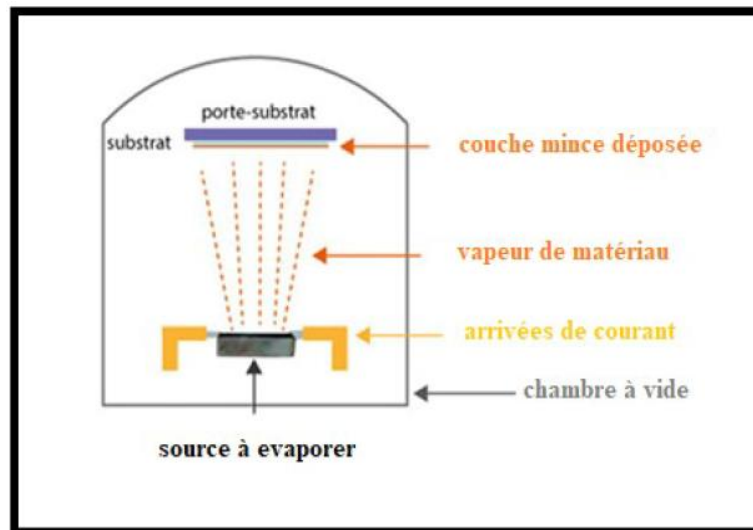
### II.4.1.1. Evaporation

L'évaporation est le passage de la phase liquide d'une substance à sa phase gazeuse. Elle consiste à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer en le chauffant à haute température. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte (de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-8}$  mbar). Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite jusqu'au substrat. Il y aura séjour de l'atome sur la surface avec échange d'énergie et si la surface est sensiblement plus froide, ces atomes se condensent sur le substrat en formant une couche mince.

#### a) Evaporation thermique

Cette technique consiste simplement à placer le matériau source à déposer dans un creuset chauffé radialement par un filament électrique (Figure II.6). Le creuset doit supporter des hautes températures sans changer de phase, car il ne doit pas s'évaporer en même temps que le matériau ou former un alliage avec lui. Le substrat est placé au-dessus de la source, à une dizaine de centimètres, sur un support rotatif afin d'assurer un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  Pa) dans le but d'augmenter sa vitesse qui dépend aussi de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat et du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. En effet, un vide poussé favorise un libre parcours moyen très court des particules évaporées en raison du nombre limité d'interactions. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes. Dans le domaine photovoltaïque, cette méthode a été utilisée pour le dépôt de couches minces de CIS [21], de  $\text{FeS}_2$  [22],  $\text{SnS}$  et  $\text{CdS}$  [23] et  $(\text{Ag,Cu})(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  [24].





**Figure II.6 :** Schéma simplifié d'un évaporateur thermique [20].

### b) Évaporation à partir de plusieurs sources (Co-évaporation)

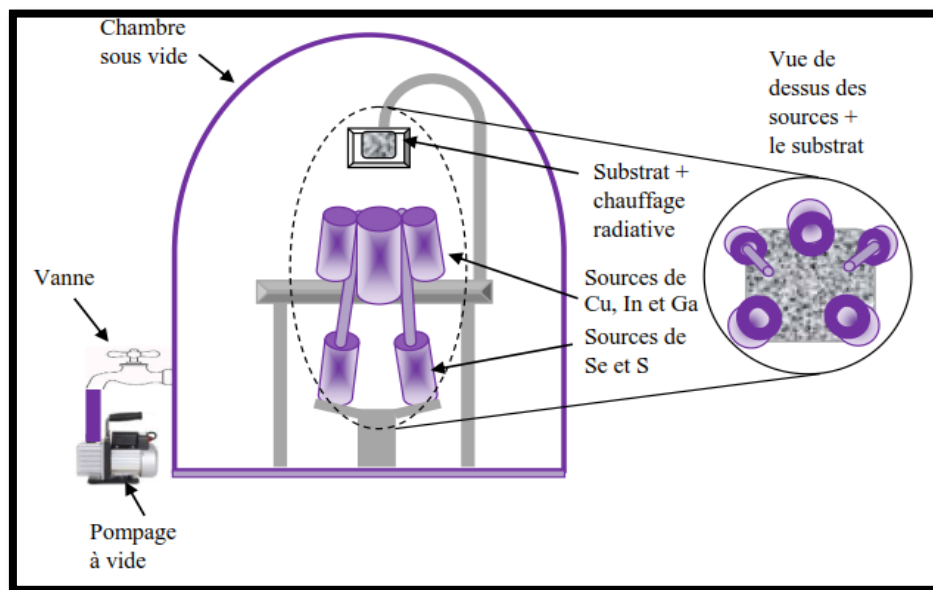
L'évaporation à partir de plusieurs sources sert à former certains alliages de métaux. Les différents constituants sont placés dans des creusets séparés. Si l'évaporation est simultanée, on parle de co-évaporation et si elle est alternative, c'est d'un dépôt séquentiel.

Cette technique permet de suivre non seulement le flux des constituants et aussi l'obtention des dépôts de différentes compositions. Elle est appliquée pour le dépôt de couches minces de  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  et  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

Takayuki et al [5] ont préparées des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  par co-évaporation en utilisant trois sources. Ils ont trouvé que la couche de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  est polycristalline de structure chalcopyrite. L. Béchiri et al [25] ont élaboré la couche de  $\text{CuInSe}_2$  d'épaisseur 300 Å par la technique de la co-évaporation. Cette méthode est basée sur l'évaporation thermique simultanée des trois constituants (Cu, In, Se) sur des substrats en verre sous un vide secondaire de l'ordre de  $4 \cdot 10^{-6}$  torr. Le dispositif expérimental est constitué d'un compartiment contenant les substrats portés à une température  $T_s$  égale à 380 °C, de trois sources d'évaporation dont deux pour le Cuivre et l'Indium respectivement en tantale et en tungstène. Pour le sélénium, ils ont disposé d'une source constituée d'un creuset en céramique entouré d'un filament en tungstène. Ils ont obtenu que la couche de  $\text{CuInSe}_2$  est une couche riche en cuivre de structure chalcopyrite.

P. Jackson et al [26] ont utilisé cette technique pour la préparation de la couche de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS). Les quatre constituants du composé sont simultanément évaporés à

partir de sources élémentaires (Figure II.7). Les températures typiques des sources sont : de 1300 à 1400 °C pour Cu, 950 à 1050 °C pour In, 1150 à 1250 °C pour Ga et de 250 à 300 °C pour Se. Le substrat est chauffé à des températures variant de 450 à 550 °C. Cu, In et Ga ont des coefficients d'adhérence proches de l'unité alors que celui de Se est plus faible et sa pression de vapeur est plus grande, c'est pourquoi il doit être évaporé en excès. Ils ont constaté que le rendement de conversion de la cellule photovoltaïque à base de CIGS atteint plus de 22%.

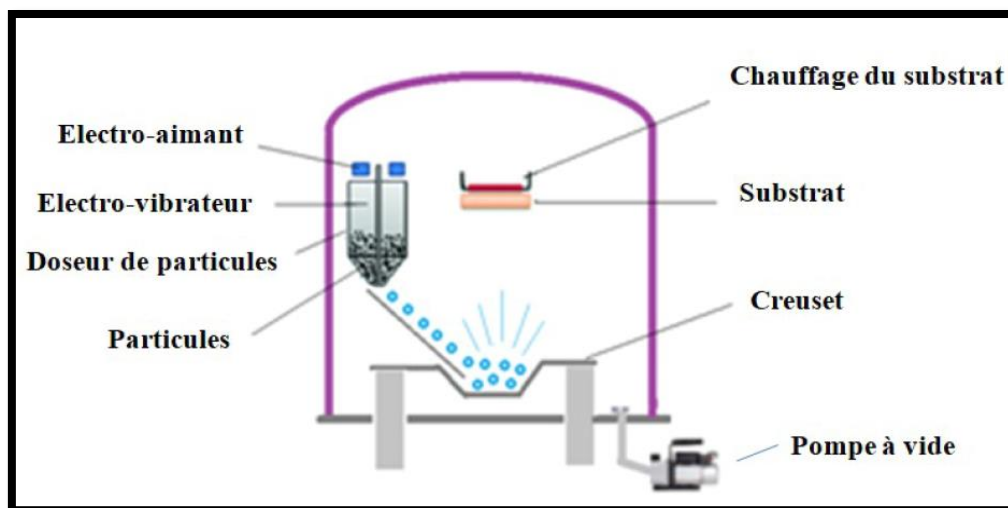


**Figure II.7 :** Schéma du système du dépôt des couches minces par évaporation physique à plusieurs sources [27].

### c) Evaporation flash

Cette technique est une variante de l'évaporation par effet joule. Le creuset vide préalablement chauffé et alimenté à travers un entonnoir à partir d'un vibreur électromagnétique contenant le matériau à déposer sous forme de poudre fine (Figure II .8).

L'évaporation flash présente l'inconvénient de perte de la matière première à cause de l'éjection de la poudre hors du creuset. La technique a été utilisée pour la croissance de films minces de CIS, CGS et CIGS [28-30].



**Figure II.8** : Schéma de principe du réacteur de l'évaporation flash [20].

#### II.4.1.2. Pulvérisation

Le principe de la pulvérisation consiste à bombarder la surface d'une cible solide par un faisceau de particules neutres ou chargées. Ceci conduit à l'éjection de constituants de la cible sous forme d'atomes, d'ions et d'agrégats neutres ou chargés qui vont se déposer sur le substrat et former ainsi la couche mince.

##### a) Pulvérisation cathodique (Sputtering)

La pulvérisation cathodique est appelée « sputtering » en anglais, a été mise en évidence par Grove en 1852 [31]. Cette technique permet le dépôt de tous types de matériaux, simples ou composés, réfractaires, conducteurs ou diélectriques sur tous types de substrats qui acceptent une mise sous vide et un léger échauffement (60-70 °C).

Ce procédé s'appuie sur la création d'un plasma froid entre deux électrodes placées dans une atmosphère raréfiée à base d'un gaz généralement neutre tel que l'argon. La cible (Cathode) constituée du matériau à déposer est bombardée par les ions d'argon pour en arracher des atomes qui viennent se condenser sur un substrat (Anode) situé en face de celle-ci. Il existe aussi la pulvérisation cathodique réactive où l'atmosphère du plasma est réactive par introduction d'un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon, par exemple l'oxygène ( $\text{O}_2$ ). Les dépôts s'effectuent sous un vide secondaire de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa et peuvent se faire à température ambiante ou à des températures plus élevées. L'obtention d'une couche mince compacte nécessite de travailler à de faibles pressions qui permettent de ralentir la vitesse de

dépôt. Cependant, cette dernière peut être augmentée par application d'un champ magnétique qui permet de piéger les ions du plasma près de la cible (Figure II.9). Cette technique est appelée : « pulvérisation cathodique magnétron » ou « magnétron sputtering » en anglais. Selon la nature de la cible, il peut être préférable de travailler en courant alternatif radiofréquence (RF-sputtering) ou en courant continu (DC-sputtering). Cette technique a servi au dépôt de couches minces de matériaux composés tels que le  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  [32] et le  $\text{AgInSe}_2$  [33].

Ito et Nakazawa [34], sont les premiers qui ont préparé des couches minces de CZTS par cette méthode. Les couches de CZTS préparées par cette méthode ont présenté une résistivité qui varie avec les paramètres de dépôt tel que le potentiel appliqué au substrat, la vitesse de dépôt, la pression d'argon et la fréquence [34-37].

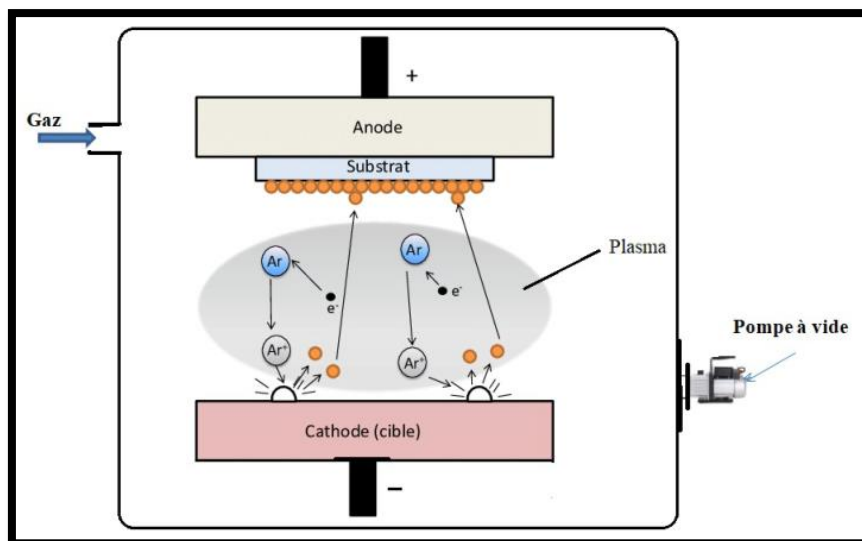


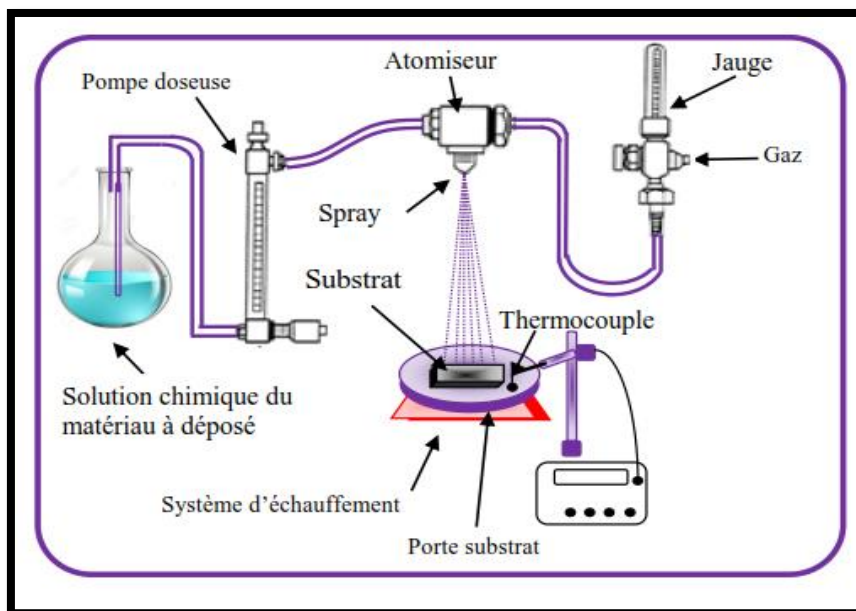
Figure II.9 : Schéma du réacteur de la pulvérisation cathodique [20].

### b) Pulvérisation par spray

La pulvérisation par spray a été introduite par Chamberlin et Skarman [38] en 1966 pour le dépôt de couches minces de CdS pour des applications PV. Depuis lors le processus a été utilisé pour le dépôt de divers matériaux comme :  $\text{SnO}_x$  [39], ITO [40], ZnO [41] et d'autres.

Le principe de la technique spray, dit aussi « pulvérisation chimique réactive », est basé sur la pulvérisation à l'aide d'un atomiseur, d'une solution chimique, qui contient les

précurseurs du matériau à déposer, en fine gouttelettes sur un substrat chauffé. Cette technique consiste à préparer les couches  $\text{CuInSe}_2$  ou CIGS [42] à partir de solutions acides aqueuses ou des solutions aqueuses éthanoïques  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$ . Les couches préalablement préparées sont ensuite pulvérisées sur un substrat préchauffé à une température constante de 350 à 400 °C. Ce procédé est suivi par un recuit réalisé sous des températures allant de 450 °C à 500 °C dans divers environnements tels que le  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  etc. Malgré des résultats prometteurs, la pulvérisation par spray reste une technique qui donne des rendements très bas relativement aux autres techniques. Le schéma de principe de la technique pulvérisation par spray est représenté dans la figure II.10.

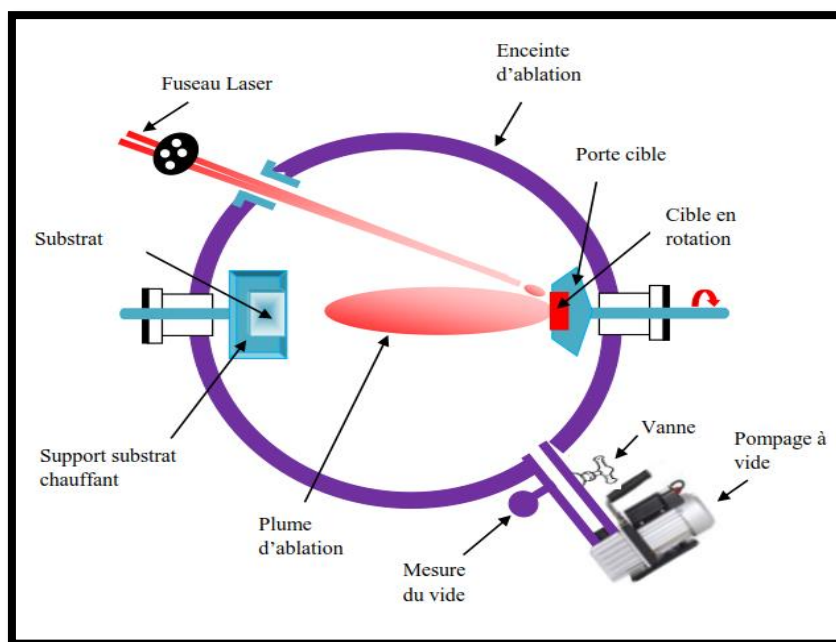


**Figure II.10 :** Schéma de principe de la technique de dépôt des couches minces par pulvérisation par spray [27].

#### II.4.1.3. Ablation laser

Le dépôt par ablation laser pulsé (ou pulsed laser deposition (PLD) en anglais) est une technique physique de dépôt de couches minces. Le principe de fonctionnement de ce procédé s'appuie sur la focalisation d'un faisceau laser pulsé sur une cible constituée du matériau à déposer (Figure II.11). L'interaction cible-faisceau entraîne l'arrachage de la matière constituant la cible, par pulvérisation, évaporation. Cette matière peut ainsi ensuite se déposer sur un substrat placé en face de la tâche laser. Dans ce procédé, la voie d'ablation de la

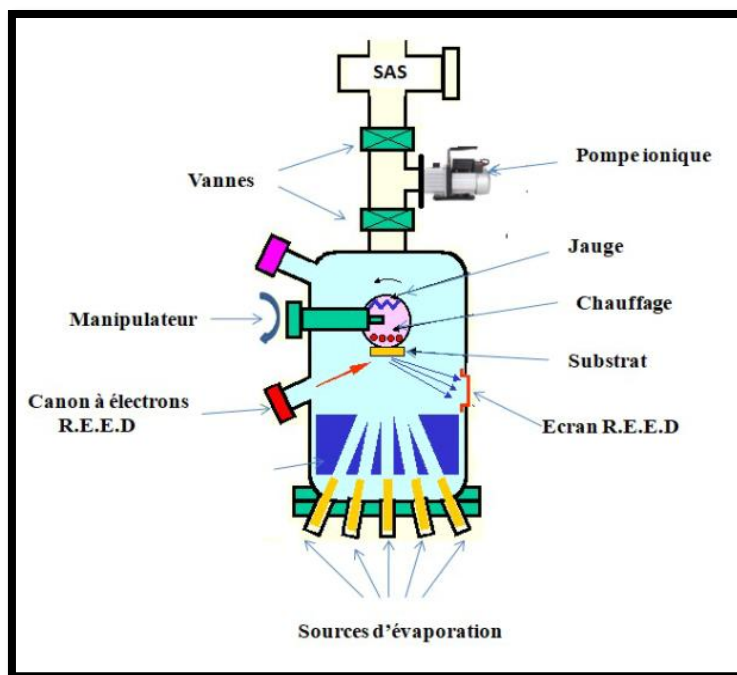
matière (Plasma, vapeur, etc.) est basée sur plusieurs facteurs, parmi eux : les conditions d'interaction, fluence (Energie de l'impulsion par unité de surface), durée d'impulsion, longueur d'onde en modifiant les conditions d'absorption de l'énergie laser par la cible [27]. Chen et al [43] ont utilisé cette méthode pour faire croître des couches de CIGS riche en Na sur des substrats de polymère à des températures inférieures à 300 °C.



**Figure II.11** : Schéma de principe de la technique du dépôt des couches minces par ablation laser [27].

#### II.4.1.4. Epitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie par jets moléculaires (ou MBE : Molecular Beam Epitaxy) est une technique qui consiste à envoyer un ou plusieurs jets moléculaires vers un substrat monocristallin préalablement choisi pour réaliser une croissance épitaxiée dans une chambre sous un vide poussé de l'ordre de  $10^{-10}$  Torr (Figure II.12). Elle permet de faire croître des couches nanostructurées à une vitesse d'environ une monocouche atomique par seconde. Les flux atomiques des sources à évaporer sont dirigés simultanément de façon symétrique vers le substrat où ils se condensent. Ce processus a été utilisé pour la croissance de films minces de CIS [44], de  $\text{CuIn}_3\text{Te}_5$  [45] ainsi que des couches de CIGS [46]. Cependant, bien que cette méthode présente des avantages très intéressants, son système sophistiqué et son coût élevé freinent son développement industriel.



**Figure II.12** : Schéma de principe de la technique de dépôt Epitaxie par jets moléculaires [20].

## II.4.2. Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques dépendent d'une réaction chimique entre des précurseurs liquides ou gazeux, pour former un dépôt solide sur un substrat. Nous citons à titre exemple :

### II.4.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition en anglais) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur au niveau du substrat chauffé (Figure II.13) [47].

La méthode CVD est devenue une technologie de dépôt importante dans plusieurs domaines industriels. Cette méthode permet de déposer des couches minces avec une vitesse de dépôt élevée et surtout, sur des substrats de forme géométrique compliquée, et par l'ajustement des paramètres expérimentaux de dépôt. On peut contrôler la stœchiométrie et la

structure cristalline de couches réalisées. Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont :

- ✚ La nature et la température du substrat,
- ✚ La composition chimique des produits de départ,
- ✚ Le ou les flux de gaz,
- ✚ La pression totale et la géométrie de la chambre de réaction.

Ce procédé permet d'obtenir des couches cristallisées sans avoir recours à un recuit avec des compositions uniformes et des épaisseurs très variables aussi bien sur des substrats isolants que sur des substrats conducteurs possédant en plus une excellente adhérence.

En revanche, Il existe toutefois des limitations à l'emploi de la CVD à cause des principales faiblesses associées à ce procédé, à savoir :

- ✚ La déformation du substrat due au gradient thermique,
- ✚ La diffusion d'impuretés provenant du substrat chauffé,
- ✚ L'obtention des couches contaminées par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée,
- ✚ Le substrat et le matériau déposé doivent avoir des coefficients de dilatation thermique très voisins pour éviter des contraintes destructives au moment du refroidissement [27].

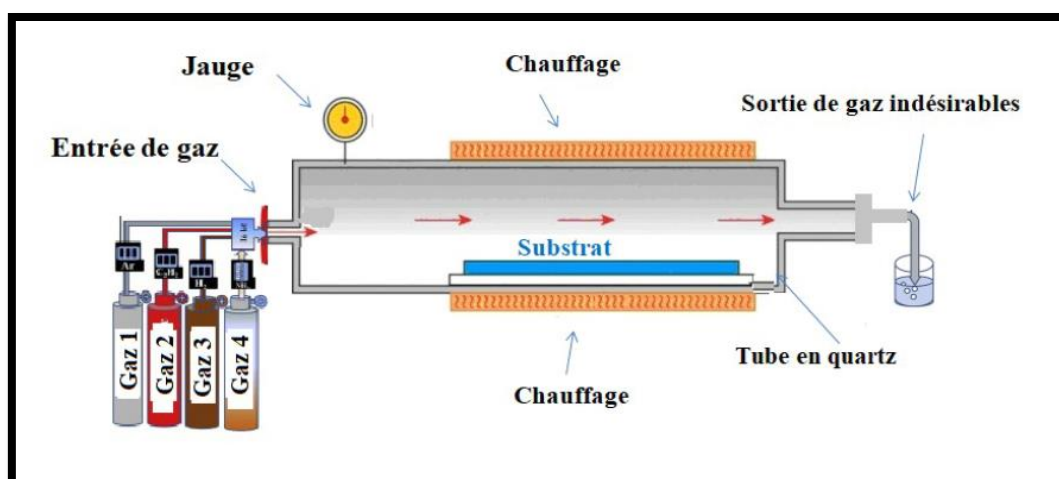


Figure II.13 : Schéma de principe de la technique CVD [20].



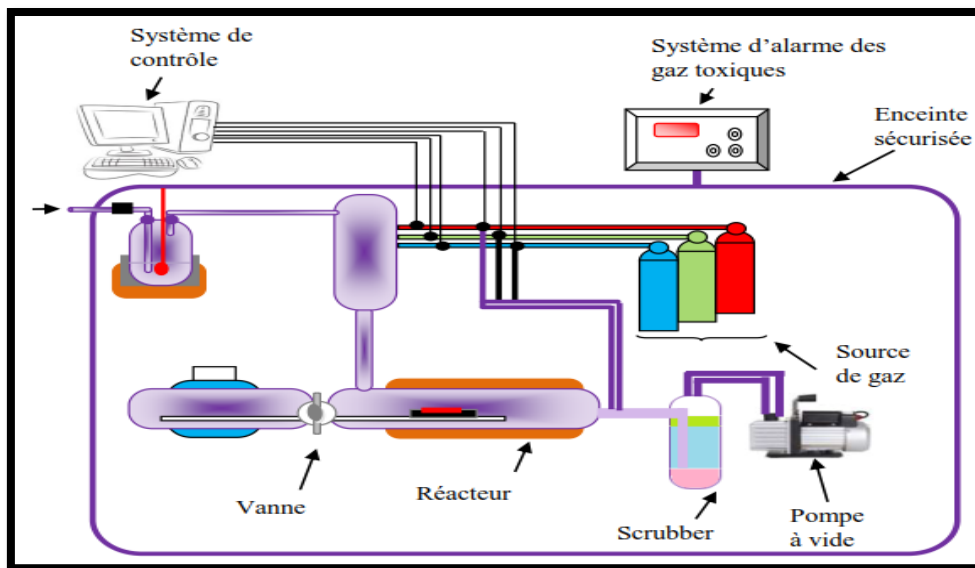
#### II.4.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur par pyrolyse d'organométallique (MOCVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques ou épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD : Metal Organic Chemical Vapor Deposition) est une technique de croissance cristalline dans laquelle les éléments à déposer sous forme d'organométalliques ou d'hydrures sont amenés vers le substrat monocristallin par un gaz vecteur. Cette technique de croissance est particulièrement utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs III-V en raison de la bonne reproductibilité et des fortes vitesses de croissance accessibles. Le substrat est chauffé et balayé par un gaz vecteur. Ce dernier, permet d'amener les éléments à épitaxie sous forme de molécules appelées précurseurs, sur le substrat. Si les conditions sont bien choisies, les molécules vont subir une pyrolyse au contact du substrat et les éléments souhaités s'y déposent. Les résidus des précurseurs sont évacués en dehors de la chambre de dépôt par le gaz vecteur (Figure II.14).

Dans le domaine des matériaux chalcopyrites, Duchemin et al ont réussi à déposer de couches minces de CIS avec un contrôle rigoureux de l'épaisseur et de la composition [48].

Des précurseurs de Cu à base de hexafluoroacetone  $Cu(HFA)_2$  ont été développés et les films stœchiométriques obtenus présentent une forte absorption dans le domaine du visible et une largeur de la bande interdite de 1 eV. Cette méthode a été appliquée aussi pour croître avec succès des couches de CGS sur des substrats de GaAs [49], de ZnO [50], de molybdène et de pyrex [51].

Le principal avantage qu'elle présente c'est qu'elle ne requière pas de hautes températures pour le dépôt des couches minces comparées à la technique de la co-évaporation.



**Figure II.14 :** Schéma de principe de la technique de dépôt chimique en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques (MOCVD) [27].

#### II.4.2.3. Electrodeposition

L'électrodéposition est une technique de dépôt des couches minces en phase liquide qui se fonde sur des réactions électrochimiques provoquées par une source de courant externe. Elle consiste à l'électroréduction des ions métalliques en solution. Dans ce cas, deux électrodes sont nécessaires : une électrode de travail, substrat sur lequel est réalisé le dépôt, et une contre électrode qui a pour rôle de conduire le courant. Un montage à trois électrodes (Figure II. 15), avec une électrode de référence, est typiquement utilisé, de façon à contrôler le potentiel appliqué au substrat.

Bhattachariya et al [52] ont utilisé la technique pour déposer des films de CIS et CIGS dont la stœchiométrie a été améliorée après une sélénisation à 550 °C. Dans le but de réduire le coût de fabrication de panneaux photovoltaïques à base de CIS et CIGS, D. Lincot et al [53] ont élaborés avec succès des couches minces de CIGS par introduction de Ga dans le CIS. Des rendements de cellule de 11% ont été obtenus.

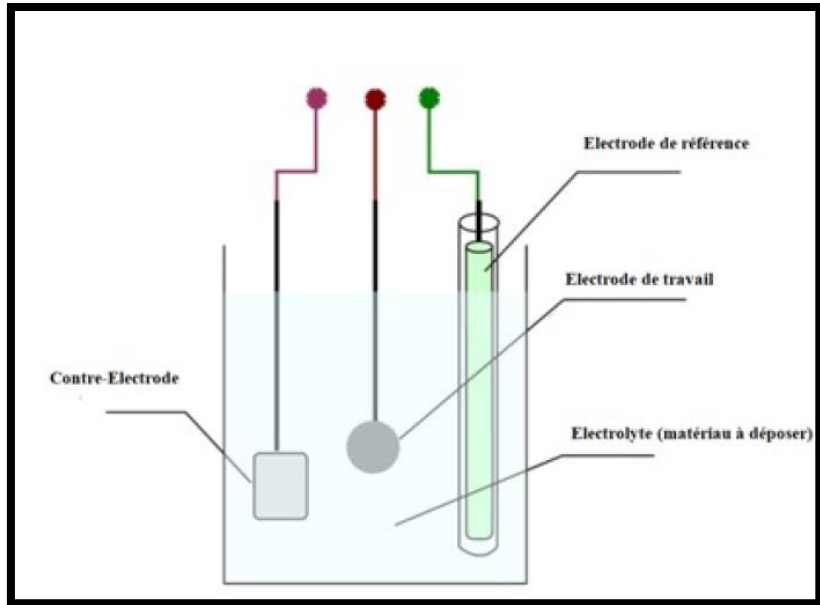


Figure II.15 : Schéma de principe de l'électrodéposition [20].

#### II.4.2.4. Sérigraphie (Screen-printing)

Le principe de la méthode consiste à faire une pâte à partir du matériau réduit en poudre et d'agents de liaison organiques volatils. Cette pâte est ensuite sérigraphiée sur le substrat (Selon une méthode analogue à celle utilisée en imprimerie) (Figure II.16) puis séchée vers 50 à 100 °C et finalement recuite entre 500 et 1000 °C [54]. On ajoute dans la pâte des agents de recristallisation tels que  $CuCl_2$  ou Se pour améliorer la coalescence des grains. Les processus de transport sont soit la dissolution du matériau dans la phase liquide formée par ces additifs, soit la formation de phases gazeuses. L'épaisseur des couches obtenues ne peut être inférieure à 20  $\mu m$  à cause des contraintes inhérentes à la méthode.

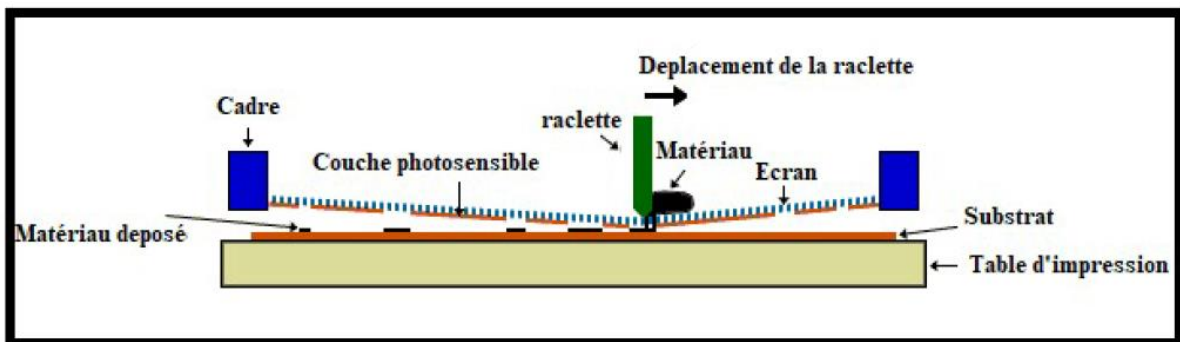


Figure II.16 : Schéma de principe du dépôt par sérigraphie [20].

#### II.4.2.5. Sol-gel

Le principe de base du procédé sol gel (Correspondant à l'abréviation de «solution gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante [55].

On doit disposer d'une solution (SOL) en suspension stable à partir des précurseurs chimiques en solution. Suite à des interactions entre les espèces en suspension et le solvant, ces « sols » vont se constituer le GEL. Le substrat est placé sur le plateau d'une centrifugeuse, au fond d'une cuve contenant le « SOL + GEL » mis en rotation par une tournette.

Les SOLS évoluent au cours de l'étape de gélification et donne naissance à un réseau solide qui se forme sur le substrat. Le solvant est évacué par centrifugation. Cette technique conduit généralement à la formation de dépôts proches de la stœchiométrie.

Dans le domaine des chalcopyrites, des acétates de cuivre  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  et d'indium  $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  ont servi à la formation de précurseurs pour le dépôt de couches minces de  $\text{CuInSe}_2$ . Une fois dissous dans un mélange de solvant de « diéthanamine + triéthanamine + propanol + éthanol », Ils sont déposés en plusieurs couches successives avec un recuit intermédiaire à  $300^\circ\text{C}$  [56, 57].

#### II.4.2.6. Transport chimique en phase vapeur à court distance (CSVT)

Le principe de la méthode du transport chimique en phase vapeur à court distance (CSVT : Close space vapor transport) est identique à celui de la CVD, à savoir l'obtention d'un équilibre chimique réversible et le transport dans une phase gazeuse. La différence entre les deux méthodes réside dans la distance qui sépare la source du substrat, qui est de l'ordre du millimètre pour la CSVT et de quelques centimètres pour la CVD. Cette différence est un avantage qui se traduit dans la CSVT par un taux de dépôt élevé et une perte réduite de matière (Figure II.17).

La CSVT a été mise au point pour la première fois par May du NREL-USA (National Renewable Energy Laboratory) en 1965 pour le dépôt du silicium [58]. D'autres matériaux, comme  $\text{CuInSe}_2$  [59],  $\text{CuGaSe}_2$  [60],  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  [61-66],  $\text{CdTe}$  [67],  $\text{CdS}$  [68],  $\text{GaAs}$  [69] et  $\text{In}_2\text{O}_3$  [70] ont été également déposés avec succès par la méthode CSVT.

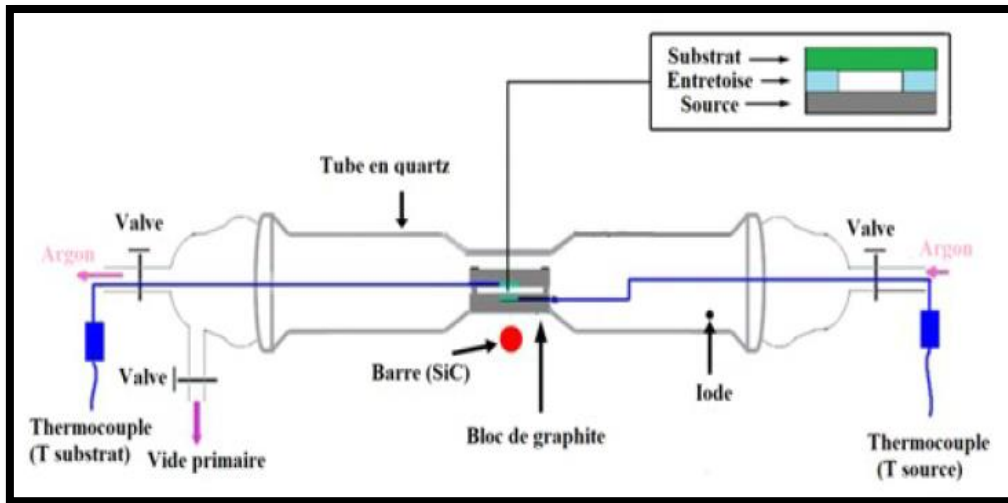


Figure II.17 : Schéma de principe du réacteur CSVT [71].

## II.5. Choix de la méthode d'élaboration des dépôts

Parmi toutes ces méthodes, notre intérêt s'est focalisé plus particulièrement sur la technique d'évaporation thermique pour l'élaboration des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . Cette technique offre plusieurs avantages par rapport aux autres méthodes en raison de son processus de dépôt simple, de l'uniformité des films et principalement de la contrôlabilité de l'évaporation des espèces [72]. Dans ce but nous tenterons dans le chapitre suivant de mieux comprendre le fonctionnement de cette méthode pour préparer des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

## II.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une synthèse bibliographique sur le composé  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , en exposant particulièrement ses propriétés et ses différentes techniques d'élaboration ainsi que la technique choisie pour l'élaboration des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

Dans le chapitre suivant, nous présenterons les dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisations pour l'élaboration des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

## II.7. Références bibliographiques

- [1] A. Tverjanovicha, S. Bereznevb, E. N. Borisova, D. Kimc, J. Koisb, K. Laesb, O. Volobujevab, A. Öpikb, E. Mellikovb, Y. S. Tveryanovicha, Polycrystalline  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  thin film photoabsorber deposited by the pulsed laser deposition technique, *Proc. Est. Acad. Sci.*, 58 (1) (2009) 24-28.
- [2] T. Maeda, W. Gong, T. Wada, Crystallographic and optical properties and band structures of  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , and  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  phases in Cu-poor  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$  pseudo-binary system, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 55 (2016) 04ES15-1-04ES15-10.
- [3] A. Tverjanovich, S. Bereznev, E. Borisov, Polynanocrystalline  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  Thin Film Photoabsorber Layer Produced by Pulsed-Laser Deposition, *IJAPLett*, 3 (2010) 15-18.
- [4] Ariswan, G. El haj Moussa, M. Abdelali, F. Guastavino, C. Llinares, Structural, optical and electrical properties of the ordered vacancy compound  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  thin films fabricated by flash evaporation, *Solid State Communications*, 124 (2002) 391-396.
- [5] T. Negami, N. Kohara, M. Nishitani, T. Wada, Preparation of ordered vacancy compound chalcopyrite-type  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  thin films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33 (1994) L1251-11253.
- [6] Ariswan, G. El Haj Moussa, Yanuar, F. Guastavino, C. Llinares, Préparation et étude de couches minces Photovoltaïques  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , par la technique Flash Evaporation, (2001) IEEE.
- [7] R. Jacob, R. Geethu, T. Shripathi, G. S. Okram, V. Ganesan, B. Pradeep, K. S. Urmila, R. R. Philip, Optoelectronic and low temperature thermoelectric effects in the OVC n- $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  thin films, *Phys. Status Solidi A*, 209 (2012) 2195-2200.
- [8] J. Rousset, F. Donsanti, P. Genevée, G. Renou, D. Lincot, High efficiency cadmium free  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  thin film solar cells terminated by an electrodeposited front contact, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95 (6) (2011) 1544-1549.
- [9] T. Hanada, A. Yamana, Y. Nakamura, O. Nittono, T. Wada, Crystal structure of  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  semiconductor studied using electron and X-ray diffractions, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36 (1997) L1494-1497.
- [10] M. Dergal, Étude ab initio du dopage aux métaux de transition des matériaux photovoltaïques  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$ , Thèse de Doctorat, Université ABOU-BEKR BELKAID-Tlemcen, (2018).
- [11] A. J. Nelson, G. S. Horner, K. Sinha, M. H. Bode, Ordered vacancy compound  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  on GaAs (100): Epitaxial growth and characterization, *Appi. Phys. Lett.*, 64 (1994) 3600-3601.

- [12] M. S. Bae, S. H. Kim, J. S. Baek, J. H. Koh, Comparative Study of High-Temperature Annealed and RTA Process  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Thin Film by Sol-Gel Process, *Coatings*, 11 (2021) 1220-1232.
- [13] N. E. H. Segmane, D. Abdelkader, A. Amara, A. Drici, F. Chaffar Akkari, N. Khemiri, M. Bououdina, M. Kanzari, J. C. Bernede, Structural characterization and optical constants of  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  vacuum and air annealed thin films, *Opt. Mater.*, 75 (2018) 686-694.
- [14] M. Messaoudi, Elaboration et Caractérisation de Couches Minces SnS, Thèse de Doctorat, Université des frères Mentouri-Constantine, (2016).
- [15] S. H. Kwon, B. T. Ahn, S. K. Kim, K. H. Yoon, J. Song, Growth of  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  layer on  $\text{CuInSe}_2$  films and its effect on the photovoltaic properties of  $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuInSe}_2$  solar cells, *Thin Solid Films*, 323 (1998) 265-269.
- [16] R. A. Joshi, A. Ghosh, V. S. Taur, Sh. U. Shaikh, F. Y. Siddiqui, R. B. Birajadar, A. V. Ghule, R. Sharma, Nanostructured p- $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ /n-CdS heterojunction engineered using simple wet chemical approach at room temperature for photovoltaic application, *Mater. Chem. Phys.*, 127 (2011) 191-196.
- [17] M. Ghali, A. Rezk, A. M. Eissa, B. Yousif, A. Elkun, G. F. Ali, M. K. Elnimr, M. M. Mosaad, Hot-injection synthesis of ultrasmall  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  quantum dots and production of ink-coated films, *J. Phys. Chem. Solids*, 146 (2020) 109610.
- [18] K. Laes, S. Bereznev, R. Land, A. Tverjanovich, O. Volobujeva, R. Traksmaa, T. Raadik, A. Öpika, The impedance spectroscopy of  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  photoabsorber films prepared by high vacuum evaporation technique, *Energy Procedia*, 2 (2010) 119-131.
- [19] K. Laes, S. Bereznev, A. Tverjanovich, E. N. Borisov, T. Varema, O. Volobujeva, A. Öpik, Shallow defect density determination in  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  thin film photoabsorber by impedance spectroscopy, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2286-2290.
- [20] O. Noura, Etude et synthèse de composés chalcopyrites en couches minces, Thèse de Doctorat, Université Batna 2-Mostefa Ben Boulaïd, (2021).
- [21] N. M. Shah, J. R. Ray, K. J. Patel, V. A. Kheraj, M. S. Desai, C. J. Panchal, B. Rehani, Structural, electrical, and optical properties of copper indium diselenide thin film prepared by thermal evaporation method, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 3639-3644.
- [22] M. Vahidi, S. W. Lehner, P. R. Buseck, N. Newman, Growth of epitaxial pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) thin films using sequential evaporation, *Acta Mater.*, 61 (2013) 7392-7398.
- [23] S. S. Hegde, A. G. Kunjomana, M. Prashantha, C. Kumar, K. Ramesh, Photovoltaic structures using thermally evaporated SnS and CdS thin films, *Thin Solid Films*, 545 (2013) 543-547.

- [24] H. Simchi, B. E. McCandless, K. Kim, J. H. Boyle, W. N. Shafarman, Effect of rapid thermal processing on the structural and device properties of  $(\text{Ag,Cu})(\text{In, Ga})\text{Se}_2$  thin film solar cells, *Thin Solid Films*, 535 (2013) 102-106.
- [25] L. Béchiri, M. Benabdeslem, N. Benslim, L. Mahdjoubi, G. Nouet, Morphologie et Propriétés Physiques des Couches Minces (300 Å) Coévaporées de  $\text{CuInSe}_2$ , *Rev. Energ. Ren. : Valorisation* (1999) 33-36.
- [26] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla, Effects of heavy alkali elements in  $\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{Se}_2$  solar cells with efficiencies up to 22.6%, *Phys. status solidi (RRL)-Rapid Res. Lett.*, 10 (2016) 583-586.
- [27] T. Houda, Effet des défauts intrinsèques dans les absorbeurs CIGS sur les performances des cellules solaires en couches minces, Thèse de Doctorat, Université FERHAT ABBAS SETIF-1, (2018).
- [28] E. Ahmed, R. D. Tomlinson, R. D. Pilkington, A. E. Hill, W. Ahmed, N. Ali, I. Hassan, Significance of substrate temperature on the properties of flash evaporated  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$  thin films, *Thin Solid Films*, 335 (1998) 54-58.
- [29] J. M. Merino, M. Leon, F. Rueda, R. Diaz, Flash evaporation of chalcogenide thin films, *Thin Solid Films*, 361 (2000) 22-27.
- [30] M. Klenk, O. Schenker, V. Alberts, E. Bucher, Properties of flash evaporated chalcopyrite absorber films and solar cells, *Thin Solid Films*, 387 (2001) 47-49.
- [31] W. R. Grove, *Phil. Tram. Roy. Soc. London* 142, (1852) 87.
- [32] J. Liu, D. Zhuang, H. Luan, M. Cao, M. Xie, X. Li, Preparation of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  thin film by sputtering from  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  quaternary target, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, 23 (2) (2013) 133-138.
- [33] M. Kaleli, T. Çolakoğlu, M. Parlak, Production and characterization of layer by layer sputtered single-phase  $\text{AgInSe}_2$  thin film by thermal selenization, *Appl. Surf. Sci.*, 286 (2013) 171-176.
- [34] K. Ito, T. Nakazawa, Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 (1988) 2094-2097.
- [35] J. S. Seol, S. Y. Lee, J. C. Lee, H. D. Nam, K. H. Kim, Electrical and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films prepared by RF magnetron sputtering process, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 75 (2003) 155-162.
- [36] H. Yoo, J. H. Kim, Growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films using sulfurization of stacked metallic films, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 6567-6572.



- [37] H. Yoo, J.H. Kim, Comparative study of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  film growth, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95 (2011) 239-244.
- [38] R. R. Chamberlin, J. S. Skarman, Chemical spray deposition process for inorganic films, *J. Electrochem. Soc.*, 113 (1) (1966) 86-89.
- [39] G. Korotcenkov, V. Brinzari, J. Schwank, M. DiBattista, A. Vasiliev, Peculiarities of  $\text{SnO}_2$  thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application, *Sensors Actuators B Chem.*, 77 (1-2) (2001) 244-252.
- [40] J. C. Manificier, J. P. Fillard, J. M. Bind, Deposition of  $\text{In}_2\text{O}_3$  or of  $\text{SnO}_2$  layers on glass substrates using a spraying method, *Thin Solid Films*, 77 (1-3) (1981) 67-80.
- [41] E. Andrade, M. Miki-Yoshida, Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 350 (1-2) (1999) 192-202.
- [42] Q. Guo, G. M. Ford, H. W. Hillhouse, R. Agrawal, Sulfide nanocrystal inks for dense  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_2$  absorber films and their photovoltaic performance, *Nano Lett.*, 9 (8) (2009) 3060-3065.
- [43] C. C. Chen, X. Qi, M. G. Tsai, Y. F. Wu, I. G. Chen, C. Y. Lin, P. H. Wu, K. P. Chang, Low-temperature growth of Na doped CIGS films on flexible polymer substrates by pulsed laser ablation from a Na containing target, *Surf. Coatings Technol.*, 231 (2013) 209-213.
- [44] K. Yoshino, H. Yokoyama, K. Maeda, T. Ikari, Optical characterizations of  $\text{CuInSe}_2$  epitaxial layers grown by molecular beam epitaxy, *J. Appl. Phys.*, 86 (8) (1999) 4354-359.
- [45] T. Mise, T. Nakada, Effects of substrate temperature and film thickness on properties of  $\text{CuIn}_3\text{Te}_5$  thin films and solar cells, *J. Appl. Phys.*, 110 (1) (2011) 014504-1-014504-7.
- [46] M. M. Islam, T. Sakurai, S. Ishizuka, A. Yamada, H. Shibata, K. Sakurai, K. Matsubara, S. Niki, K. Akimoto, Effect of  $\text{Se}/(\text{Ga} + \text{In})$  ratio on MBE grown  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  thin film solar cell, *J. Cryst. Growth*, 311 (7) (2009) 2212-2214.
- [47] O. Darnafed, Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine 1, (2013).
- [48] M. C. Artaud, F. Ouchen, L. Martin, S. Duchemin,  $\text{CuInSe}_2$  thin films grown by MOCVD: characterization, first devices, *Thin Solid Films*, 324 (1-2) (1998) 115-123.
- [49] A. Gerhard, W. Harneit, S. Brehme, A. Bauknecht, U. Fiedeler, M.Ch. Lux-Steiner, S. Siebentritt, Acceptor activation energies in epitaxial  $\text{CuGaSe}_2$  grown by MOVPE, *Thin Solid Films*, 387 (1-2) (2001) 67-70.

- [50] G. Orsal, F. Mailly, N. Romain, M. C. Artaud, S. Rushworth, S. Duchemin, Study of polycrystalline  $\text{CuGaSe}_2$  thin films deposited by MOCVD onto ZnO substrates, *Thin Solid Films*, 361 (2000) 135-139.
- [51] G. Orsal, N. Romain, M. C. Artaud, S. Duchemin, Characterization of  $\text{CuGaSe}_2$ /sub 2/thin films grown by MOCVD, *IEEE Trans. Electron Devices*, 46 (10) (1999) 2098-2102.
- [52] M. E. Calixto, P. J. Sebastian, R. N. Bhattacharya, R. Noufi, Compositional and optoelectronic properties of CIS and CIGS thin films formed by electrodeposition, *Sol. energy Mater. Sol. cells*, 59 (1-2) (1999) 75-84.
- [53] D. Lincot, J. F. Guillemoles, S. Taunier, D. Guimard, J. Six-Kurdi, A. Chaumont, O. Roussel, O. Ramdani, C. Hubert, J. P. Fauvarque, N. Bodereau, L. Parissi, P. Panheleux, P. Fanouillere, N. Naghavi, P. P. Grand, M. Benfarah, P. Mogensen, O. Kerrec, Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition, *Sol. Energy*, 77 (6) (2004) 725-737.
- [54] A. Vervaet, M. Burgelman, I. Clemminck, M. Casteleyn, Screen printing of CIS films for CIS-CdS solar cells, *Tenth E. C. Photovoltaic Solar Energy Conference*, (1991) 900-903.
- [55] M. Faivre, *Ann. Chem.*, 19 (11) (1944) 58.
- [56] S. Y. Lee, B. O. Park,  $\text{CuInS}_2$  thin films deposited by sol-gel spin-coating method, *Thin Solid Films*, 516 (12) (2008) 3862-3864,.
- [57] L. Oliveira, T. Todorov, E. Chassaing, D. Lincot, J. Carda, P. Escribano, CIGSS films prepared by sol-gel route, *Thin Solid Films*, 517 (7) (2009) 2272-2276.
- [58] J. E. May, Kinetics of Epitaxial Silicon Deposition by a Low Pressure Iodide Process, *J. Electrochem. Soc*, 112 (7) (1965) 710-713.
- [59] T. L. Chu, Sh. S. Chu, C. P. Chien, D. H. Lo, Copper Indium Disulfide Films by Close Spacing Chemical Transport, *J. Electrochem. Soc*, 132 (8) (1985) 2020-2022.
- [60] A. Jäger-Waldau, N. Meyer, T. Weiss, S. Fiechter, M. C. Lux-Steiner, K. Tempelhoff, W. Richter, A new approach to grow polycrystalline  $\text{CuGaSe}_2$  thin films: Chemical vapor deposition with  $\text{I}_2$  as transport agent, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37 (1998) 1617-1628.
- [61] G. Massé, K. Djessas, Close-spaced vapour transport of  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ , and  $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ , *Thin Solid Films*, 226 (2) (1993) 254-258.
- [62] G. Massé, K. Djessas, K. Guenoun, A. Smith, Growth of  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ , and  $\text{CuIn}(\text{Se}, \text{S})_2$  film on  $\text{SnO}_2$  thin substrates films, *Thin Solid Films*, 278 (1996) 82-86.
- [63] G. Massé, K. Djessas, C. Monty, F. Sibieude, Morphology of  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  thin films grown by close-spaced vapor transport from sources with different grain sizes, *Thin Solid Films*, 414 (2002) 192-198.

- [64] T. Moudakir, K. Djessas, G. Massé,  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$  wide gap absorbers grown by close-spaced vapor transport, *J. Cryst. Growth*, 270 (2004) 517-526.
- [65] O. Abounachit, H. Chehouani, K. Djessas, Thermodynamic prediction and experimental verification of optimal conditions for the growth of  $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$  thin films using close spaced vapor transport technique, *Thin Solid Films*, 520 (15) (2013) 4841-4847.
- [66] O. Abounachit, H. Chehouani, K. Djessas, Effects of temperature, pressure and pure copper added to source material on the  $\text{CuGaTe}_2$  deposition using close spaced vapor transport technique, *Thin Solid Films*, 540 (2013) 58-64.
- [67] O. Vigil-Galan, J. Sastré-Hernandez, F. Cruz-Gandarilla, J. Aguilar-Hernandez, E. Marin, G. Contreras-Puente, E. Saucedo, C. M. Ruiz, V. Bermudez, M. Tufino-Velazquez, Physical properties of Bi doped CdTe thin films grown by the CSVT method, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90 (2006) 2228-2234.
- [68] M. A. Islam, M. S. Hossain, M. M. Aliyu, P. Chelvanathan, Q. Huda, M. R. Karim, K. Sopian, N. Amin, Comparison of structural and optical properties of CdS thin films grown by CSVT, CBD and sputtering techniques, *Energy Procedia*, 33 (2013) 203-213.
- [69] G. Massé, M. F. Lawrence, J. Lacroix, Dominant donor trap in n-type epitaxial GaAs grown by CSVT, *J. Phys. Chem. Solids*, 49 (1988) 1349-1353.
- [70] G. F. Perez-Sanchez, F. Chavez, D. Cortes-Salinas, P. Zaca-Moran, A. Morales-Acevedo, R. Pena-Sierra, O. Goiz, A. T. Huerta, Synthesis of In- $\text{In}_2\text{O}_3$  microstructures by close-spaced vapor transport (CSVT) and their transformation to  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanobelts at low temperature, *Vacuum*, 107 (2014) 236-241.
- [71] A. Sagna, Etude et élaboration par close-spaced vapour transport (CSVT), d'absorbeurs  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  en couches minces polycristallines destinés à la réalisation de photopiles à faible cout, Thèse de Doctorat, Université de Perpignan Via Domitia et Université Cheikh Anta Diop de Dakar, (2016).
- [72] A. Zaier, A. Meftah, A. Y. Jaber, A. A. Abdelaziz, M. S. Aida, Annealing effects on the structural, electrical and optical properties of ZnO thin films prepared by thermal evaporation technique, *J King Saud Univ Sci*, 27 (4) (2015) 356-360.

## *Chapitre III*

*Dispositifs expérimentaux et techniques  
de caractérisations*

### III.1. Introduction

Nous présentons dans la première partie de ce chapitre, une description des dispositifs expérimentaux et des méthodes pour l'élaboration des échantillons de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . La seconde partie sera consacrée à la présentation des différentes techniques de caractérisations des échantillons.

### III.2. Elaboration des échantillons de $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$

#### III.2.1. Préparation de $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ en poudre par mécano-synthèse

La mécano-synthèse (Mechanical alloying) est une technique de broyage à haute énergie qui permet d'obtenir des poudres nanométriques (1 à 100 nm) à partir des éléments purs. Cette technique a été développée par Benjamin pour produire des alliages à dispersion d'oxydes [1]. Elle utilise une énergie mécanique pour créer des chocs entre une poudre et des billes placées dans une jarre conduisant à des réactions chimiques et des changements structuraux. La mécano-synthèse produit, en fonction de différents paramètres du broyage, des alliages hors d'équilibre, des amorphes, des solutions solides, des phases cristallines métastables, des matériaux nanocristallines et des quasis cristaux.

Cette technique de broyage à sec et à haute énergie, est basée sur deux processus prédominants : la fracture et le soudage des poudres se succédant de manière répétitive (Figure III.1).

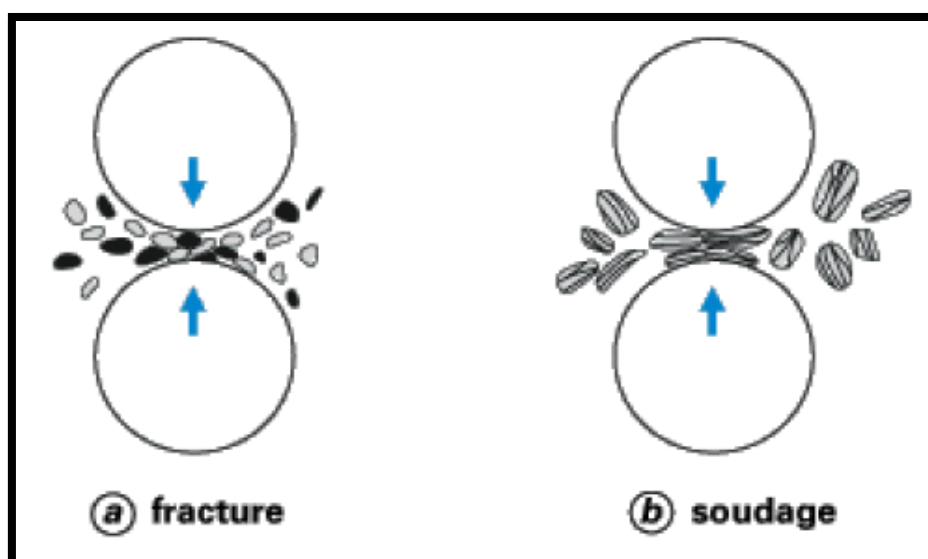


Figure III.1 : Fragmentation et ressoudage des poudres lors de broyage [2].

### III.2.1.1. Caractéristiques des réactifs du départ

Les poudres élémentaires de Cu, d'In et de Se ont été choisies pour leurs faibles granulométries et leurs grandes puretés. Ce choix a été fait afin d'assurer une bonne réactivité des poudres. La taille des éléments, leurs formes, leurs puretés et leurs températures de fusion ( $T_f$ ) sont des paramètres très importants pour la réussite de la synthèse. Les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1** : Caractéristiques des éléments du départ de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

Elément	$T_f$ (°C)	Forme	Pureté (%)	Référence et caractéristiques
<b>Cu</b>	1083	Poudre (1-5) $\mu\text{m}$	99,9	Alfa Easer
<b>In</b>	156,3	Boulette (1-2)mm	99,999	Neyco
<b>Se</b>	217	Poudre (1-3) $\mu\text{m}$	99,99	Alfa Easer

### III.2.1.2. Préparation des mélanges

Le poudre de nos systèmes  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  étudiés, ont été obtenus par la méthode de broyage mécanique (Mécanosynthèse). Les éléments utilisés Cu, In et Se sont de haute pureté.

La pesée des éléments de cuivre, indium et sélénium a été effectuée par une balance électronique de marque (OHAUS, Allemagne) de précision 0,0001 g (Figure III.2). On a fixé la masse du cuivre comme référence ( $m_{\text{Cu}} = 1,5$  g) et le calcul de la masse des autres éléments se fait de la manière suivante :

$$m_{\text{In}} = \frac{3x}{M_{\text{Cu}}} \times M_{\text{In}} = \frac{3x}{63,54} \times 114,80 \quad (\text{III.1})$$

$$m_{\text{Se}} = \frac{5x}{M_{\text{Cu}}} \times M_{\text{Se}} = \frac{5x}{63,54} \times 78,96 \quad (\text{III.2})$$

$M_{\text{In}}$  et  $M_{\text{Se}}$  sont respectivement les masses atomiques d'indium et de sélénium en g/mol.

Le tableau III.2 résume les différentes masses de départ et les pesées expérimentales effectuées.

**Tableau III.2 :** Résultats de la pesée des éléments de cuivre, indium et sélénium.

$m_{\text{Cu}} = 1,5 \text{ g}$		
Echantillon	$\text{CuIn}_3\text{Se}_5$	
Masses (g)	Théorique	Expérimentale
$m_{\text{Cu}}$	1,500	1,483
$m_{\text{In}}$	8,135	8,103
$m_{\text{Se}}$	9,325	9,334



**Figure III.2 :** Balance électronique.

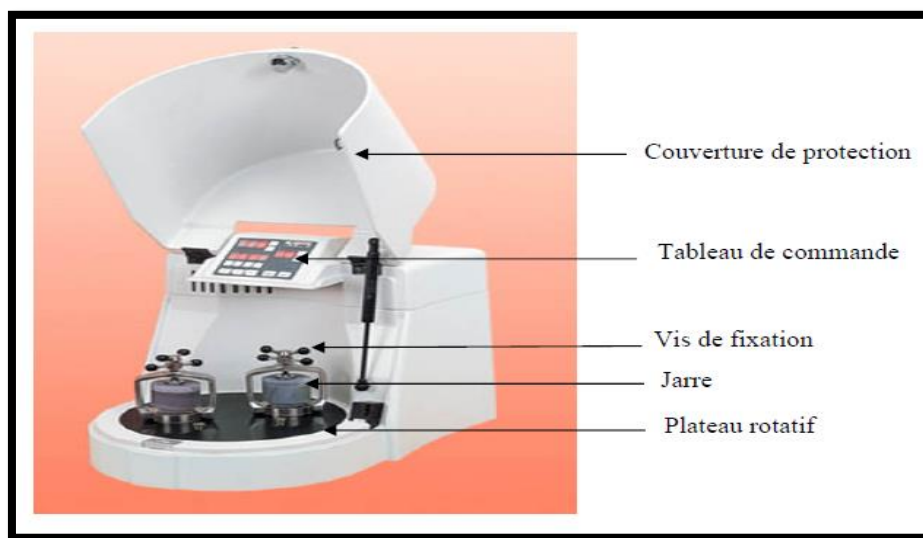
Afin de peser les éléments de cuivre, indium et sélénium, nous avons mélangé ces éléments pour obtenir un mélange ternaire de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . Dans le but d'élaborer de poudre nanométrique, le mélange obtenu a été broyé par un broyeur.

### III.2.1.3. Broyage des mélanges

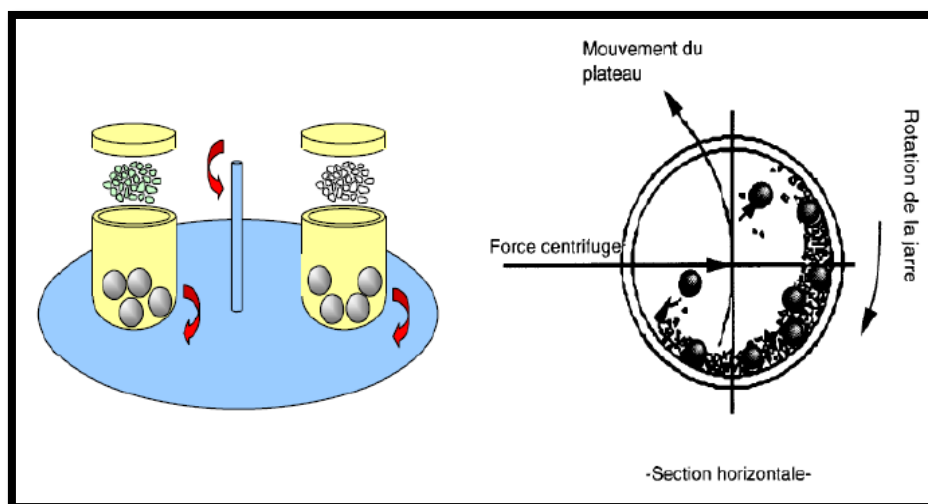
Le mélange des précurseurs sous forme de poudres a été broyé par un broyeur planétaire à haute énergie de type Pluvisette 7.

### a) Description du broyeur

Le broyeur planétaire de type Pluvisette 7 (Figure III.3) est constitué d'un plateau animé d'un mouvement de rotation sur lequel on dispose deux jarres tournant autour de leur axe dans le sens opposé au mouvement du plateau (Figure III.4). Les forces centrifuges résultantes de ces mouvements agissent sur le contenu des jarres en produisant des effets à très haute énergie, de frottements des billes en acier inoxydable sur les parois des jarres. Ce procédé particulièrement efficace permet ainsi d'obtenir des poudres nanostructures métastables.



**Figure III.3 :** Broyeur planétaire de type Pluvisette 7.



**Figure III.4 :** Principe de mise en rotation des jarres. Mouvement des billes à l'intérieur des jarres [2].



**b) Paramètres de broyage**

Les paramètres de broyage concernant notre étude sont :

- ✚ Une jarre en acier inoxydable de volume 60 ml.
- ✚ Cinq billes du même type d'acier de diamètre 12 mm et de masse 4,47 g.
- ✚ La masse de poudre est 2 g de tel sorte que le rapport masse de la poudre /masse des billes est égale à 1/30.
- ✚ Le temps de broyage est 60 minutes alors que la vitesse de rotation égale à 250 tours/minute.

Il est à noter qu'avant l'expérience, la jarre et les billes sont nettoyées au savon, dégraissées à l'acétone, puis séchées. Pour éviter l'oxydation des poudres par l'oxygène de l'air, la préparation de la charge (Billes + poudres) a été effectuée dans une boîte à gants sous atmosphère d'argons.

**c) Mécanisme de broyage**

Les forces centrifuges issues des rotations de la jarre et du disque porteur agissent sur le contenu de la jarre. Au démarrage du broyeur planétaire, la force centrifuge issue de la rotation de la jarre provoque le broyage de l'échantillon par effet de friction des billes, qui se déplacent sur la paroi interne de la jarre. A un moment déterminé, la force centrifuge, plus importante, du disque porteur entraîne le détachement de la poudre et des billes, de la paroi interne de la jarre. A une vitesse élevée, les billes traversent la jarre et écrasent la poudre qui se trouve sur la paroi interne opposée, il s'agit en l'occurrence, du broyage par effet de choc.

**III.2.2. Préparation de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  en couches minces par évaporation thermique**

L'évaporation thermique est une technique très utilisée dans la technologie du micro-usinage. Elle consiste à évaporer sous vide un matériau à déposer, en le chauffant à haute température, telle que la pression de vapeur soit supérieure à la pression restante dans la cuve à vide. Ensuite, la condensation des molécules de vapeur conduit à la formation d'une couche mince sur un substrat [3].

Dans notre travail, nous avons utilisé un Bâti d'évaporation-Balzers qui est représenté dans la figure III.5. Le principe de l'évaporation thermique sous vide est schématisé dans la figure III.6.



Figure III.5 : Bâti d'évaporation-Balzers.

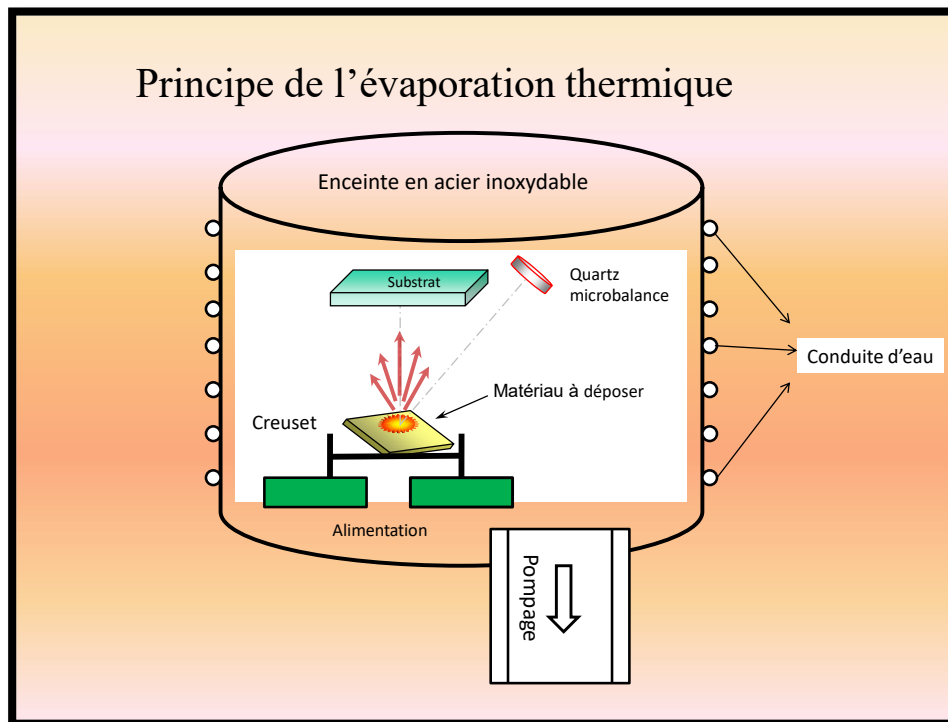


Figure III.6 : Principe de l'évaporation thermique sous vide.

### III.2.2.1. Dépôt de couches minces de $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$

#### a) Préparation des substrats

Pour obtenir des dépôts de bonne qualité, quelque soit le procédé de dépôt, il est nécessaire d'avoir des substrats dont la surface est soigneusement nettoyée afin d'éliminer toutes les impuretés et les graisses qui pourraient être présentes.

Le nettoyage des lames de verre est une étape de grande importance permettant l'adhérence des matériaux déposés par la suite: Un soin particulier est porté à cette étape et aux stockages des lames de verres. Les substrats sont nettoyés selon les étapes suivantes :

- ✚ Lavage à l'aide de l'eau distillée.
- ✚ Nettoyage par ultrason dans un bain d'acétone pendant 15 minutes.
- ✚ Rinçage à l'eau distillée puis à l'acétone.
- ✚ Séchage avec du papier joseph.

#### b) Procédure de dépôt

La procédure de dépôt vient tout de suite après l'élaboration des poudres et la préparation des substrats. On pose les plaquettes de verre dans le porte substrat et on remplit le creuset en tungstène par la poudre broyée. Le cache est interposé entre le creuset et le porte substrat puis on ferme l'enceinte et on met simultanément en marche la pompe primaire et le chauffage de la pompe à diffusion d'huile jusqu'à la pression nécessaire d'évaporation de nos poudres. Avant le début d'évaporation, les substrats sont chauffés pour permettre une désorption de tous les hydrocarbures et les poussières de leurs surfaces. Une alimentation électrique fait circuler un courant électrique à travers le creuset. Ceci entraîne un échauffement du creuset et de la poudre de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  jusqu'à leur température d'évaporation. Au début de l'évaporation, le cache est maintenu entre le creuset et le porte substrat. A ce moment nous observons à travers l'hublot en verre une diminution progressive de la poudre et la formation d'une couche sur les substrats.

Nous arrêtons le chauffage du creuset après deux à trois minutes d'évaporation et on les laisse refroidir pendant 24 heures à l'intérieur de l'enceinte, après nous y introduisons de l'air et nous ouvrons la cloche pour récupérer nos échantillons.

Les conditions de dépôt des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  sont :

- ✚ Un vide de l'ordre de  $2 \times 10^{-5}$  torr.

- ✚ L'intensité de courant alimenté de creuset est de 13 Ampères
- ✚ La distance entre le creuset et le porte substrat égale à 8 cm.
- ✚ Temps de dépôts varie entre 2 à 3 minutes.

### III.2.2.2. Traitement thermique des couches minces élaborées

Après l'élaboration, les échantillons de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  ont subi un recuit thermique sous vide. L'ensemble est introduit dans un four tubulaire électrique réglé à une température fixée à  $400\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 30 min (Figure III.7). L'échantillon est positionné dans un tube en quartz, disposant de valves pour contrôler la pression.

Le contrôle de la température s'effectue via un thermocouple placé au niveau des résistances du four. Ce dernier est équipé d'un système de pompage qui permet de faire le vide au sein de tube jusqu'à une pression inférieure à  $10^{-6}$  mbar.



Figure III.7 : Photographie du four à recuit sous vide.

### III.3. Techniques de caractérisations physico-chimiques des échantillons

Pour caractériser nos échantillons, nous avons utilisées différentes techniques : La diffraction des rayons X, la spectroscopie de photoélectrons par rayons X, la microscopie

électronique à balayage, la microscopie à force atomique, la spectroscopie UV-visible et la caractérisation électrique par effet Hall.

### III.3.1. Profilométrie

La profilométrie est une technique précise et facile pour mesurer l'épaisseur des couches minces.

#### III.3.1.1. Principe

L'échantillon se déplace sur un plateau mobile et la pointe se déplace en ligne droite sur la surface à analyser à partir d'une partie vierge vers le dépôt. Le mouvement de la pointe est enregistré et renseigne sur la topographie de la surface étudiée. Cette épaisseur est la différence entre la hauteur moyenne de la marche sur la partie de dépôt et la hauteur moyenne de la marche sur la partie vierge. Avant de mesurer l'épaisseur de nos échantillons, nous avons créé une marche physique (Figure III.8).

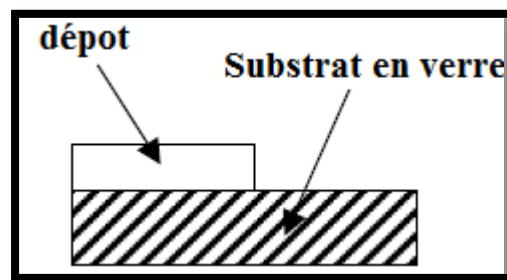


Figure III.8 : Marque d'une marche sur un substrat [4].

#### III.3.1.2. Appareillage

Pour mesurer l'épaisseur de nos couches minces déposées, nous avons utilisé un profilomètre de marque Veeco (Brüker) de type Dektak 150 (Figure III.9).



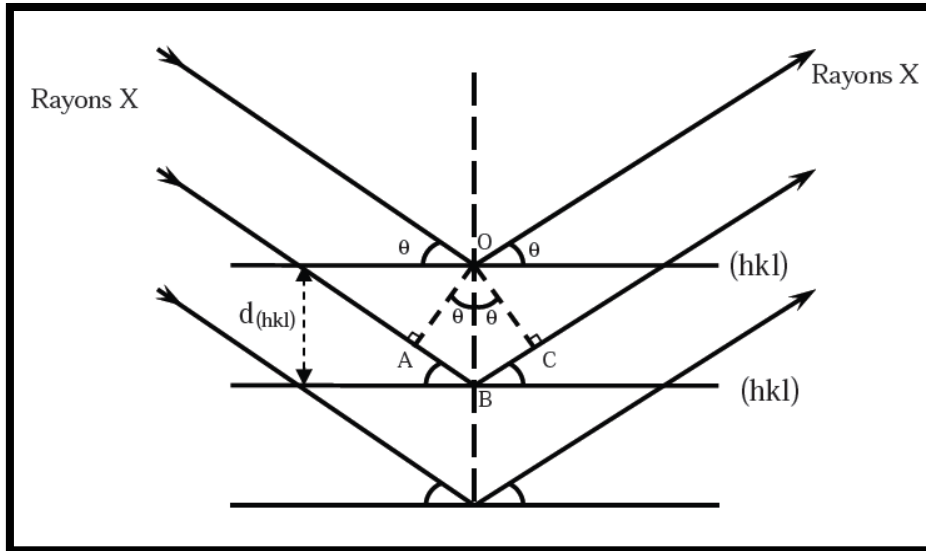
**Figure III.9 :** Profilomètre de marque Veeco (Brüker) de type Dektak 150.

### III.3.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de détermination de la structure cristallographique des matériaux. Elle permet notamment de déterminer la structure cristallographique des matériaux tels que : L'orientation préférentielle, la taille moyenne des cristallites et la micro-contrainte, le paramètre de position et les distances des liaisons, les distances inter-réticulaires et les paramètres de maille, la densité de dislocation et la distorsion.

#### III.3.2.1. Principe

Le principe consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié, et à enregistrer l'intensité de ces rayons détectée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  du faisceau (Figure III.10).



**Figure III.10** : Schéma de principe de diffraction des rayons X [5].

La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés, lorsque la relation de Bragg est vérifiée [6, 7] :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n'\lambda \quad (\text{III.3})$$

Où :

$d_{hkl}$  : Distance inter-réticulaire du pic de diffraction X.

$\theta$  : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié (deg).

$n'$  : Ordre de la réfraction.

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau incident (Å).

Dès lors, pour obtenir les valeurs des différentes distances inter-réticulaires, il suffit de déterminer les valeurs de  $\theta$ , pour lesquelles le matériau diffracte. Les expériences de diffractions des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffractions et chaque pic correspond à une famille de plan réticulaire d'indice  $(hkl)$ . L'identification de la phase et de ses paramètres de maille se fait par la comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux (Fiches JCPDS). Cette comparaison donne des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée.

### III.3.2.2. Détermination des propriétés structurales

A partir des spectres de diffraction, on peut calculer plusieurs paramètres tels que: La taille moyenne des cristallites et la micro-contrainte, le paramètre de position et les distances

des liaisons, les distances inter-réticulaires et les paramètres de maille, la densité de dislocation et la distorsion.

### a) Taille moyenne des cristallites et micro-contrainte

Plusieurs méthodes ont été proposées pour la détermination de la taille moyenne des cristallites ( $D$ ) de nos échantillons préparés en tenant compte ou non des effets de contraintes. Parmi les méthodes les plus utilisées, nous citerons : La méthode de Scherrer, Williamson-Hall, Halder Wagner et Warren-Averbach. Dans notre étude nous avons utilisé la méthode de Williamson-Hall.

#### Méthode de Williamson-Hall

L'hypothèse de base de cette méthode est que les profils de raies de diffraction X sont ajustés par une fonction de Lorentz qui permet d'appliquer la propriété d'additivité des largeurs des pics. Cette méthode permet d'avoir une estimation conjointe de la taille moyenne des cristallites et de micro-contrainte. Dans cette méthode, Williamson et Hall ont proposé la formule suivante [8] :

$$\beta \cos\theta = \frac{0,9 \times \lambda}{D} + 4 \varepsilon \sin\theta \quad (\text{III.4})$$

Où :

$\beta$  : Largeur à mi-hauteur du pic diffracté (rad).

$\varepsilon$  : Micro-contrainte.

Pour extraire simultanément la valeur de la taille des cristallites ( $D$ ) et de micro-contrainte ( $\varepsilon$ ), il faut donc tracer l'évolution de  $\beta \times \cos\theta$  en fonction de  $4 \times \sin\theta$  pour tous les pics de diffraction du spectre.

L'extrapolation à l'aide d'une droite du diagramme de Williamson et Hall permet d'obtenir d'une part l'ordonnée à l'origine, correspondant à l'inverse de la taille moyenne des cristallites,  $1/D_{\text{will}}$  (Å), et d'autre part la pente qui est proportionnelle aux taux de micro-contrainte ( $\varepsilon$ ). La pente de la droite peut être positive dans le cas d'une contrainte extensive ou négative pour une contrainte compressive.



### b) Paramètre de position et distances des liaisons

Le paramètre de position ( $\sigma$ ) caractérisant la position de l'atome Se<sup>VI</sup> par rapport aux atomes Cu<sup>I</sup> et In<sup>III</sup> et les distances des liaisons Cu-Se ( $I_{I-VI}$ ) et In-Se ( $I_{III-VI}$ ) ont été calculés à l'aide des relations suivantes [9] :

$$\sigma = 0,5 - 0,25 \sqrt{0,5 \times \left(\frac{c^2}{a^2}\right) - 1} \quad (\text{III.5})$$

$$I_{I-VI} = 0,125 \times a \sqrt{64 \times \sigma^2 + 4 + \left(\frac{c^2}{a^2}\right)} \quad (\text{III.6})$$

$$I_{III-VI} = 0,125 \times a \sqrt{64 \times (0,5 - \sigma)^2 + 4 + \left(\frac{c^2}{a^2}\right)} \quad (\text{III.7})$$

### c) Distances inter-réticulaires et paramètres de maille

A partir de logiciel X'pert High Score, nous avons obtenu les valeurs de distances inter-réticulaires ( $d_{hkl}$ ) et la largeur à mi-hauteur ( $\beta$ ) des pics de diffraction X.

Le calcul des paramètres de maille d'une structure tétragonale du CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>  $a$  et  $c$  se fait par la relation suivante [10]:

$$d_{hkl} = \frac{a \cdot c}{\sqrt{c^2(h^2+k^2)+a^2l^2}} \quad (\text{III.8})$$

La valeur moyenne des paramètres de maille ( $a$  et  $c$ ) a été déterminée en utilisant la méthode des moindres carrés.

### c) Densité de dislocation et distorsion tétragonale

La densité de dislocation ( $\Delta$ ) est un paramètre qui présente directement l'imperfection du réseau cristallin, et qui correspond à la longueur de ligne de dislocation par unité de volume du cristal. Elle est définie par la formule suivante [11] :

$$\Delta = 1/D^2 \quad (\text{III.9})$$

La distorsion désigne la déformation de la maille cristalline. La distorsion tétragonale ( $\delta$ ) caractéristique du composé CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> a été évaluée dans les conditions normales de température et de pression par la relation suivante [12] :

$$\delta = c/2a \quad (\text{III.10})$$

Où :

$a, c$  : Paramètres de maille (Å).

### III.3.2.3. Appareillage

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre philips (Figure III.11). Le balayage a été fait pas à pas, entre 20 et 90°. Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés avec une anticathode de cuivre (Courant  $I = 40 \text{ mA}$ ) et tension d'accélération ( $V = 40 \text{ KV}$ ), en utilisant la radiation  $K\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ .



Figure III.11 : Diffractomètre philips.

### III.3.3. Spectroscopie de photoélectrons par rayons X

La spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS : X-ray photoelectron spectroscopy) est une technique d'analyse de surface qui permet de déterminer la composition chimique du matériau étudié. Cette technique donne également des informations sur la nature des liaisons. Elle nous a ainsi permis de suivre les modifications chimiques de surface induites par l'irradiation.

#### III.3.3.1. Principe

La spectroscopie de photoélectrons par des rayons X est une méthode de caractérisation qui consiste à analyser en énergie cinétique les électrons émis par un échantillon, sous l'effet de l'irradiation par un faisceau mono-énergétique de photons X. Si  $E_l$  est l'énergie de liaison caractérisant un électron d'un niveau électronique donné, cette énergie de liaison est directement accessible par la simple relation de conservation de l'énergie :

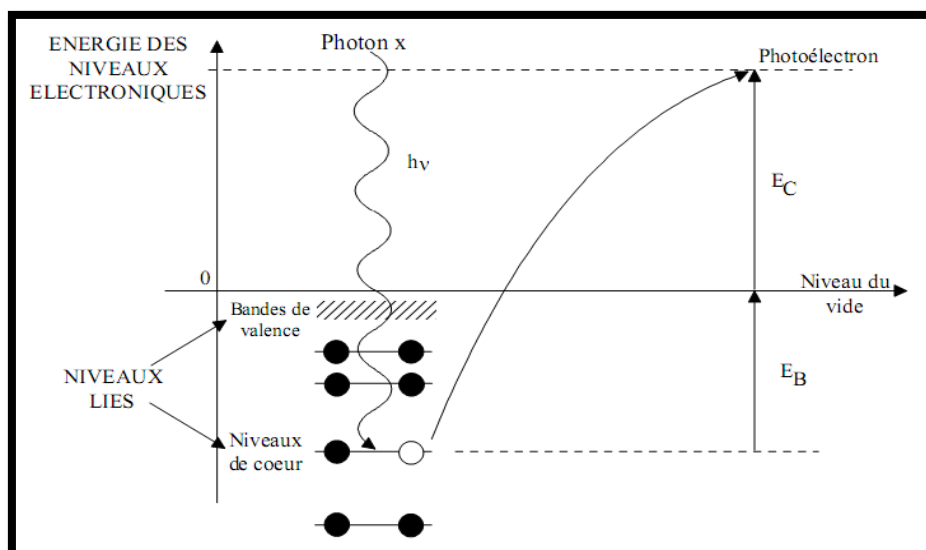
$$E_1 = h\nu - E_{cin} \quad (\text{III.11})$$

Où :

$h\nu$  : Energie excitatrice fixée

$E_{cin}$  : Energie cinétique mesurée (eV).

Le principe de cette émission de photoélectrons est schématisé dans la figure III.12.



**Figure III.12** : Principe de la spectroscopie de photoélectrons [13].

Tout électron des couches électroniques de cœur ou de valence dont l'énergie de liaison est inférieure à  $h\nu$  peut être extrait, ce qui permet d'accéder au diagramme des énergies électroniques. Le spectre des énergies de liaison des électrons de cœur est spécifique d'un atome, ce qui conduit à son identification et à son dosage dans un composé donné.

Le déplacement chimique des niveaux de cœur (de l'ordre de l'électronvolt) d'un atome dépend de son environnement chimique, ce qui renseigne sur son « état chimique » dans le matériau analysé. Par ailleurs libre parcours moyen des électrons dans la matière étant faible, la profondeur analysée peut varier de quelques dixièmes à quelques nanomètres [13].

### III.3.3.2. Appareillage

Les analyses XPS ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre XPS ESCALAB 250250 de Thermo Electron Corporation équipé d'une source de rayons X non monochromatique d'aluminium ( $Al K\alpha = 1486,6 \text{ eV}$ ) (Figure III.13).



Figure III.13 : Spectromètre XPS ESCALAB 250 de Thermo Electron Corporation.

### III.3.4. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une méthode à haute résolution qui est utilisée pour visualiser l'image d'une surface d'un échantillon à l'échelle micrométrique ou nanométrique. Elle peut aussi nous informer sur la taille des grains.

#### III.3.4.1. Principe

Le microscope électronique à balayage utilise un faisceau d'électrons très fin qui balaye comme une sonde point par point la surface de l'échantillon. L'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon provoque une ionisation des atomes les plus externes. Les électrons émis par la cible ayant une énergie faible inférieure à 50 eV, sont détectés par un détecteur couplé à une console vidéo dont le balayage est synchronisé avec le balayage du faisceau incident. L'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité de l'écran de télévision donnant des images en noir et blanc [14].

#### III.3.4.2. Appareillage

Les analyses morphologiques de nos échantillons ont été réalisées à l'aide de microscope électronique à balayage de type Jeol JSM-6400 (Figure III.14), dont leur accélération allant jusqu'à 40 KV et leurs agrandissement allant jusqu'à 300000 X.

Le microscope électronique utilisé est couplé avec un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie EDS permet l'analyse qualitative (Identification des éléments chimiques) et quantitative (Calcul de concentration) de nos échantillons.



**Figure III.14 :** Microscope électronique à balayage de type Jeol JSM-6400.

### III.3.5. Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM : Atomic force microscope) est l'une des techniques de caractérisation des surfaces qui peut être appliquée aux matériaux conducteurs et non conducteurs. L'intérêt principal de cette technique est de pouvoir obtenir une image de la topographie de surface avec une résolution très importante (Quelques angströms dans les meilleures conditions) ainsi qu'une valeur de la rugosité moyenne.

#### III.3.5.1. Principe

Le principe de la microscopie à force atomique repose sur l'interaction d'une pointe très fine et flexible (Atome du bout de la pointe) avec les atomes constituant l'échantillon. Cette technique s'appuie sur la détection des forces inter-atomiques de type Vander Waals qui s'exercent entre la pointe et l'échantillon, en particulier lorsque l'atome du bout de la pointe et l'atome de l'échantillon sont en face. Le balayage de l'échantillon par la pointe permet d'enregistrer l'amplitude de la déflexion de la pointe en fonction de la position X et Y, et d'obtenir une image des forces d'interactions entre la pointe et les atomes de surface [15].

### III.3.5.2. Appareillage

Le profil de surface de nos échantillons a été analysé par microscopie à force atomique (AFM) de marque Nanosurf easyScan 2 (Figure III.15) équipé d'un scanner haute résolution  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  avec une plage verticale de  $2\ \mu\text{m}$ .



**Figure III.15 :** Microscopie à force atomique (AFM) de marque Nanosurf easyScan 2.

### III.3.6. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS : Energy Dispersive Spectroscopy) est une technique de caractérisation chimique de la matière non destructive basée sur l'interaction rayonnement-matière. Elle permet de déterminer la composition chimique d'un échantillon en le bombardant avec un flux d'électron, et en analysant les rayons X émis.

Un échantillon est soumis à un flux d'électrons ou de photons de quelques kilovolts. Cette onde électromagnétique interagit avec un électron de cœur des atomes cibles, le faisant passer de l'état fondamental à l'état excité. Lors de la désexcitation de l'atome, un électron des couches externes, l'énergie libérée l'est sous forme de rayons X, à une fréquence caractéristique de l'élément. Si l'électron de cœur (Couche K) est remplacé par un électron de la couche L, il y a émission d'un rayonnement X à la fréquence  $K\alpha$  de l'élément. Si c'est un électron de la couche M qui vient le remplacer, c'est une radiation  $K\beta$  qui est émise. Sur une même couche, il peut y avoir de petites variations dans l'énergie des électrons, inférieures à la

résolution de l'EDS. Ainsi le pic  $K\alpha$  est en fait composé des fréquences  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ , à l'intensité  $1/3 (2K\alpha_1 + K\alpha_2)$ .

La transition la plus probable pour un électron est de la couche L vers la couche K, qui sont adjacentes (Figure III.16). Ainsi la raie  $K\alpha$  est toujours la plus intense. De plus, la raie  $K\beta$  est toujours de plus haute énergie que la raie  $K\alpha$ , puisque l'écart énergétique entre les couches est plus grand [2].

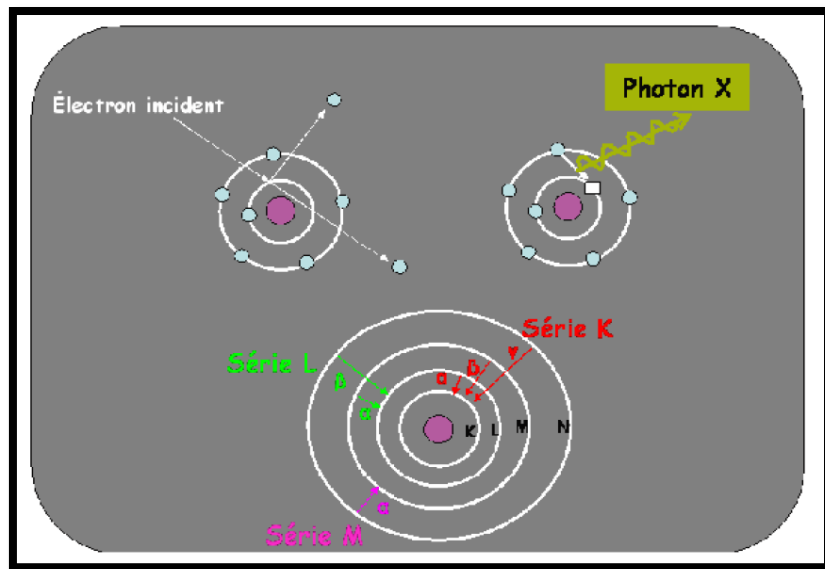


Figure III.16 : Principe de la technique EDS [2].

### III.3.7. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible est une technique de caractérisation permet de mesurer la transmittance optique, le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ), l'énergie gap ( $E_g$ ), le coefficient d'extinction ( $k$ ) et l'indice de réfraction ( $n$ ).

#### III.3.7.1. Principe

La spectroscopie UV-visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine spectral de l'UV-visible et proche infrarouge (200-2000 nm). Le spectrophotomètre consiste à une source constituée de deux lampes qui permettent d'avoir un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Vis :

- ✚ Lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (Ultraviolet).

- ✚ Lampe au tungstène qui permet de sélectionner des ondes de 400 à 2000 nm (Visible).
- ✚ Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement puis le faisceau traverse l'échantillon et ou la référence, puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à celle de l'émission. Le principe du spectrophotomètre est schématisé dans la figure III.17.

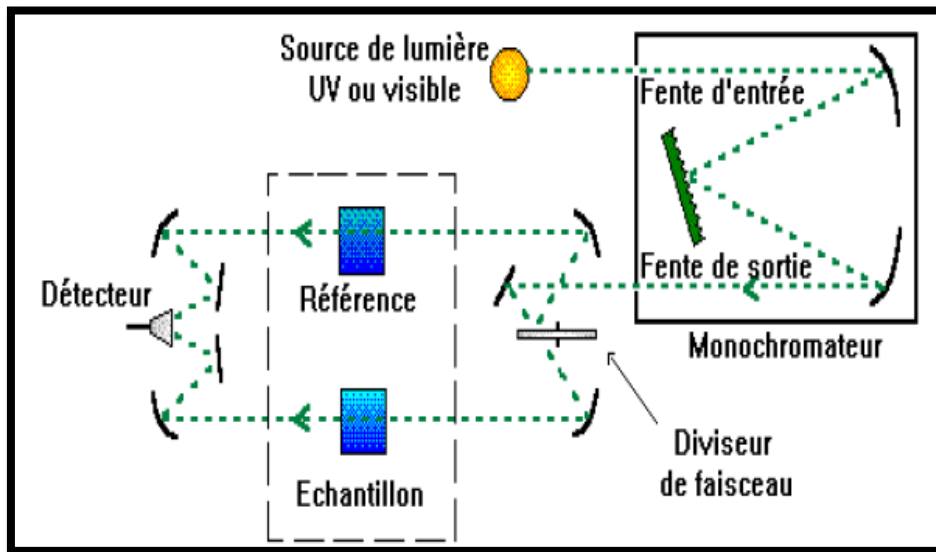


Figure III.17 : Schéma de principe du spectrophotomètre [16].

Nous avons enregistré des courbes représentant la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm) dans le domaine UV-visible.

### III.3.7.2. Détermination des propriétés optiques

L'exploitation des courbes de transmission nous permet de déterminer certaines caractéristiques optiques de la couche analysée : La transmittance optique, le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ), l'énergie gap ( $E_g$ ) et le coefficient d'extinction ( $k$ ).

#### a) Coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche, on peut calculer le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) à partir de l'équation de Pankove [17] :

$$\alpha = \frac{1}{d} [\ln(1 - R)^2 - \ln T] \quad (\text{III.12})$$



Où :

$d$  : Epaisseur de la couche (cm).

$T$  : Transmittance (%).

$R$  : Reflectance (%).

### b) Energie gap

L'énergie gap est déterminée par la formule de Tauc [11] :

$$(\alpha h\nu)^2 = A'(h\nu - E_g) \quad (\text{III.13})$$

Où :

$\alpha$  : Coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$h$  : Constante de Planck (J s).

$h\nu$  : Energie du photon (J).

$A'$  : Constante.

$E_g$  : Energie gap (eV).

L'extrapolation jusqu'à l'axe des abscisses ( $\alpha h\nu = 0$ ) de la partie linéaire de la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ , nous permet de déduire l'énergie gap ( $E_g$ ).

### c) Coefficient d'extinction

Le coefficient d'extinction dépend principalement du coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) selon la relation suivante [18] :

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (\text{III.14})$$

#### III.3.7.3. Appareillage

Les mesures expérimentales sont réalisées grâce à un spectrophotomètre UV-Vis de marque Perkin-Elmer de type Lambda 9 (UV-vis-NIR) (Figure III.18) à double faisceau, l'un pour la référence et l'autre pour l'échantillon.



**Figure III.18 :** Spectrophotomètre UV-Vis de marque Perkin-Elmer de type Lambda 9 (UV-Vis-NIR).

### III.3.8. Caractérisation électrique par effet Hall

La caractérisation électrique par effet Hall, nous permet de déterminer les propriétés électriques des échantillons tels que : La résistivité électrique, la mobilité, la concentration des porteurs de charge et le type de conduction.

#### III.3.8.1. Principe

Le principe physique de base sur lequel repose l'effet Hall est la force de Lorentz. Quand un électron se déplace, sous l'effet d'un champ électrique, dans une direction perpendiculaire à un champ magnétique ( $\vec{B}$ ) appliqué, il subit une force perpendiculaire au plan formé par sa trajectoire. Pour un semi-conducteur de type n, les porteurs de charge sont principalement des électrons qui ont une densité  $N_H$ . Prenons un semi-conducteur de forme rectangulaire, comme illustré dans la figure III.19.

Un courant  $I$  circule le long de l'axe X de droite à gauche, en la présence d'un champ magnétique  $\vec{B}$  orienté selon la direction Z. Les électrons, subissant la force de Lorentz, s'écartent de la ligne de courant, selon la direction y.

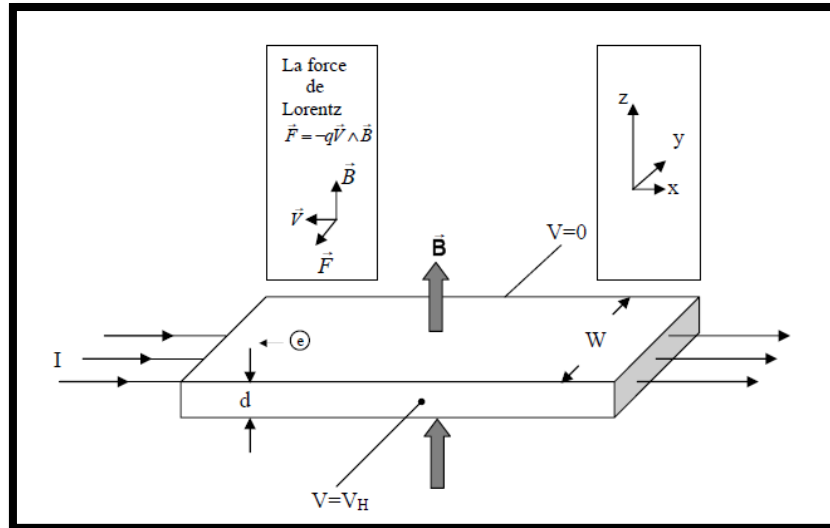


Figure III.19 : Schéma de principe de l'effet Hall [19].

Cette dérive des électrons provoque un excès de charges sur le côté de l'échantillon, induisant une chute de potentiel entre les deux côtés de l'échantillon. Cette chute de potentiel est appelée la tension de Hall ( $V_H$ ), et son amplitude est donnée par la relation suivante [10] :

$$V_H = \frac{IB}{q N_H d} \text{ et } R_H = \frac{1}{q N_H} \quad (\text{III.15})$$

Avec :

$q$  : Charge d'électron (C).

$N_H$  : Concentration des porteurs de charges ( $\text{cm}^{-3}$ ).

$d$  : Epaisseur de la couche (cm).

$R_H$  : Coefficient de Hall ( $\text{cm}^3 \text{ C}^{-1}$ ).

Ce système est basé sur la méthode de van der Pauw qui permet de déterminer  $\rho'$  et  $V_H$  sur un échantillon à la périphérie duquel quatre contacts métalliques (Laque d'argent) ont été disposés. En faisant passer un courant entre deux contacts et en mesurant la tension entre les deux autres contacts.

En mesurant  $V_H$  et en connaissant les valeurs de  $I$  et  $B$ , on peut ainsi déterminer  $N_H$ . Ensuite, connaissant la résistivité  $\rho'$  ( $\Omega \text{ cm}$ ), on peut déduire la mobilité des porteurs de charges  $\mu_H$  ( $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) à l'aide de la relation suivante [20] :

$$\rho' = \frac{1}{q \mu_H N_H} \quad (\text{III.16})$$

### III.3.8.2. Appareillage

Pour les mesures des propriétés électriques par effet Hall, Nous avons utilisé un appareil de marque Ecopia de type HMS-3000 (Figure III.20).



**Figure III.20 :** Dispositif des mesures électriques par effet Hall.

## III.4. Conclusion

Ce chapitre présente les conditions expérimentales d'élaborations des poudres et des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  préparées par deux voies : Voie mécanique (La mécano-synthèse) et voie physique (L'évaporation thermique) respectivement avec une description de leurs dispositifs expérimentaux. Les différentes techniques de caractérisations utilisées avec leurs principes de fonctionnement et leurs appareillages ont été décrites.

### III.5. Références bibliographiques

- [1] J. S. Benjamin, Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, *Metall. Trans.*, 1 (1970) 2943-2951.
- [2] K. Ammar, Contribution à l'étude des composés FeSe<sub>2</sub>, Mémoire de Magister, Université 20 Août 1955-Skikda, (2009).
- [3] L. S. 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 Badji Mokhtar, (2012).
- [4] H. Sefardjella, Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain, Thèse de doctorat, Université 20 août 1955- Skikda, (2015).
- [5] K. Laurent, Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques ( $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO) synthétisés par voie électrochimique, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, (2008).
- [6] P. Zhang, P. S. Kim, T. K. Sham, Nanostructured CdS prepared on porous silicon substrate: Structure, electronic, and optical properties, *J. Appl. Phys.*, 91 (9) (2002) 6038-6043.
- [7] N. Gupta, A. Verma, S. C. Kashyap, D. C. Dube, Dielectric behavior of spin-deposited nanocrystalline nickel zinc ferrite thin films processed by citrate-route, *Solid State Commun.*, 134 (2005) 689-694.
- [8] G. K. Williamson, W. H. Hall, X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metall.*, 1 (1) (1953) 22-31.
- [9] I. V. Bodnar, Study of single crystals of the CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> ternary compound, *Semicond.*, 42, (2008) 1030-1033.
- [10] G. Kaur, A. Mitra, K. L. Yadav, Influence of oxygen pressure on the growth and physical properties of pulsed laser deposited Cu<sub>2</sub>O thin films, *J Mater Sci: Mater Electron*, 26 (2015) 9689-9699.
- [11] J. Tauc, A. Menth, States in the gap, *J. Non-Cryst. Solids*, 8-10 (1972) 569-585.
- [12] N. E. H. Segmane, D. Abdelkader, A. Amara, A. Drici, F. Chaffar Akkari, N. Khemiri, M. Bououdina, M. Kanzari, J. C. Bernède, Structural characterization and optical constants of CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> vacuum and air annealed thin films, *Opt. Mater.*, 75 (2018) 686-694.
- [13] A. Moustaghfir, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse de Doctorat, Université BLAISE PASCAL, (2004).
- [14] H. Rahal, Elaboration électrolytique des semi-conducteurs à base de cuivre et zinc pour des applications photovoltaïques, Thèse de Doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, (2018).

- [15] S. Boudinar, Electrodeposition du système manganèse-bismuth : cinétique de dépôt, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2015).
- [16] A. Taabouche, Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique, Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine, (2015).
- [17] J. I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors (Prentice-Hall, New Jersey, 1971).
- [18] M. S. Shakeri, Fabrication, microstructure, and optical properties of nanocrystalline transparent LAST glass ceramics containing CeO<sub>2</sub>, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 21 (4) (2014) 401-407.
- [19] A. Mosbah, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc, Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine, (2009).
- [20] A. J. Bard, R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, Wiley, New York, (1980).

## *Chapitre IV*

*Effet du processus de recuit sur les propriétés structurales, morphologiques, compositionnelles, optiques et électriques des couches minces  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$*

## **IV.1. Introduction**

Dans ce quatrième chapitre, nous allons exposer et interpréter les résultats expérimentaux concernant l'élaboration et la caractérisation de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> en poudre et en couches minces. Nous discutons l'effet de recuit sur les propriétés structurales, morphologiques, compositionnelles, optiques et électriques des couches minces de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>.

## **IV.2. Etude des propriétés de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> en poudre**

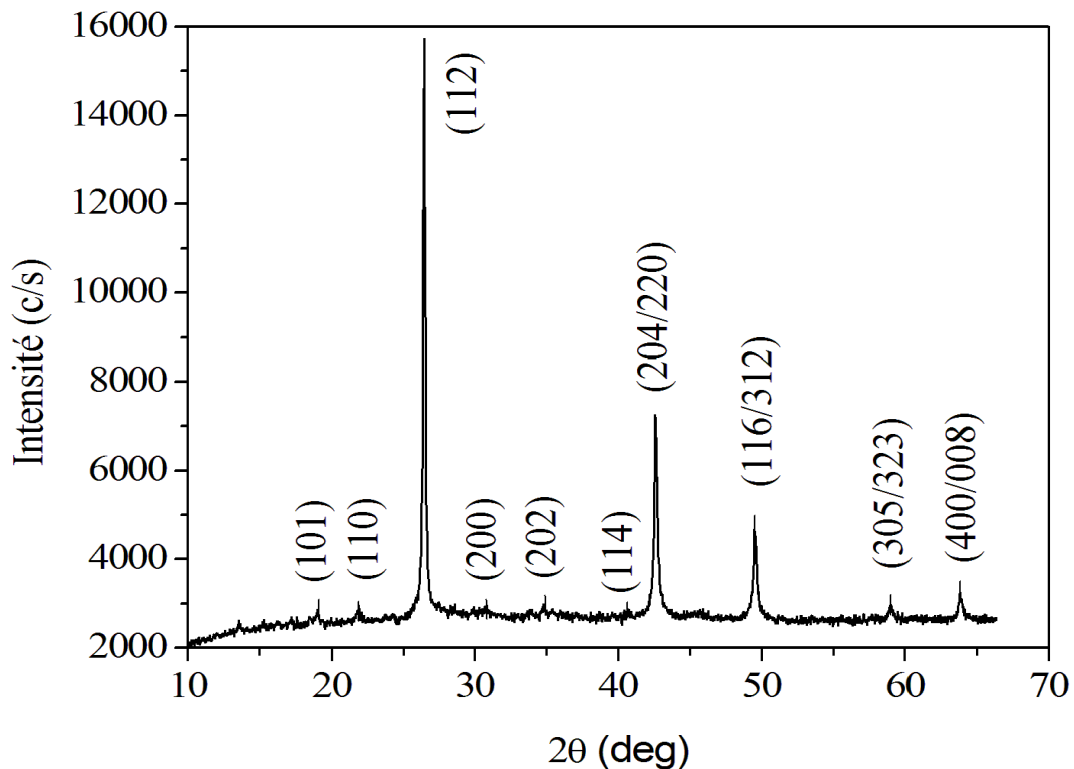
Dans le but d'étudier les propriétés structurales et compositionnelles de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> en poudre, nous avons effectué des analyses par diffraction des rayons X et spectroscopie de photoélectrons par rayons X.

### **IV.2.1. Analyse par diffraction des rayons X**

#### **IV.2.1.1. Orientation préférentielle**

Le spectre de diffraction des rayons X de la poudre broyée CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> est montré dans la figure IV.1. Ce spectre indique que le mélange de poudres broyées est de nature polycristalline avec une orientation préférée le long du plan (112). On peut remarquer que le diagramme de diffraction fait intervenir les pics de réflexion caractéristiques d'une structure de chalcopyrite imparfaite. En effet, les plans détectés (110), (202) et (114) situés à  $2\theta = 21,88^\circ$ ,  $34,98^\circ$  et  $40,58^\circ$  peuvent être associés à une phase CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> du groupe spatial  $\bar{1}42m$  [1], ce qui est en accord avec le fichier JCPDS Card No, 40-1487. La présence de ces plans est parfois possible lorsque CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> est équivalent au composé CuInSe<sub>2</sub> avec un excès d'indium. Ce type de structure est attribué à la différence d'arrangement atomique du sous-réseau de cations dans la structure cristalline du composé parent CuInSe<sub>2</sub>.





**Figure IV.1** : Spectre de diffraction des rayons X de la poudre broyée CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>.

#### IV.2.1.2. Paramètres de maille

Les valeurs obtenus des paramètres de maille unitaire ( $a = 5,83 \text{ \AA}$  et  $c = 11,71 \text{ \AA}$ ) sont légèrement supérieures à celles rapportées dans la littérature [2]. Il est admis que la génération progressive des défauts dans les structures ioniques est responsable de l'expansion du réseau.

#### IV.2.1.3. Paramètre de distorsion tétragonale et de position de l'atome

La maille élémentaire s'est avérée être déformée par rapport à sa structure standard et avec les paramètres  $a$  et  $c$  déterminés ci-dessus. Le paramètre de distorsion tétragonale obtenu ( $\delta$ ) est de 1,004. Cette valeur est très proche de la valeur théorique 1,0275.

Le paramètre de position caractérisant la position de l'atome VI (Se) par rapport aux atomes I (Cu) et III (In) et les longueurs de la liaison entre les cations Cu et In et l'anion Se ont été calculés à l'aide des relations (III.5, III.6, III.7).

Le paramètre de position calculé caractérisant la position de l'atome VI (Se) par rapport aux atomes I (Cu) et III (In) est de 0,248 Å. Les valeurs des longueurs de la liaison sont respectivement de 2,521 Å et 2,534 Å, ce qui est en accord avec les résultats rapportés ailleurs [3, 4].

#### **IV.2.1.4. Taille des cristallites et la micro-contrainte**

La taille des cristallites ( $D$ ) et la micro-contrainte ( $\varepsilon$ ) ont été estimées à partir du tracé de Williamson-Hall [5].

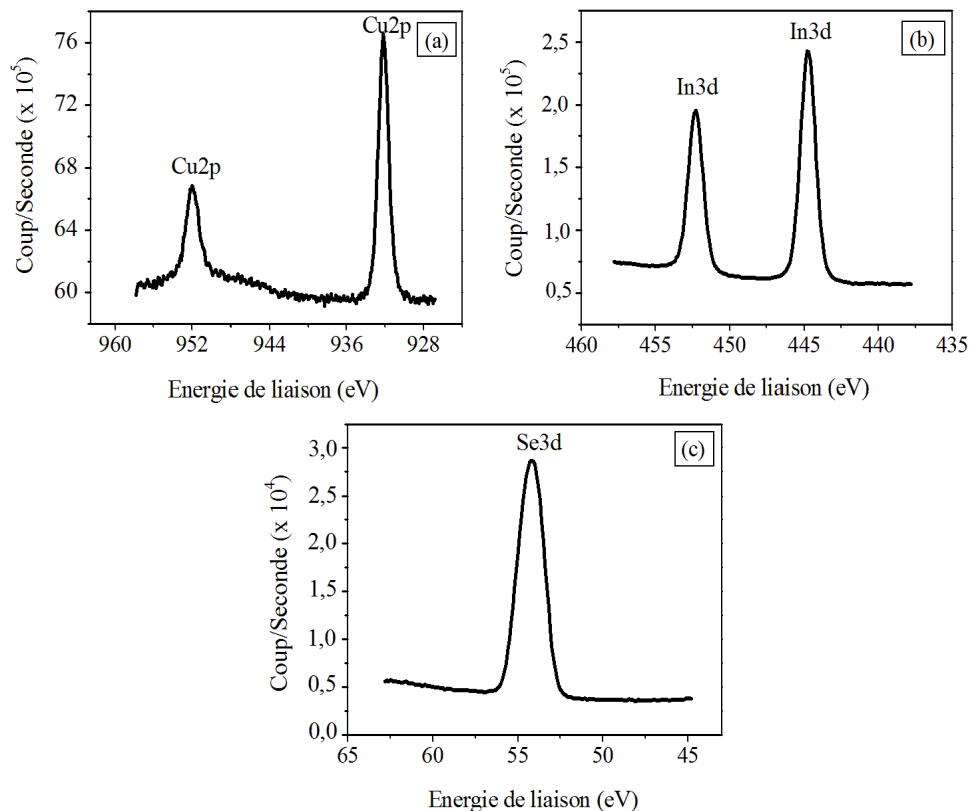
À partir de cette méthode qui est appliquée par l'auteur H. Sehli [6], nous pouvons estimer la taille moyenne des cristallites ( $D = 60$  nm) à partir de l'intersection de la courbe de Williamson-Hall avec l'axe des  $y$  et  $\varepsilon = 13,6 \times 10^{-4}$  à partir de la pente de la courbe. La pente positive indique la présence d'une contrainte de traction dans le mélange de poudre broyée.

#### **IV.2.1.5. Densité de dislocation**

La densité de dislocation ( $\Delta$ ) a été calculée à l'aide de la relation (III.9). La valeur élevée de densité de dislocation ( $\Delta = 2,78 \times 10^{14}$  lines.m<sup>-2</sup>) est attribuée aux défauts générés lors du broyage à billes.

### **IV.2.2. Analyse par spectroscopie de photoélectrons par rayons X**

Les états de valence des éléments ont été examinés par des analyses XPS et sont illustrés dans la figure IV.2. Le spectre au niveau du noyau Cu2p (Figure IV.2 (a)) indique la présence de deux pics intenses. Le premier pic situé à 932,16 eV correspond à l'énergie de liaison de Cu2p<sub>3/2</sub> tandis que le second pic autour de 952,2 eV est attribué à Cu2p<sub>1/2</sub>. Les deux pics ont été émis à partir des états de l'élément Cu dans le CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>. D'après la figure IV.2 (a), les pics situés à 444,76 et 452,30 eV sont respectivement attribués à l'énergie de liaison de In3d<sub>5/2</sub> et In3d<sub>3/2</sub>. Un profil de profondeur montre un pic d'énergie de liaison centré autour de 53,95 eV qui correspond bien à l'état électronique Se3d<sub>5/2</sub> (Figure IV.2 (c)). Ces valeurs de pics sont en accord avec les résultats rapportés dans la littérature [7-10]. De plus, les valeurs obtenues des énergies de liaison du Cu, In et Se sont légèrement décalées par rapport à celles de la norme [11]. Ceci est dû au changement d'état chimique lors de la formation du composé à lacunes ordonnées CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> [12].



**Figure IV.2 :** Profils de profondeur XPS des spectres (a) Cu2p, (b) In3d et (c) Se3d au niveau du cœur autour de la poudre broyée  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

### IV.3. Etude de l'effet de recuit sur les propriétés de $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ en couches minces

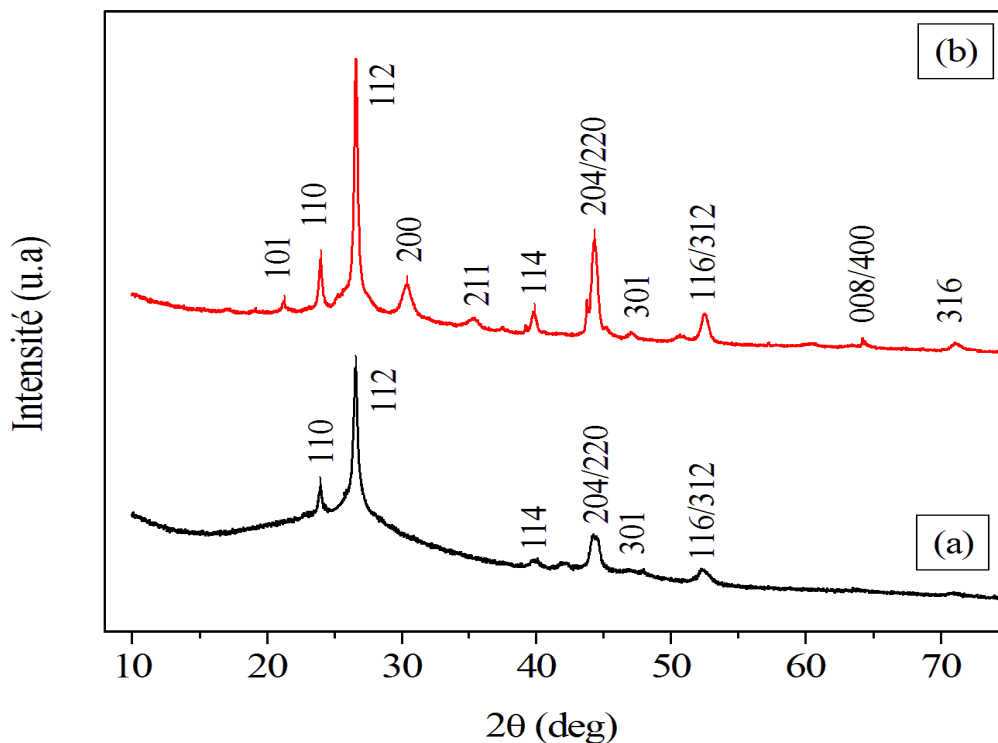
#### IV.3.1. Mesure de l'épaisseur

Le profilomètre présenté dans le chapitre III est utilisé pour mesurer l'épaisseur de la couche mince de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . La valeur de l'épaisseur mesurée des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  préparées sans et avec recuit était respectivement de 0,98 et 1,19  $\mu\text{m}$ .

#### IV.3.2. Analyse par diffraction des rayons X

La figure IV.3 représente les spectres DRX des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  préparées sans et avec recuit. A partir de ces spectres, nous avons observé deux plans (110) et (114) qui sont caractéristiques de la phase OVC  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . Le spectre DRX du film recuit sous vide à 400 °C montre que le recuit modifie la cristallinité du film par rapport au film sans recuit. Cela indique que la bonne cristallinité des films minces  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  est améliorée avec le

processus de recuit élevé. Un film mince recuit de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> avec une meilleure cristallinité nécessite une composition presque stœchiométrique qui est confirmée ci-dessous par l'analyse EDS. Les paramètres de maille calculés pour les couches minces de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> préparée sans et avec recuit sont respectivement ( $a = 5,57 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,84 \text{ \AA}$ ) et ( $a = 5,76 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,66 \text{ \AA}$ ), qui sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature et proches de la structure CuInSe<sub>2</sub> ( $a = 5,78 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,62 \text{ \AA}$ ) pour former une bonne interface [13]. La taille des cristallites estimée par la relation Hall-Williamson pour les films préparés sans et avec recuit était respectivement de 60 et 69 nm.



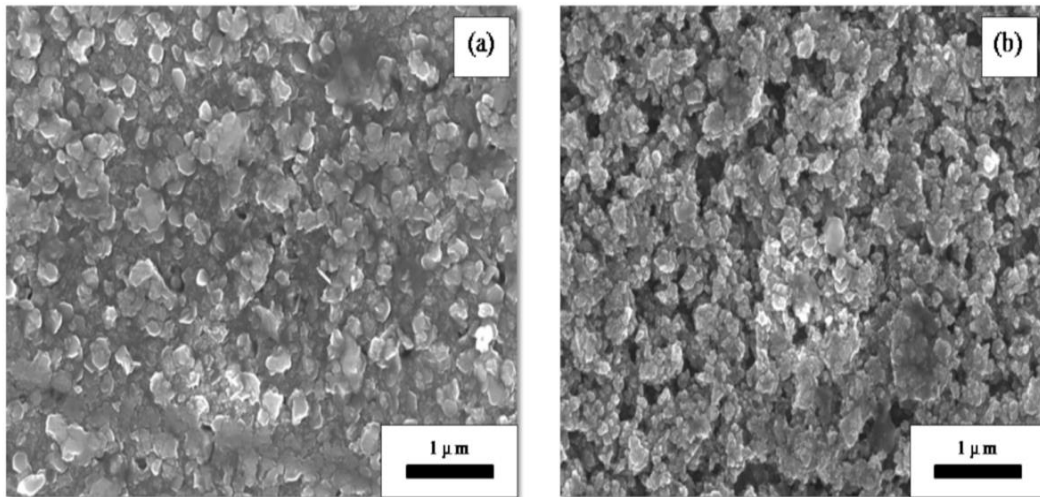
**Figure IV.3 :** Spectres DRX des couches minces de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> préparées (a) sans et (b) avec recuit.

### IV.3.3. Analyse par microscopie électronique à balayage

Les images MEB de couches mince de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> préparée sans et avec recuit sont illustrées respectivement dans la figure IV.4 (a) et la figure IV.4 (b). Les morphologies de surface des deux couches présentent une surface relativement compacte et dense. Pour la

couche de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  préparée sans recuit (Figure IV.4 (a)), les grains ne sont pas uniformes et ont une taille moyenne de 0,1  $\mu\text{m}$  à 0,9  $\mu\text{m}$ .

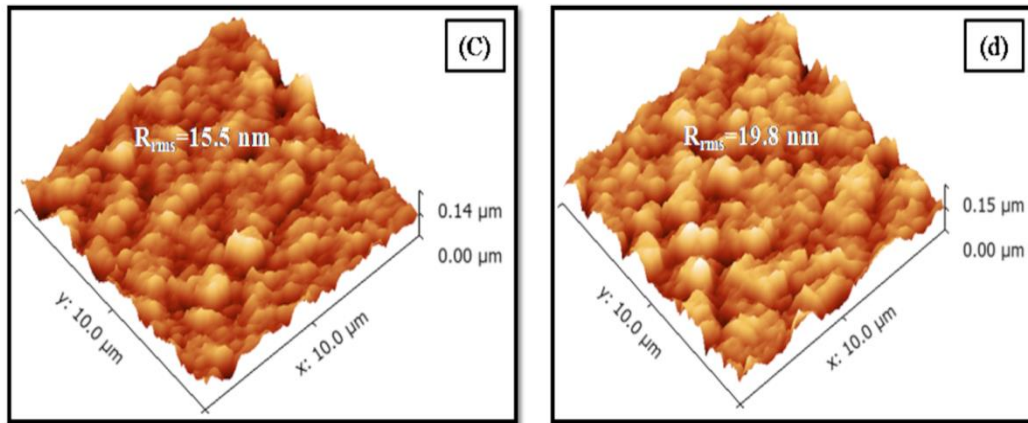
Le recuit de la couche mince de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  (Figure IV.4 (b)) induit la cristallisation des films avec des cristallites plus grosses de quelques pores et trous. Une observation similaire a été trouvée dans les images AFM.



**Figure IV.4 :** Images MEB des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  préparées : (a) sans et (b) avec recuit.

#### IV.3.4. Analyse par microscopie à force atomique

Les figures IV.5 (c) et (d) montrent les images de surface AFM et la rugosité des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  préparées sans et avec recuit, respectivement. De la vue de la surface, on peut voir que la taille des grains le long de la surface de l'échantillon augmente pour le film recuit. Ceci est en accord avec le résultat des images MEB. Les images AFM tridimensionnelles (3D) ont montré que tous les échantillons étaient constitués des particules elliptiques bien définies à l'échelle nanométrique. Les valeurs de la rugosité quadratique moyenne (RMS) calculées à partir du nombre de balayages effectués à différentes zones du film ont été trouvées dans la plage [15,5-19,8] nm. On peut remarquer une cristallinité accrue après le recuit. Le film recuit présente une surface rugueuse en raison de la grande taille des grains. Ceci est favorable aux applications de cellules solaires photovoltaïques car la surface rugueuse emprisonnera plus de lumière.



**Figure IV.5 :** Images AFM des couches minces de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> préparées : (c) sans et (d) avec recuit.

#### IV.3.5. Analyse par EDS

La composition chimique du film recuit de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> a montré une stœchiométrie presque parfaite par rapport à celle du film de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> préparé sans recuit (Voir le tableau IV. I). A partir des résultats ci-dessus obtenus par DRX, MEB et EDS, il apparaît que le film recuit a une propriété de cristallisation améliorée.

**Tableau IV.1 :** Résultats des données EDS des couches minces de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> préparées sans et avec recuit.

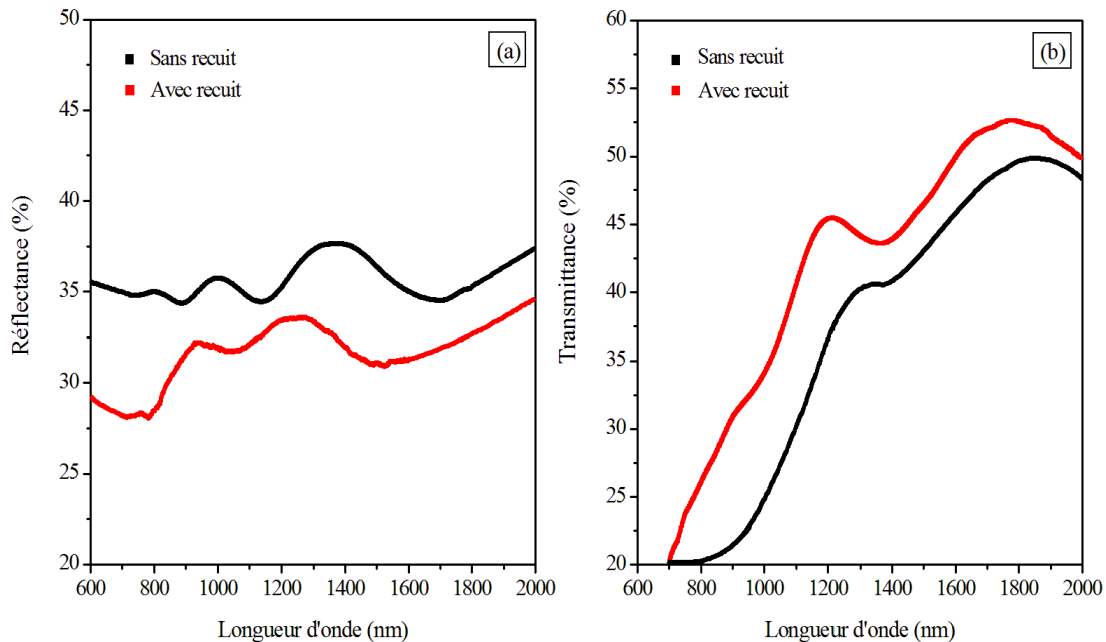
Echantillon	Teneur (%)				
	Cu	In	Se	In/Cu	Se/Cu
Sans recuit	11,95	34,42	53,63	2,88	4,48
Avec recuit	11,16	33,39	55,45	2,99	4,96

#### IV.3.6. Analyse par spectroscopie UV-visible

##### IV.3.6.1. Transmittance et réflectance optique

Les spectres de transmission optique et de réflectance des films de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> préparées sans et avec recuit dans une gamme de longueur d'onde de [600-2000] nm à une température

ambiante sont illustrés respectivement dans la figure IV.6 (a) et la figure IV.6 (b). A partir de la figure IV.6 (a), on observe que la valeur de réflexion moyenne est d'environ 35% pour la couche de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> préparée sans recuit et que cette valeur diminue remarquablement après le recuit. La faible réflectance des films recuits en fait des matériaux prometteurs pour des applications photovoltaïques en tant qu'absorbeurs. À une région d'absorption inférieure [800-1800] nm, le spectre de transmission (Figure IV.6 (b)) présente des franges bien définies dues à des interférences optiques en raison de la bonne qualité de la surface et de l'homogénéité du film. La transmittance de la couche recuite de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> a augmenté jusqu'à 50% à une longueur d'onde supérieure à 1200 nm.



**Figure IV.6 :** Spectres de réflectance (a) et de transmittance (b) des films minces de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> préparés sans et avec recuit.

#### IV.3.6.2. Coefficient d'absorption et gap optique

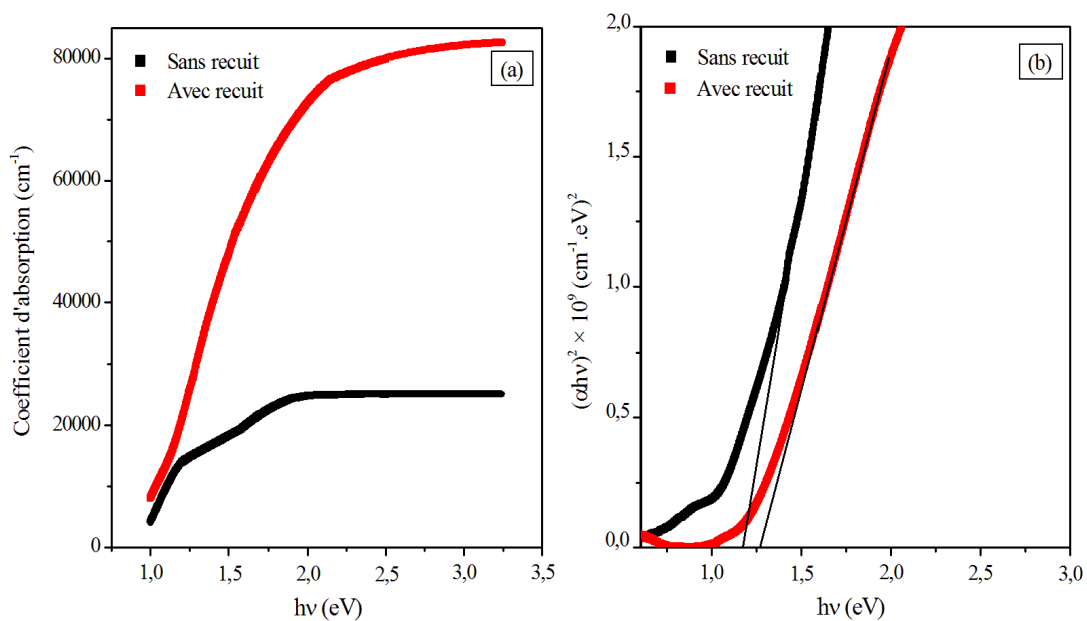
Le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) de l'OVC CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> a été calculé à partir de la transmission optique ( $T$ ) et de la réflectance ( $R$ ), en utilisant la relation (III.12). La figure IV.7 (a) montre la variation du coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) en fonction de l'énergie du photon ( $h\nu$ ) pour des couches minces de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> préparées sans et avec recuit. D'après cette figure, une augmentation des valeurs d'absorption a été observée du côté des hautes énergies et peut être

associée à une transition de bande à bande. Par rapport à la couche de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> préparée sans recuit, la couche de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> recuite présente un coefficient d'absorption supérieur à  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ .

Pour déterminer le gap optique, nous avons tracé la courbe de variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$ . La valeur du gap optique a été déterminée en extrapolant la partie linéaire de la courbe obtenue (Figure IV.7 (b)), jusqu'à l'axe des abscisses ( $\alpha h\nu = 0$ ). Pour la couche de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> préparée sans recuit, le gap optique était de 1,17 eV. Néanmoins, le gap optique de la couche recuite de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> est de 1,27 eV, ce qui est en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature [12-14].

Le gap optique de la couche de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> a été augmenté après le recuit, ceci est dû aux changements structuraux, morphologiques et de cristallinité dans la couche, qui se produisent pendant le processus de recuit.

Les résultats optiques obtenus de la couche de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> sont adéquates pour l'application de cellules solaires photovoltaïques.

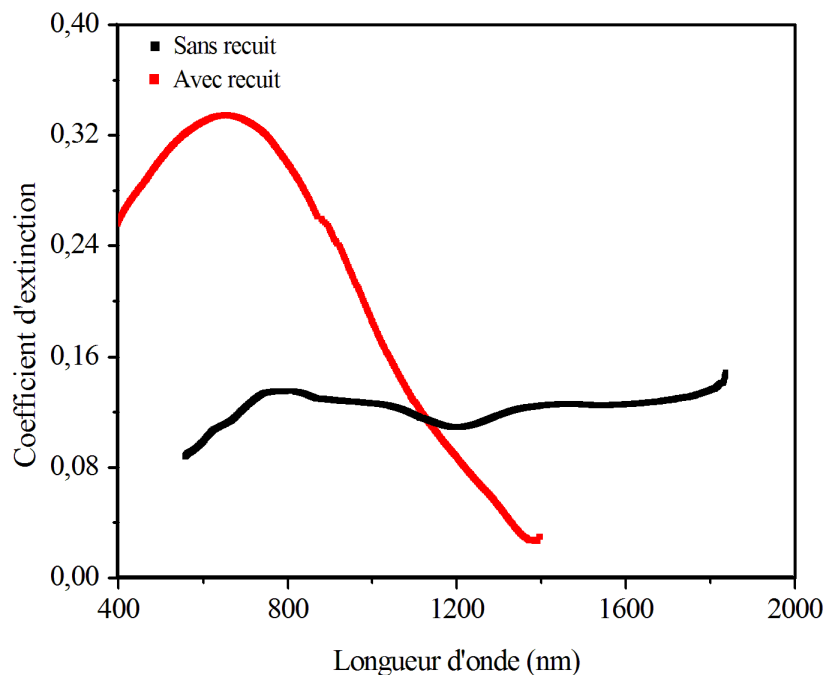


**Figure IV.7 :** Spectres : (a) coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) et (b) variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon incident ( $h\nu$ ) des couches minces de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> préparées sans et avec recuit.



### IV.3.6.3. Coefficient d'extinction

La propriété optique la plus importante est le coefficient d'extinction  $k$  considéré comme propriété intrinsèque fondamentale du matériau. La figure IV.8 illustre la dépendance du coefficient d'extinction  $k$  sur la longueur d'onde ( $\lambda$ ) pour des films minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  préparées sans et avec recuit. La variation de  $k$  est presque similaire au coefficient d'absorption correspondant ( $\alpha$ ) car le coefficient d'extinction dépend principalement de  $\alpha$  selon la relation (III.14). Il est évident de remarquer que le paramètre  $k$  augmente lorsque la longueur d'onde augmente jusqu'à 800 nm et diminue pour la région à des grandes longueurs d'onde où une forte absorption électronique se produit entre la bande de valence et la bande de conduction. Les valeurs du coefficient d'extinction  $k$  du film mince recuit de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  sont plus élevées en raison du changement de la structure cristalline et de la stœchiométrie du film.



**Figure IV.8 :** Coefficient d'extinction  $k$  des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  préparées sans et avec recuit.

### IV.3.7. Propriétés électriques

Pour étudier l'effet de recuit sur les propriétés électriques des films  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , nous avons réalisées des mesures par effet Hall à température ambiante. Les résultats de ces mesures sont regroupés dans le tableau IV.2. D'après ce tableau, on peut voir que les films

minces de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> préparées sans et avec recuit présentent une conductivité de type n. La mobilité et la concentration des porteurs de charges ont augmenté après le recuit tandis que la résistivité a diminué. Ce phénomène est dû à l'augmentation de la taille des grains qui entraîne une diminution des joints de grains. Les résultats électriques des couches minces recuites de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> sont en bon accord avec les résultats rapportés dans la littérature [15].

**Tableau IV.2 :** Résultats des mesures électriques par effet Hall des couches minces de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> préparées sans et avec recuit.

Echantillon CuIn <sub>3</sub> Se <sub>5</sub>	Type de Conductivité	Résistivité électrique ( $\Omega$ cm)	Mobilité ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )	Concentration des porteurs de charges ( $\text{cm}^{-3}$ )
Sans recuit	n	$2,11 \times 10^4$	2,19	$1,35 \times 10^{14}$
Avec recuit	n	$1,27 \times 10^3$	4,31	$1,14 \times 10^{15}$

#### IV.4. Conclusion

Des couches minces de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> ont été déposées avec succès sur des substrats en verre par la méthode d'évaporation thermique à partir des poudres broyées. Les résultats obtenus montrent que le processus de recuit a un effet important sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des films de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>. Les analyses DRX ont montré que les deux films sont de nature poly-cristalline et ont une structure de défauts ordonnée et que la cristallisation des films augmente après le recuit. Les images MEB des couches de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> montrent une morphologie compacte et dense avec l'augmentation de taille de grain pour le film recuit. Les images AFM ont indiqué que le film recuit présente une surface rugueuse avec une grande taille de grain. Comparés au film préparé sans recuit, le film recuit CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> a montré une bonne stœchiométrie, un coefficient d'absorption élevé ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) et il a été trouvé que le gap optique était de 1,27 eV. Les analyses optiques ont révélé que les valeurs du coefficient d'extinction  $k$  du film recuit sont plus élevées par rapport à celles du film sans recuit, en raison de la modification de la structure cristalline et de la stœchiométrie du film. La mesure de l'effet Hall a indiquée que les films minces de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> préparées sans et avec recuit ont une conductivité de type n. La mobilité et la concentration des porteurs de charges ont augmenté après le recuit tandis que la résistivité a diminué.

D'après les résultats obtenus, on peut conclure que les propriétés obtenues des couches minces de CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> conviennent aux applications de cellules solaires photovoltaïques.

## IV.5. Références bibliographiques

- [1] T. Maeda, W. Gong, T. Wada, Crystallographic and optical properties and band structures of  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , and  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  phases in Cu-poor  $\text{Cu}_2\text{Se}$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$  pseudo-binary system, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 55 (2016) 04ES15-1-04ES15-10.
- [2] L. Djellal, A. Bouguelia, M. Trari, Structural, optical and photoelectrochemical properties of  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , *Semicond. Sci., Tech.*, 23 (2008) 045019-1-045019-7.
- [3] R. Philip, B. Pradeep, Nonideal anion displacement, band gap variation, and valence band splitting in Cu–In–Se compounds, *Thin Solid Films*, 472 (1) (2005) 136-143.
- [4] C. H. Chang, S. H. Wei, J. W. Johnson, S. B. Zhang, N. Leyarovska, G. Bunker, T. J. Anderson, Local structure of  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ : X-ray absorption fine structure study and first-principles calculations, *Phys. Rev. B*, 68 (2003) 054108-1-054108-9.
- [5] G. K. Williamson, W. H. Hall, X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metall.*, 1 (1) (1953) 22-31.
- [6] H. Sehli, M. Benabdeslem, N. Benslim, L. Bechiri, H. Ayed, A. Djekoun, M. Boujnah, X. Portier, S. Ammar, H. Lecoq, S. Novack, S. Decorse, Formation and Study of the Nanostructured  $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$  Synthesized by Mechanical Alloying Processing, *JOM*, 66 (6) (2014) 985-991.
- [7] N. E. H. Segmane, D. Abdelkader, A. Amara, A. Drici, F. Chaffar Akkari, N. Khemiri, M. Bououdina, M. Kanzari, J. C. Bernède, Structural characterization and optical constants of  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  vacuum and air annealed thin films, *Opt. Mater.*, 75 (2018) 686-694.
- [8] A. Ivanauskas, R. Ivanauskas, I. Ancutiene, The deposition of  $\text{CuInSe}_2$  layer on glass substrate by silar method, *CHALCOGENIDE LETT*, 13 (8) (2016) 373-380.
- [9] E. Aydin, N. D. Sankir, H. Unver, E. Uluer, Effect of thickness on the film properties of spray deposited copper indium sulfide thin films by ultrasonic impact nozzle, *Int. J. Renew. Energy*, 2 (3) (2012) 491-496.
- [10] K. Bindu, C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba,  $\text{CuInSe}_2$  thin film preparation through a new selenisation process using chemical bath deposited selenium, *Sol. Energy Mater Sol. Cells*, 79 (1) (2003) 67-79.
- [11] B. V. Crist, Handbook of the Elements and Native Oxides (XPS International, Inc., California, (1999) p. 1.

- [12] 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, Growth of nanocrystalline CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> (OVC) thin films by ion exchange reactions at room temperature and their characterization as photo-absorbing layers, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2009) 8158-8163.
- [13] S. H. Kwon, B. T. Ahn, S. K. Kim, K. H. Yoon, J. Song, Growth of CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> layer on CuInSe<sub>2</sub> films and its effect on the photovoltaic properties of In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/CuInSe<sub>2</sub> solar cells, *Thin Solid Films*, 323 (1998) 265-269.
- [14] P. Malar, S. Kasiviswanathan, Characterization of stepwise flash evaporated CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> films, *Sol. Energy Mater Sol. Cells*, 85 (4) (2005) 521-533.
- [15] Ariswan, G. El haj Moussa, M. Abdelali, F. Guastavino, C. Llinares, Structural, optical and electrical properties of the ordered vacancy compound CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> thin films fabricated by flash evaporation, *Solid State Commun*, 124 (2002) 391-396.

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

Dans ce travail de thèse nous nous sommes intéressés à l'élaboration des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  par la méthode d'évaporation thermique à partir des poudres broyées. Les couches minces obtenus ont été caractérisés par DRX, microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS), microscopie à force atomique (AFM), spectroscopie ultraviolet-visible (UV/Vis) et mesures électriques à effet Hall. L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'effet du recuit sur les propriétés physico-chimiques des couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

Les résultats obtenus montrent que le processus de recuit sous vide a un effet remarquable sur les propriétés structurales, morphologiques, compositionnelles, optiques et électriques des films de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . Les analyses DRX ont montré que les deux couches minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  préparées sans et avec recuit sont de nature poly-cristalline et ont une structure de défauts ordonnée et que la cristallisation des films augmente après le recuit. Les images MEB des couches de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  montrent une morphologie compacte et dense avec l'augmentation de taille de grain pour le film recuit. Les images AFM ont indiqué que le film recuit présente une surface rugueuse avec une grande taille de grain. Comparativement au film non recuit, le film  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  recuit a montré une bonne stoechiométrie, un coefficient d'absorption élevé ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) et il a été trouvé que le gap optique était de 1,27 eV. Les analyses optiques ont révélé que les valeurs du coefficient d'extinction  $k$  de films recuit sont plus élevées par rapport à celles de film non recuit, en raison de la modification de la structure cristalline et la stoechiométrie du film. La mesure de l'effet Hall a indiqué que les films minces de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  sans et avec recuit ont une conductivité de type n. La mobilité et la concentration des porteurs de charges ont augmenté après le recuit tandis que la résistivité a diminué.

En vue des résultats obtenus, nous avons montré qu'il est possible d'élaborer des couches minces  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  qui vérifient les caractéristiques exigées pour des applications en cellules solaires photovoltaïques.

Comme perspective à ce travail, nous envisageons d'utiliser ces couches élaborées de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  dans la réalisation des cellules solaires photovoltaïques.