

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

Université Chadli Ben Djedid El Tarf
Faculté des sciences et de la technologie
Département de physique

MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Physique

FILIERE : Science de la Matière

Spécialité : Physique de Matériaux

Thème

**Elaboration d'un matériau absorbeur à base de
cuivre**

Présenté par :

Nasri Manel

Dirigé par :

Dr : Mehdaoui. Soumaya

Jury de soutenance :

Dr. Adjmi Samah	Président	Garde	Université Chadli BENDJEDID- EL Tarf
Dr. Mehdaoui Soumaya	Rapporteur	Garde	Université Chadli BENDJEDID- EL Tarf
Dr .Boutarfa Hayet	Examineur	Garde	Université Chadli BENDJEDID- EL Tarf

Promotion : juin 2019

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :
Mes chers parents,
qui ont tout sacrifié pour moi.
Mes sœurs,
Karima, Racha, Chaima
Pour leurs encouragements
et leurs soutiens.
Mon encadreur
Dr. Soumaya Mehdaoui.
A tous nos familles,
Mes amis :
Abir , Soumaya, Nour Elhouda et Imen.
A tous mes collègues de la promotion de master.

Manel

Remerciements

Tout d'abord je tiens à remercier Dieu le tout puissant, de m'avoir permis d'arriver à ce niveau d'études, et aussi pour m'avoir donné beaucoup de patience et de courage.

Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire de surfaces et Interfaces (LESIMS) du département de physique de l'université Badji Mokhtar – Annaba .

Mes premiers remerciements vont à Madame **Mehdaoui Soumaya** Docteur à Université Chadli Ben Djedid ,ElTaref, qui fait l'honneur d'encadrer ce mémoire. Je lui suis également reconnaissante pour sa disponibilité et sa qualité humaine qui m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions.*

Je remercie vivement le Docteur **Adjmi Samah** , qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Mes remerciements à docteur **Boutarfa Hayat** pour l'intérêt qui m'a fait l'honneur d'examiner mon jury de mémoire.

Je tiens également à remercier aussi monsieur **Noureddine Benslim** Professeur à l'université d'Annaba ce qui nous avons accepté dans Laboratoire.

Je tiens mes remerciements à toutes les personnes du département de physiques.

TABLE DES MATIERES

<i>Introduction générale</i>	<i>I</i>
------------------------------------	----------

Chapitre I: Les bases théoriques

<i>I.1. C'est quoi une cellule solaire ?</i>	<i>1</i>
<i>I.2. Effet photovoltaïque</i>	<i>2</i>
<i>I.3. Cellules solaires à base de l'alliage de cuivre, d'indium, de gallium et de sélénium (Cu(In,Ga)Se₂)</i>	<i>4</i>
<i>I.4. Présentation de diséléniure de cuivre d'indium et du gallium</i>	<i>8</i>
<i>Références du chapitre I</i>	

Chapitre II : Synthèse et Caractérisation des Echantillons

<i>II.1. Préparation des poudres de CuIn_{0,5}Ga_{0,5}Se₂</i>	<i>15</i>
<i>II.2. Dépôt des couches minces de CuIn_{0,5}Ga_{0,5}Se₂</i>	<i>17</i>
<i>II.1.1. Principe de la méthode</i>	<i>17</i>
<i>II.1.2. Bâti d'évaporation</i>	<i>18</i>
<i>II.1.3. Conditions de dépôt</i>	<i>20</i>
<i>II.3. Caractérisation structurale et morphologique</i>	<i>21</i>
<i>II.3.1. Diffraction des rayons X</i>	<i>21</i>
1. <i>Principe de la méthode</i>	<i>21</i>
2. <i>Description de dispositif</i>	<i>23</i>
3. <i>Traitements des diagrammes de diffraction</i>	<i>24</i>
4. <i>affinement des diagrammes par le programme MAUD</i>	<i>26</i>
<i>II.3.2. Microscope électronique à balayage</i>	<i>27</i>
<i>II.3.3. Caractérisation optique</i>	<i>30</i>
<i>Références du chapitre II</i>	<i>33</i>

Chapitre III : Résultats et Discussions

<i>III.1 Etude microstructurale des poudres de $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$.....</i>	<i>34</i>
<i>III.2. Affinement des diffractogrammes par le programme MAUD.....</i>	<i>36</i>
<i>III.3. Propriétés microstructurales de couches minces de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$</i>	<i>42</i>
<i>III.3.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....</i>	<i>42</i>
<i>III.3.2. Morphologie de couches minces de $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$.....</i>	<i>44</i>
<i>III.4. Propriétés optiques.....</i>	<i>45</i>
<i>III .4.1. Coefficient d'absorption</i>	<i>47</i>
<i>III.4.2 Largeur de la bande interdite(E_g)</i>	<i>49</i>
 <u>Conclusion générale</u>	

Figure	Titre	Page
<i>Chapitre I</i>		
I-1	<i>Cellule solaire monocristalline à base de silicium.....</i>	2
I-2	<i>Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....</i>	3
I-3	<i>(a) Image MET et (b) Schéma d'une coupe transversale d'une hétérojonction CIGS /CdS.....</i>	6
I-4	<i>Structure cristallographiques du CuInSe2. (a) Sphalérite ; (b) Chalcopyrite. Sphères noires = cuivre, sphères rouges = indium, sphères vertes = sélénium.....</i>	10
I-5	<i>Evolution des valeurs de paramètres de maille a et c, et du rapport c/a en fonction du rapport Ga/(In+Ga) pour la solution solide Cu(In1-xGax)Se2 ...</i>	11
I-7	<i>Diagramme représentant l'évolution de la largeur de bande interdite Eg (en eV) et du paramètre de maille a (en Å) des composés ternaires CuInSe2, CuGaSe2, CuInS2 et Cu GaS2.....</i>	13
<i>Chapitre II</i>		
II-1	<i>Broyeur planétaire de type « Pulvérisette 7 »</i>	16
II-2	<i>Principe d'évaporation thermique sous vide.</i>	19
II-3	<i>Photographie du bâti d'évaporation.</i>	19
II-4	<i>Schéma de la diffraction des rayons X.</i>	22
II-5	<i>Diffractomètre Philips X'pert.</i>	23
II-6	<i>Schéma du Microscopie Electronique à Balayage</i>	29
II-7	<i>Photographie du Microscopie Electronique à Balayage</i>	30
II-8	<i>Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau</i>	31

<i>Chapitre 3</i>		
III-1	<i>Diffractogramme des poudres de $CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se_2$ broyées Pendant 30 mn, et 2 heures.....</i>	34
III-2	<i>Diffractogramme d'une poudre de $CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se_2$ broyée pendant 30 min..</i>	37
III-3	<i>Affinement par MAUD du diagramme de diffraction de la poudre de $CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se_2$ broyée pendant 30 min avec le modèle (a) isotrope, (b) anisotrope.....</i>	38
III-4	<i>Affinement du spectre de diffraction de la poudre de $CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se_2$ broyée pendant 30 min par l'introduction de la phase InSe avec le modèle (a) isotrope, (b) anisotrope.....</i>	39
III-5	<i>Affinement du spectre de diffraction de la poudre de $CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se_2$ broyée pendant 30 min par l'introduction de deux phases InSe et $CuInSe_2$ avec le modèle isotrope.....</i>	40
III-6	<i>Evolution des paramètres cristallin en fonction du temps de broyage.....</i>	41
III-7	<i>Evolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage.....</i>	41
III-8	<i>Diffractogramme des dépôts de $CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se_2$ déposés sur le verre.....</i>	43
III-9	<i>Couche de $CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se_2$ déposée sur le verre chauffé jusqu'à 300°C par l'évaporation thermique.....</i>	44
III-10	<i>Couche de $CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se_2$ déposée sur le silicium chauffé jusqu'à 300°C par l'évaporation thermique.....</i>	45
III-11	<i>Courbe de transmission optique de couche mince de $CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se_2$.....</i>	46
III-12	<i>Vvariation de $(ah\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ de dépôt de $CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se_2$.....</i>	49

Tableau	Titre	Page
<i>Chapitre 1</i>		
I-1	<i>Rendements des cellules photovoltaïques à base de silicium.....</i>	2
I-2	<i>Propriétés physiques d'éléments métalliques constituant le composé CuInGaSe.....</i>	9
<i>Chapitre 3</i>		
III-1	<i>Propriétés des raies de diffraction observées sur les diffractogrammes de CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ et celle listées dans les fiches JCPDS.....</i>	35
III-2	<i>Paramètres cristallins des poudres de CuIn_{0,5}Ga_{0,5}Se₂ broyées durant 2 heures.....</i>	36
III-3	<i>Propriétés microstructurales des poudres de CuIn_{0,5}Ga_{0,5}Se₂ broyées durant 2 heures.....</i>	36
III-4	<i>Paramètres structuraux, microstructuraux et constantes de l'affinement du diffractogramme de la poudre de CuIn_{0,5}Ga_{0,5}Se₂ broyée pendant 30 min.....</i>	40
III-5	<i>Paramètres Cristallins des couches de CuIn_{0,5}Ga_{0,5}Se₂ déposées sur le verre chauffé à 300°C.....</i>	43
III-6	<i>Paramètres cristallins des couches de CuIn_{0,5}Ga_{0,5}Se₂ déposées sur le verre chauffé à 300°C.....</i>	44
III-7	<i>Composition d'une couche de CuInSe₂ déposées sur le verre et le silicium portés à 300°C.....</i>	45
III-8	<i>Constantes optiques des couches de CuIn_{0,5}Ga_{0,5}Se₂ élaborées.....</i>	48



INTRODUCTION

Introduction générale

L'énergie photovoltaïque, basée sur la conversion du rayonnement électromagnétique solaire en électricité, représente l'une des ressources énergétiques renouvelables à part entière. Si on se penche sur les diverses avancées technologiques effectuées ces dernières années, on voit apparaître dans la littérature des quantités de matériaux différents ainsi que plusieurs assemblages possibles pour créer un générateur photovoltaïque fiable.

Les cellules solaires en couches minces qui utilisent le diséléniure de Cuivre, d'Indium et de Gallium (CIGS) représentent l'approche la plus prometteuse au plan de réduction des coûts de production. L'avantage de ce matériau est son élaboration facile d'une part et son performance rendement d'autre part. Cette filière à basse de matériaux CIGS a déjà prouvé son efficacité en termes de rendement (19 %).

Le but de ce travail est élaboration des matériaux semi-conducteurs de type chalcopyrite, en couches mince, ces films ont été déposées par la méthode de l'évaporation thermique. Ensuite on a caractérisé nos échantillons par la diffraction des rayons X, l'analyse de surface par le microscope électronique à balayage (MEB) et finalement la caractérisation optique étudiée par la transmission UV-Visible-IR.

Dans le premier chapitre de ce travail, nous rappelons des notions générales sur l'énergie photovoltaïque, et nous avons résumé une étude bibliographique sur les propriétés structurales, optiques, et électriques de diséléniure de cuivre indium Galium. Le deuxième chapitre présente les différentes techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation utilisées. Enfin, les résultats obtenus et des discussions sont développés au troisième chapitre.

CHAPITRE I

BASES THEORIQUES

Les bases théoriques d'une cellule solaire en couches minces à base de diséléniure de cuivre d'indium et du gallium (CuInGaSe₂) à savoir le rôle et les caractéristiques des différentes couches constituant la cellule ainsi que les propriétés physiques du matériau CuInGaSe₂ (CIGS) sont le contexte de ce chapitre.

I.1. C'est quoi une cellule solaire ?

Une cellule solaire est un composant électronique produit de l'électricité en exposant à la lumière (photons) grâce à l'effet photovoltaïque qui est à l'origine du phénomène. La tension obtenue est en fonction de la lumière incidente. La cellule solaire ou photovoltaïque délivre une tension continue [1]. Les cellules sont souvent réunies dans des modules solaires photovoltaïques ou panneaux solaires, en fonction de la puissance recherchée.

La Puissance d'un module ou d'un système photovoltaïque est mesurée en Watts crête (Wc) ou kiloWatts crête (kWc). Elle caractérise la puissance d'un système photovoltaïque dans les conditions d'ensoleillement optimales : irradiation de référence (1kW/m²) et à température de 25 C°. Cependant, le rapport entre la puissance maximale (P_m) délivrée par la cellule et la puissance du rayonnement solaire qui arrive sur la cellule définit le rendement énergétique (η) d'une cellule solaire. Ce rendement est exprimé par la relation suivante [2]:

$$\eta = \frac{P_m}{E.S} \quad (I-1)$$

Avec :

η : rendement énergétique

E : éclairement (W/m²)

S : surface active de la cellule (m²)

P_m : puissance maximale mesurée dans les conditions de référence (STC : Standard Test Condition)

La plupart des cellules solaires disponibles sur le marché mondial, sont à base de silicium, soit du type mono (*figure 1.1*), poly cristallin ou amorphe. Les rendements de

différentes filières photovoltaïques à base de silicium à l'échelle industrielle et en laboratoire sont rapportés dans le *tableau I.1*.

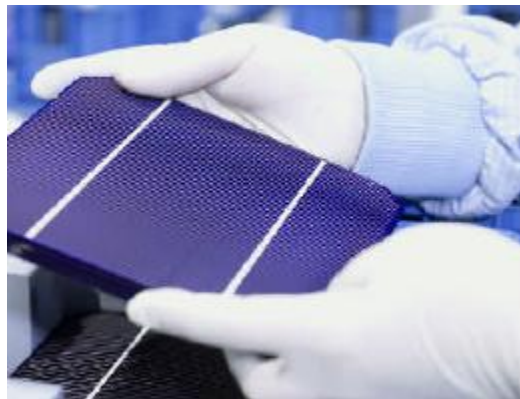


Figure I.1 : Cellule solaire monocristalline à base de silicium

Tableau (I.1) : Rendements des cellules photovoltaïques à base de silicium [3-8]

Type de cellule	Rendement en industrie	Rendement en Laboratoire
<i>monocristallines</i>	12-16%	23%
<i>poly cristallines</i>	11-13%	18%
<i>amorphe</i>	8-10%	13%

I.2.Effet photovoltaïque

La photovoltaïque c'est la conversion directe de la lumière solaire en électricité dans un semi-conducteur. Le mot « phot » vient du grec qui veut dire lumière et « voltaïque » vient du nom d'un physicien Italien Alessandro Volta qui a beaucoup de contribué à la découverte de l'électricité et d'après son nom on aussi nommé l'unité de tension électrique le volt [9]. En 1839, Antoine-César Becquerel constate les effets électriques que produisent les rayons solaires dans une pile [3].

En général, une cellule photovoltaïque est une plaquette de silicium (semi-conducteur) dopée dans sa partie supérieure au bore (coté P) et dans sa partie inférieure au phosphore (coté N). Au voisinage de cette jonction P-N, un champ électrique maintient la séparation des charges électriques. Lorsqu'un photon vient frapper la cellule, il arrache des électrons par effet photoélectrique et crée un pair électron - trou. L'électron a suffisamment d'énergie pour franchir la jonction et il est collecté du côté N. Un courant électrique est créé. Le principe de fonctionnement d'une cellule Photovoltaïque est schématisé sur la *figure I.2*.

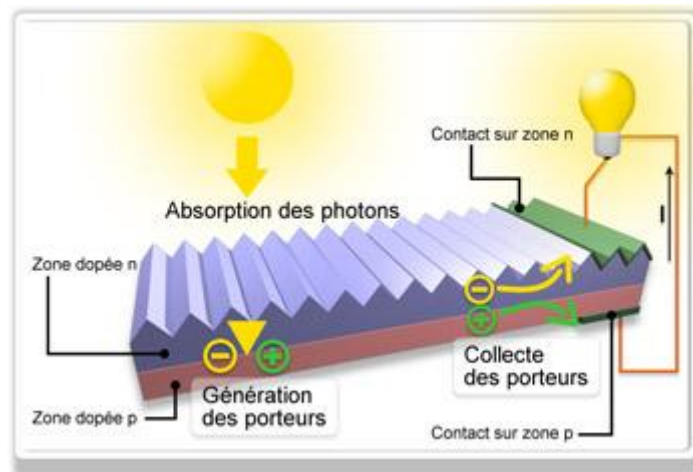


Figure I.2 : Principe de fonctionnement d'une cellule Photovoltaïque.

La technologie de cellules photovoltaïques est principalement basée sur le choix du matériau absorbant. Ce dernier résulte de l'optimisation des facteurs suivants [10, 11]:

- ↪ Aptitude du matériau à être en grandes surfaces économiquement.
- ↪ Optimisation de l'absorption des photons.
- ↪ Possibilité de construire une structure collectrice efficace.
- ↪ Un matériau non toxique.

- ↳ Collection des porteurs de charge. Elle dépend directement de la longueur de diffusion à laquelle sont liées les recombinaisons. Il est dû à cet égard souhaitable d'avoir un matériau faiblement dopé, cependant le nombre de porteurs étant lié au dopage. Il faudra adopter un compromis.

En effet chaque semi-conducteur est capable d'exhiber un effet photovoltaïque. Cependant, seulement certains matériaux qui ont un gap proche à $1.5eV$ (*gap optimal*) permettent de fabriquer des dispositifs photovoltaïques avec un bon rendement.

I.3. Cellules solaires à base de l'alliage de cuivre, d'indium, de gallium et de sélénium (Cu(In,Ga)Se₂)

Une cellule photovoltaïque en couches minces à base de composé Cu(In,Ga)Se₂ noté (CIGS), comme le montre la *figure (I.3)*, se compose de [2]:

- ↳ **Un substrat** : le plus utilisé est une couche de verre sodé, ainsi que des substrats flexibles (type Upolex) ou métalliques sont utilisés, d'épaisseur allant de 1 à 3 mm.
- ↳ **Un contact ohmique inférieur** : constitué d'une fine couche de molybdène (Mo) d'environ 0.2-1 μm .
- ↳ **Une couche absorbante** : souvent est un semi-conducteur de type p et d'une épaisseur de 1 à 2 μm . Il doit présenter un grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible, une bande interdite directe d'une largeur de l'ordre de 1.1-1.7 eV, et une conductivité de l'ordre de $1-10^{-2} (\Omega.\text{cm})^{-1}$.

↳ **Une couche tampon :** si une jonction semi-conducteur absorbant/oxyde transparent conducteur est réalisée, une jonction photovoltaïque peut exister mais son rendement sera limité par l'inadaptation des bandes interdites et les courants de fuites dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains. De ce fait, il est préférable d'introduire une fine couche (10-50 nm), dite couche tampon (ou fenêtre optique), entre ces deux composés pour optimiser les performances de la cellule. Cette fenêtre doit être caractérisée par :

1. un gap d'une valeur comprise entre 2.4 et 3.2 eV permettant une transition souple entre la bande interdite de la couche absorbante et celle de la couche d'oxyde transparent conducteur.
2. une conductivité de type n de l'ordre de $10^{-3}(\Omega\text{cm})^{-1}$ plus faible que celle de la couche absorbante pour former la jonction avec la couche absorbante.
3. une morphologie très homogène afin d'éviter tout effet de court-circuit au niveau des joints de grains.

Ces propriétés sont proches de celles de Sulfure de Cadmium (CdS) mais celui-ci présente l'inconvénient de la présence de Cadmium qui est un élément polluant de l'environnement.

Une couche d'oxyde transparent conducteur (OTC): constituée d'un matériau transparent et conducteur avec une conductivité supérieur de $10^3 (\Omega\text{cm})^{-1}$. De telles propriétés sont obtenues en utilisant des couches minces de SnO_2 , In_2O , ITO et de ZnO. Leur transparence est liée à la valeur de leur bande interdite tandis que leurs propriétés électriques dépendent de la composition des couches.

↳ *Un contact ohmique supérieur (grille métallique)* : généralement c'est une couche d'environ 50 nm de Ni suivi d'une couche d'Al d'environ 2 à 3 µm et parfois une couche antireflet (MgF_2) est ajoutée.

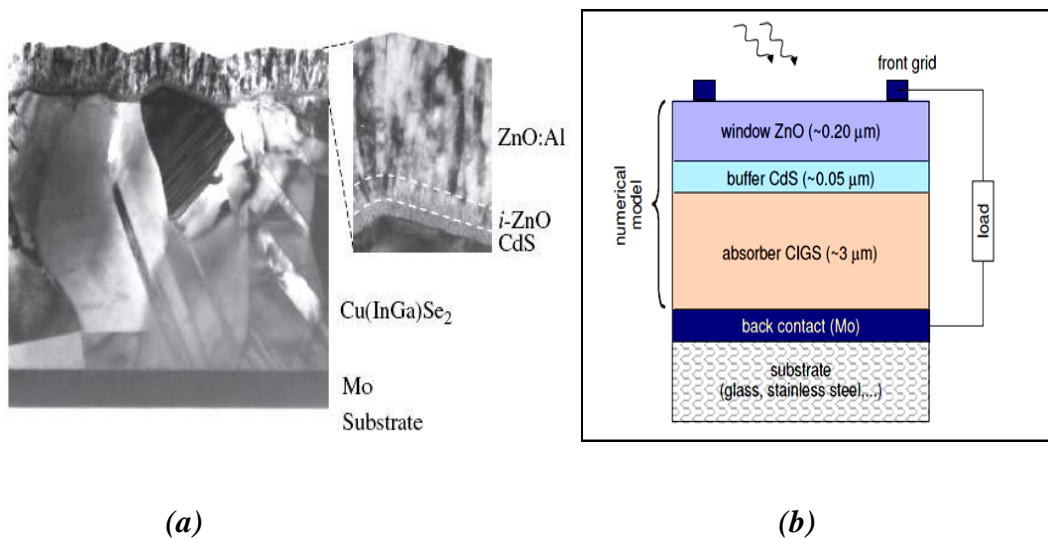


Figure (I.3) : (a) Image MET et (b) Schéma d'une coupe transversale d'une hétérojonction CIGS /CdS[12].

L'émergence des cellules solaires, basées sur les matériaux $Cu(In,Ga)Se_2$, suite à la réalisation de détecteurs photovoltaïques n-CdS /p-CuInSe₂ par S.Wagner et coll du laboratoire Bell Téléphone en 1974-1975. La technologie des cellules solaires à base de composés quaternaires CIGS à couches minces ont récemment atteint un rendement de conversion de **22.6 %** pour une cellule solaire de test de 0.5 cm². Ce résultat a été obtenu par des chercheurs du centre allemand de R&D sur l'énergie solaire et l'hydrogène **ZSW** confirmé par l'Institut Fraunhofer pour les systèmes solaires ISE[13]. Au niveau module, le rendement s'établit respectivement à 15 et 17%. Le coût de production d'un module PV en technologie

CIGS ne serait plus que de 0,40 \$/W, soit un niveau proche de celui obtenu en silicium multicristallin.

Les cellules CIGS ne sont pas aussi efficaces que les cellules en silicium, elles fournissent un peu plus de la moitié de l'énergie fournie par celle en silicium à paramètres égaux mais elles pourraient être plus économiques[14].

Industriellement, les couches CIGS peuvent être réalisées de différentes méthodes:

- ↳ Le procédé le plus commun consiste à co-évaporer (par voie physique), sous vide, du cuivre, du gallium et de l'indium pour ensuite recuire le film ainsi obtenu dans une atmosphère chargée de sélénium pour former la structure finale de la cellule CIGS.
- ↳ Un autre procédé, ne faisant pas appel à la technologie du vide, consiste à étaler des nanoparticules des matériaux précurseurs sur le substrat et de les fritter ou co-fritter.

I.4. Présentation de diséléniure de cuivre d'indium et du gallium

Le diséléniure de cuivre d'indium et du gallium (CuInGaSe_2) est un alliage quaternaire appartenant à la famille des composés semi-conducteurs de type I-III-VI₂. Ces derniers sont des composés formés à partir d'un élément de la colonne I, d'un autre de la colonne III et d'un dernier de la colonne VI de la classification périodique de Mendeleïev. Ce sont des composés avec une structure cristalline dite Chalcopyrite de type diamant similaire à la structure sphalérite mais avec une substitution ordonnée des atomes du groupe II (Zn) de la sphalérite par des atomes des groupes I (Cu) et III (In et Ga)[3]. Les propriétés physiques d'éléments métalliques constituant le composé CuInGaSe_2 sont présentées dans le *tableau I-2* [2].

La structure chalcopyrite appartient au système tétragonale ($a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) (groupe d'espace $\bar{I}42d$). Sa maille élémentaire est décrite par la superposition de deux mailles cubiques de paramètre cristallin (a) suivant l'axe de symétrie (c). Les cations et les anions se répartissent d'une façon ordonnée, chaque cation à une coordination tétraédrique avec quatre anions. Cette structure se distingue par une distorsion tétragonale de la maille élémentaire avec un paramètre de distorsion $\delta = c/a \neq 2$. Cette distorsion due au fait que les liaisons établies entre (Cu-VI) et (III-VI) sont différentes. Ainsi que les anions sont déplacés de leurs sites tétraédriques idéaux d'un écart μ . La maille élémentaire de la chalcopyrite est représentée sur la *figure II-4*.

Tableau I-2 : Propriétés physiques d'éléments métalliques constituant le composé CuInGaSe_2 .

Constantes	Cuivre	Indium	Gallium	Sélénium
Numéro atomique	29	49	31	34
Masse atomique	63,546 g. mol ⁻¹	114,82 g. mol ⁻¹	69,72	78,96 g. mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,9	2		2,4
Masse volumique	8,9 g.cm ⁻³ à 20°C	7,31 g.cm ⁻³ à 20°C	5,1 g.cm ⁻³ à 20°C	4,79 g.cm ⁻³ à 20°C (gris)
Température de Fusion	1083 °C	156 °C	29,8°C	217 °C
Température d'ébullition	2595 °C	2000 °C	2070°C	688 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,128 nm	0,162 nm	0,161 nm	0,14 nm
Rayon ionique	0,096 nm (+1) 0,069 nm (+3)	0,092 nm (+2)	0,083 nm (+3)	0,198 nm (-2) 0,042 nm (+6)
Isotopes	2	2	2	6
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴
Energie de première ionisation	1946 kJ. mol ⁻¹	558,2 kJ. mol ⁻¹ 1820,2 kJ. mol ⁻¹ 2704 kJ. mol ⁻¹	578,6 kJ. mol ⁻¹ 1978,8 kJ. mol ⁻¹ 2389 kJ. mol ⁻¹ 2962,3 kJ. mol ⁻¹	940,7 kJ. mol ⁻¹
Potentiel standard	+ 0,345 V (Cu ²⁺ /Cu)	- 0,34 V (In ³⁺ /In)	- 0,52 V	- 0,77 V
Découverte	Connu dès la préhistorique.	En 1863 par Reich et Richter	Le gallium était un des éléments prévus par Mendeleiev dans sa classification périodique. Il fut découvert par Lecoq de Boisbaudran en 1875 à l'aide d'un spectroscope.	En 1817 par Berzelius et Gahn.

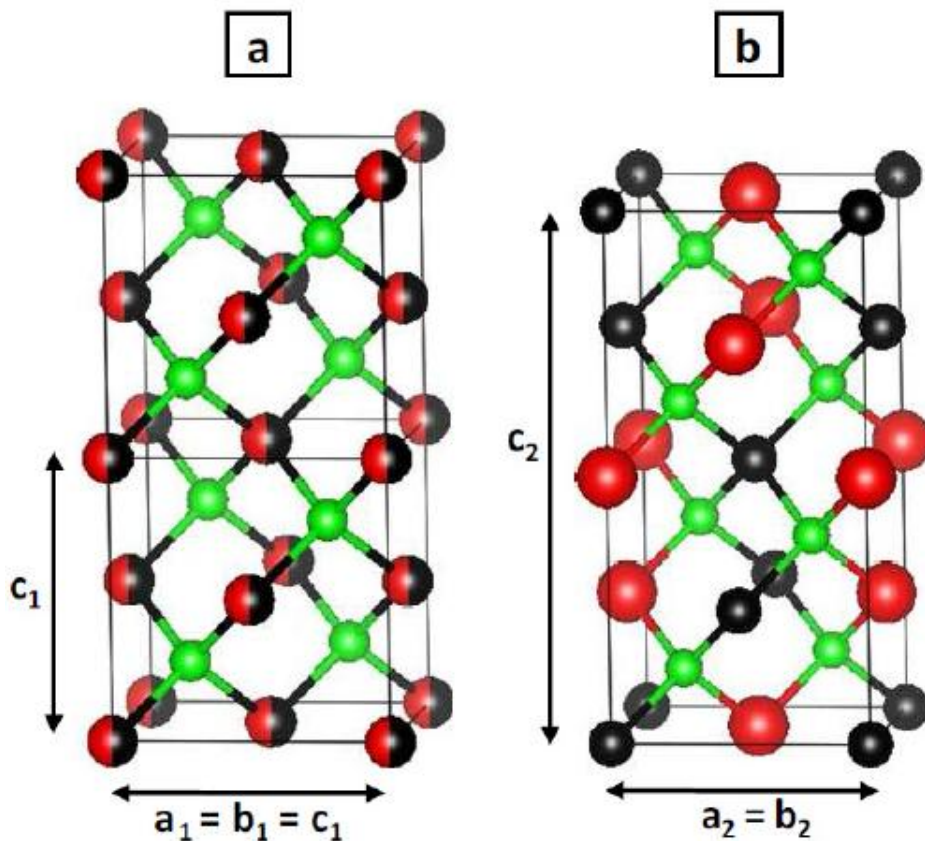


Figure I-4 : Structure cristallographiques du CuInSe_2 . (a) Sphalérite ; (b) Chalcopyrite. Sphères noires = cuivre, sphères rouges = indium, sphères vertes = sélénium[15].

La majorité des connaissances fondamentales sur les matériaux CuInGaSe_2 est basée sur les composés ternaires CuInSe_2 et CuGaSe_2 car le développement de cellules solaires à base des couches minces de CuInGaSe_2 a été établi que dans les années 1990. Les différentes solutions solides quaternaires de type $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ ont été étudiées par de nombreux auteurs.

L'évolution des paramètres de maille lors de la substitution partielle des cations l'indium In^{3+} par gallium Ga^{3+} , et/ou des anions sélénium Se^{2-} par soufre S^{2-} , suit la loi de Vegard[15], c'est-à-dire que les paramètres évoluent linéairement (figure I.5) entre les valeurs des deux ternaires associés.

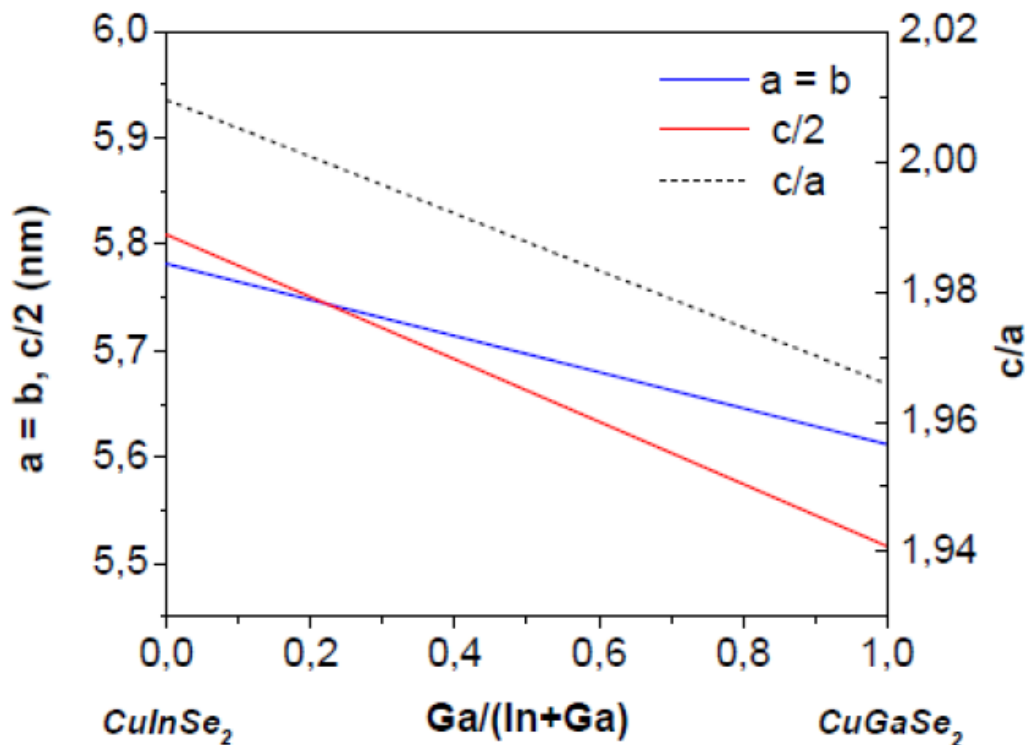


Figure 1.5: Evolution des valeurs de paramètres de maille a et c , et du rapport c/a en fonction du rapport $Ga/(In+Ga)$ pour la solution solide $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ [15].

D'après le diagramme de phases des systèmes ternaires, les composés I-III-VI₂ peuvent se cristalliser selon deux structures allotropiques : la chalcopyrite à température ambiante et la sphalérite à haute température. La structure chalcopyrite est la seule qui possède de bonnes propriétés pour les applications photovoltaïques, correspond à un arrangement ordonné des cations I⁺ et III³⁺ dans leur sous-réseau. Une transition de phase existe entre la chalcopyrite et la sphalérite, suite à la répartition aléatoire des cations à hautes températures. La sphalérite peut être obtenue à température ambiante.

Ces matériaux présentent un groupe de matériaux prometteurs pour la conversion photovoltaïque. L'intérêt de ces candidats est dû à leurs propriétés optiques, électriques et structurales. Des bandes de gap bien adaptées à la conversion de l'énergie solaire, des coefficients d'absorption très élevés comparés aux autres absorbeurs ($\text{CuInSe}_2 > 10^5 \text{cm}^{-1}$ [16], $\text{CuGaSe}_2 \sim 10^4 - 10^5 \text{cm}^{-1}$ [17]).

Les propriétés optiques des composés I-III-VI₂ dépendent de leur composition, la méthode de préparation des couches et la technique de caractérisation. Ainsi, la substitution de l'indium par le gallium, et/ou du sélénium par le soufre permet d'augmenter la largeur de la bande interdite. Le diagramme, présenté sur la *figure II-7*, présente l'évolution de la largeur de bande interdite en fonction du paramètre de maille « a » pour les solutions solides CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 , CuGaS_2 . Ce diagramme montre que la largeur de bande interdite varie entre 1,0 et 2,4 eV en variant la composition de la solution solide $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$ [15].

Plusieurs auteurs [18-20] ont trouvé que la concentration du gallium a une influence sur l'absorption des couches comme sur le gap. Ils ont observé que, le gap augmente avec l'augmentation de la concentration du gallium suivant un comportement parabolique et se traduit par la relation suivante :

$$E_{g(x)} = E_{CIS} + (E_{CIS} - E_{CGS} - b)x + bx^2 \quad (I-2)$$

Où E_{CIS} et E_{CGS} sont les largeurs des bandes interdites du CuInSe_2 ($x = 0$) et CuGaSe_2 ($x = 1$) respectivement, b est paramètre de courbure.

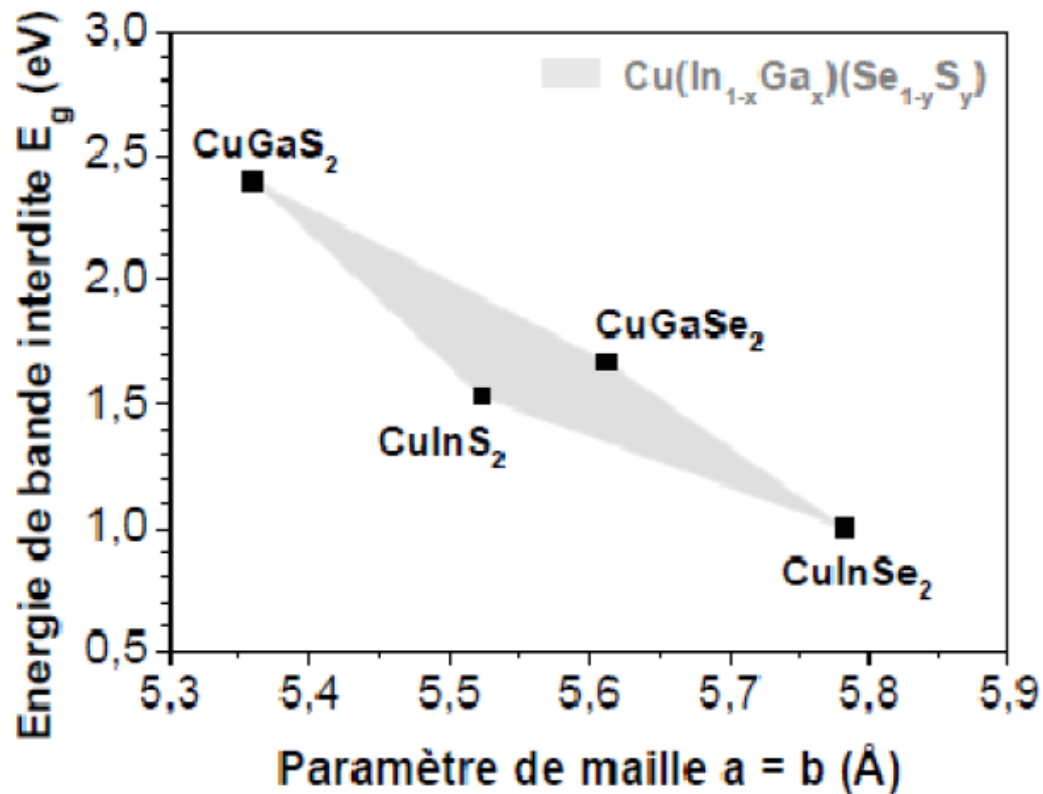


Figure I-7 : Diagramme représentant l'évolution de la largeur de bande interdite E_g (en eV) et du paramètre de maille a (en Å) des composés ternaires CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 et CuGaS_2 [15].

La couche absorbante utilisée dans la cellule solaire doit avoir une conductivité électrique comprise entre $10 - 100 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$. La composition des couches est un paramètre permettant de contrôler le type de conduction. Par exemple, l'effet de concentration du gallium sur les propriétés électriques des films minces de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ a été développé par certains auteurs [21-23]. K. T. Ramakrishna Reddy et al [23] ont trouvé que la résistivité des dépôts de CIGS par spray augmente avec l'augmentation de teneur du gallium dans ces échantillons. Ce comportement peut être expliqué de fait que l'augmentation du gallium est généralement accompagnée d'une réduction de la taille des grains formant les couches de CIGS, et par conséquent plus de joints de grains. Ces zones forment des états énergétiques localisés, dans la bande interdite, capables de capturer et d'immobiliser les porteurs de charge [2].

Références

- [1] http://www.grenoble-isere.com/etudes-et-territoires/pdf_filieres/Photovotaique_Etude2010_V14-Fr.pdf
- [2] Mehdaoui Soumaya, Croissance et Etude de Films Minces de Semi-conducteurs Chalcopyrites $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$. Thèse de doctorat (2012), Université Badji Mokhtar-Annaba, Algérie.
- [3] B .Zerguine, Thèse de Magister(2010), Université Badji Mokhtar Annaba.
- [4] M. Dietschy, Classes préparatoires CPE(2004/2005), Institution des Chartreux.
- [5] M. Chaouche, Memoir de master2 (2012), Université Badji Mokhtar Annaba.
- [6] L .Bechiri, Thèse de Doctorat d'Etat (2004), Université Badji Mokhtar Annaba.
- [7] http://www.energies-renouvelables.org/solaire_photovoltaique.asp.
- [8] T .Mambrini ,Thèse de doctorat (2014), Universite Paris-SUD, Ecole doctorale :STITS.
- [9] N.Debili, Thèse de Magister ,Universite constantine1,(2014/2015).
- [10] L'Énergie Solaire, CLEFS CEA, N°44 (2000-2001).
- [11] The Solar Server, Forum for Solar Energy (www.solarserver.de/)
- [12] [Uni-Telemcen.dz/bitstream /112/5270/Chapitre1/pdf](http://uni-telemcen.dz/bitstream/112/5270/Chapitre1/pdf).
- [13] P. Jackson and al. 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 10, No. 8, 583–586 (2016).
- [14] <https://www.lechodusolaire.fr/cellules-solaires-cigs-226-de-rendement-de-conversion-zsw/>
- [15] M. Djemai, Mémoire de Master (2014), Effet de la température sur les caractéristiques électriques d'une cellule solaire à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS), Université Med Khider Biskra.
- [16] A. H. Moharram, M. M. Hafiz, A. Salem. Applied Surface Science 172 (2001) 61-67.
- [17] V.V. Kindyak, A .S.Kindyak, V.F.Gremenok, I.V.Bodnar, Yu.V.Rud and G.A.Medvedkin, Thin Solid Films 250 (1994) 33-36.
- [18] R. Chakrabarti, B. Maiti, S. Chaudhuri, A.K. Pal, Solar Energy Materials and Solar Cells 43 (1996) 237-247
- [19] T. Yamaguchi, J. Matsufusa and A. Yoshida, Applied Surface Science 70/71 (1993) 669-674.
- [20] A. Drici, M. Mekhnache, A. Bouraoui, A. Kachouane, J.C. Bernède, A. Amara, M. Guerioune, Materials Chemistry and Physics 110 (2008) 76–82.
- [21] P. Guha, S.N. Kundu, S. Chaudhuri, A.K. Pal, Materials Chemistry and Physics, 74 (2002) 192-200.
- [22] A. Drici, Thèse de Doctorat, Département de Physique, Université d'Annaba Algérie (2004).
- [23] K. T. Ramakrishna Reddy and R. B. V. Chalapathy, Proceeding of the 11th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, University of Salford-US, 8-12 Sept 1997.

CHAPITRE II

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

Dans cette étude, nous avons utilisé la mécanosynthèse afin de synthétiser des poudres de taille nanométrique de composé $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$. Par la suite, ces poudres broyées à différent temps de broyage sont déposées sur des substrats en verre et silicium par la méthode d'évaporation thermique.

II.1. Préparation des poudres de $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ [1-3]

La mécanosynthèse consiste à broyer des matériaux purs ou alliés dans un broyeur à billes pour les mélanger. Cette technique est un procédé mécanique de broyage à haute énergie qui permet d'obtenir des poudres avec des grains de taille nanométrique. Lors du broyage, les particules des constituants initiaux sont respectivement aplaties, soudées, fracturées et ressoudées sous l'effet des collisions entre billes-billes ou billes-paroi. En effet, ces chocs déforment les particules en conduisant à l'existence des défauts cristallins et l'augmentation de la température, ce qui permet aux particules de réagir chimiquement entre elle.

Un broyeur planétaire de type « Pulvérisette 7 » est utilisé pour synthétiser les poudres $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$. Le broyeur est composé d'un plateau animé d'un mouvement de rotation sur lequel on dispose deux jarres, avec trois billes dans chacune, tournant autour de leur axe dans le sens opposé au mouvement du plateau (*figure II.1*). La vitesse des jarres, contrôlée par un index de rotation allant de 1 à 10, est le double de la vitesse du plateau. Les billes ont un diamètre de 1 cm dont le rapport masse poudres/masse billes est 1/30. Les jarres et les billes sont en acier inoxydable.

Les matériaux de départ sont le cuivre, l'indium, le gallium et le sélénium (Balzers) avec un degré de pureté de 99,99 %. Ces éléments sous forme de grains ont été pesés à l'aide d'une microbalance, selon les proportions souhaitées des poudres ($\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$), à partir d'une masse de cuivre égale à 2g.

Les jarres ont été nettoyées préalablement pour éviter la contamination et ensuite l'ensemble des constituants pesés ont été chargés dans les jarres et scellés dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon.

Le broyage est effectué durant les différentes périodes (**30, 60 et 120 min**) avec une vitesse de rotation des jarres fixée à l'intensité 8 (**1100 tours /min**). Après le broyage, on a obtenu des poudres très fines de couleur noire.



Figure II.1 : Broyeur planétaire de type « Pulvérisette 7 ».

II.2. Dépôt des couches minces de $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$

II.2.1. Principe de l'évaporation thermique

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer, par effet Joule [4], par induction de chaleur, par bombardement ionique ou électronique ou par faisceau laser [5], sous vide le matériau que l'on veut déposer. C'est un des modes les plus courants de dépôt métallique [6,7]. Les atomes du matériau à évaporer reçoivent de l'énergie calorifique, c'est-à-dire que leur énergie vibratoire dépasse l'énergie de liaison et provoque l'évaporation. Le matériau évaporé est alors recueilli par condensation sur le substrat à recouvrir. Le principe de l'évaporation est montré à la *figure II-2*[8].

La pression dans la chambre de dépôt doit être aussi faible que possible afin de[3]:

- Favoriser la propagation rectiligne des atomes évaporés pour obtenir une épaisseur uniforme reproductible du dépôt.
- Minimiser les interactions physico-chimiques entre particules évaporées et molécules de gaz résiduels.
- Eviter la pollution du dépôt pendant sa formation.

La nature et la pression des gaz résiduels coexistant avec les atomes évaporés jouent un rôle prépondérant dans la qualité des couches. La surface de condensation sur laquelle doit être formée la couche mince est un facteur important conditionnant la réussite d'une évaporation sous vide. L'intégrité des couches minces est influencée par la qualité de son adhérence avec la surface. Un substrat très lisse diminue la tendance d'adhérence et un substrat très rugueux peut induire des défauts, qui peuvent également mener aux échecs de l'adhérence de la couche mince. Cette dernière est conditionnée par la propreté méticuleuse de la surface de condensation.

II.2.2. Bâti d'évaporation[3]

L'ensemble expérimental que nous avons utilisé est de marque Balzers, représenté sur la *figure II.3*. Il est constitué de deux pompes à vide et d'une enceinte en acier inoxydable de 500mm de diamètre intérieur et 520mm de hauteur, se pose sur le bâti par l'intermédiaire d'un joint en viton munie de deux hublots d'observation. Il comporte des ouvertures pour l'analyse des gaz résiduels ainsi que d'autres accessoires tels que jauges et introduction des gaz. L'unité d'évaporation contient :

- Trois électrodes thermiques.
- Une électrode pour le glow discharge.
- Un cache métallique actionné de l'extérieur, peut être interposé entre la source et le porte substrat pour contrôler le début et la fin de l'évaporation.
- Un creuset en tungstène sous forme d'un bateau fixé horizontalement entre deux électrodes refroidies.
- Un porte substrat en acier inoxydable où on peut placer 27 substrats chauffés par une résistance constituée d'un filament enroulé entre deux plaques en acier inoxydable. La température des substrats est contrôlée grâce à un thermocouple chromel-alumel fixé sur le substrat. L'ensemble est placé horizontalement à une hauteur variable de 15cm au-dessus du creuset.

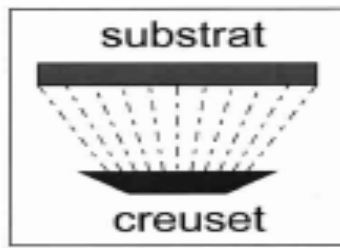


Figure II.2 : Principe d'évaporation thermique sous vide.



Figure II.3 : Photographie du bâti d'évaporation. [3]

II.2.3. Conditions de dépôt[3]

Le vide primaire dans l'enceinte de dépôt est assuré par une pompe rotative à palettes et le vide secondaire est obtenu dans la chambre à l'aide d'une pompe à diffusion d'huile, peut atteindre des pressions de l'ordre de 10^{-6} Torr. La pression est mesurée par des jauges : Piranis (10^{-2} Torr) et Penning type HV5 (10^{-6} Torr). Nous avons effectué toutes les évaporations dans des conditions de vide acceptables, celui-ci étant limité par le système de pompage à environ 10^{-6} Torr.

Les substrats que nous avons utilisés sont des plaquettes de verre, de silicium et d'aluminium découpés à l'aide d'une pointe fine en diamant sous forme d'un stylo selon les dimensions voulus ($20 \times 10 \text{ mm}^2$). Chaque substrat est préalablement nettoyé suivant la procédure :

- Nettoyage dans un bac à ultrasons.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Rinçage à l'acétone.
- Séchage avec du papier filtre.

Les substrats nettoyés ensuite sont positionnés sur le porte-substrat, ce dernier est alors introduit dans l'enceinte. Après le chargement de la poudre broyée dans le creuset, l'enceinte est refermée puis vidée jusqu'à une pression de $4 \cdot 10^{-6}$ torr. Le chauffage de la source d'évaporation se fait par le passage d'un courant électrique continu de quelques ampères à travers le creuset jusqu'à la température d'évaporation. Après quelques minutes d'évaporation les échantillons sont laissés sous vide afin d'améliorer la cristallinité des couches.

II.3. Caractérisation structurale et morphologique

II.3.1. Diffraction des rayons X[3,9]

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode très utilisée pour caractériser et comprendre la microstructure des matériaux cristallins. Elle permet de :

- Calculer les paramètres de maille.
- Déterminer la structure cristalline.
- Déterminer la taille des cristallites.
- Déterminer les contraintes résiduelles.
- Détecter les déformations de maille.
- Etudier la texture ou les orientations préférentielles provenant de la forme des cristallites.
- Déterminer les phases cristallines composantes le matériau.

1. Principe de la DRX

Lors d'une analyse par cette technique un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ , émis par une source, est envoyé sur l'échantillon (poudre ou film) à analyser sous un angle θ (*figure II.4*), et un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillonnet enregistre l'intensité des rayons diffusés en fonction de l'angle de diffraction 2θ [6]. Si l'échantillon est cristallisé, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de diffraction.

Pour qu'il y ait diffraction d'une onde dans une direction donnée, il faut que tous les atomes du cristal, diffusent un rayonnement en phase dans cette direction. Donc, la différence de marche entre les rayons incidents et les rayons diffractés par les atomes est égale à un nombre entier. Cette condition est exprimée par la relation suivante :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (II-1)$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.
 n : ordre de la diffraction
 d : distance de deux plans réticulaires.
 θ : angle d'incidence des rayons X.

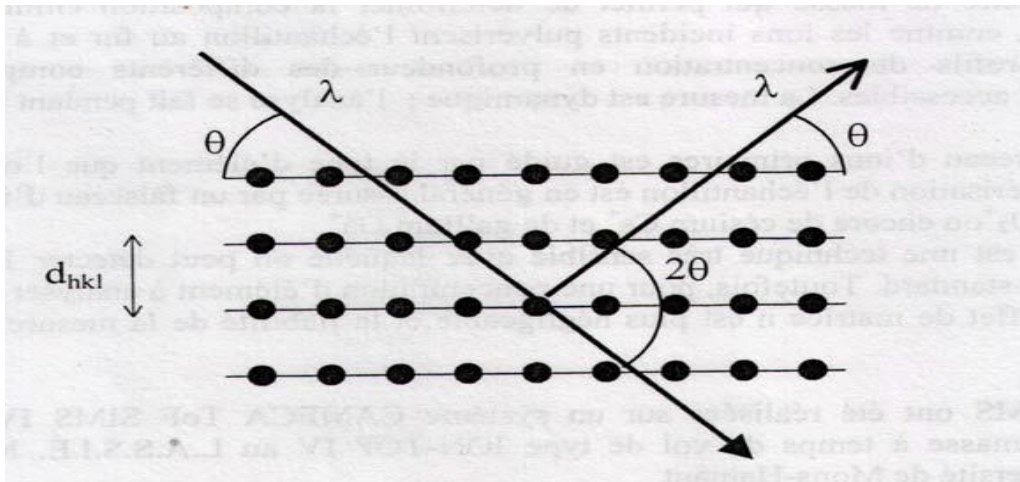


Figure II.4 : Schéma de la diffraction des rayons X.

Cette relation est appelée loi de Bragg, elle montre comment à partir de la mesure des angles de diffraction, on peut calculer les distances réticulaires caractéristiques du cristal étudié.

Les mesures de diffraction des rayons X enregistrent l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau. A partir de ces valeurs on trace un diagramme de diffraction des rayons X, appelé le « *diffractogramme* ». Les directions dans lesquelles les interférences sont en phase, sont appelées « *pics de diffraction* », correspondent aux familles des plans réticulaires $\{hkl\}$ à chaque fois que la condition de Bragg est satisfaite.

2. Description de dispositif

Au cours de cette étude, les échantillons sous forme de poudres ou de films minces ont été analysés au Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP), ENSICAEN, CNRS, Université de Caen-France par un diffractomètre de marque *Philips X'pert* (figure II.5). Le diffractomètre est équipé d'une source de rayons X émet un rayonnement de la radiation $K\alpha$ d'une anticathode de cuivre sous une tension de 40 kV et un courant de 40 mA, et d'un détecteur permettant de recueillir les rayons diffractés par l'échantillon. Les enregistrements ont été réalisés à température ambiante entre 20° et 100° en 2θ avec un pas de 0.02° et un temps de comptage de 10 s par pas [3].



Figure II.5 : Diffractomètre *Philips X'pert*.

3. Traitements des diagrammes de diffraction

La procédure d'identification des pics de diffraction observés dans nos diagrammes se fait en comparant la position angulaire 2θ et l'intensité du pic diffracté avec celles des fichiers de Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS). A partir des positions angulaires 2θ des réflexions observées, nous avons déterminées distances réticulaires d_{hkl} en utilisant la relation de Bragg. A leur tour les valeurs des distances réticulaires d_{hkl} permettent de calculer les paramètres cristallins de nos échantillons en utilisant l'expression de la distance réticulaire de la structure tétragonale donnée par la relation suivante :

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

Où a et c sont les paramètres cristallins de la maille.

La largeur de pic diffracté est imposée par la taille apparente des cristaux et les microdéformations présentes au sein de ces cristaux. On caractérise la largeur du pic diffracté par sa largeur à mi-chemin entre la ligne de fond continue et le sommet du pic, en anglais full width at half maximum (FWHM). La mesure de cet élargissement permet d'évaluer la taille moyenne des cristallites à partir de la formule de Scherrer :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (II-3)$$

Où :

- D est la taille moyenne des cristallites.
- λ est la longueur d'onde des rayons X.
- β est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction.

- θ est l'angle de diffraction.
- K est un facteur de forme qui vaut :
 - ✓ 1 si l'on utilise la largeur intégrale.
 - ✓ 0,89 si l'on utilise la largeur à mi-hauteur, on utilise souvent la valeur arrondie 0,9.

Toutefois il faut tenir compte d'un élargissement expérimental dû aux imperfections physiques du montage instrumental, donc il faut corriger la valeur calculée de la taille moyenne en retranchant la contribution instrumentale à l'élargissement des pics donnée par cette relation :

$$\beta^2 = B_{exp}^2 - B_{std}^2 \quad (II-4)$$

Où B_{exp} est la largeur à mi-hauteur du pic expérimental de diffraction et B_{std} est la largeur à mi-hauteur du pic du standard de diffraction. L'effet d'élargissement des pics de diffraction est sensible pour des cristallites dont la taille est inférieure à 200 nm.

4. Affinement des diagrammes par le programme MAUD [10]

Dans ce travail, à l'aide du programme MAUD (Material Analysis Using Diffraction), nous avons affiné un diffractogramme d'un échantillon sous forme de poudre. Ce programme est basé sur la méthode de Rietveld.

Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Les paramètres d'affinement dans le cadre de notre étude sont les suivants :

- Ligne de base.
- Paramètres de maille.
- Taille des cristallites.
- Microcontraintes.

La qualité de l'affinement est appréciée en comparant les diagrammes calculés et observés.

Elle est estimée par plusieurs facteurs dits de qualité :

- Le facteur de profil pondéré R_{wp} , qui compare tous les points expérimentaux aux points calculés. Il caractérise la qualité de l'affinement dans son ensemble, en tenant compte à la fois des formes des raies, du bruit de fond et des intensités des raies de diffraction.
- Le facteur minimum attendu, R_{exp} , directement lié à la statistique de comptage et aux paramètres d'ajustement.

Un bon affinement doit conduire à des valeurs minimales de ces 2 facteurs, de sorte que le paramètre statistique défini par la relation ci-dessous puisse tendre vers l'unité:

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2 (II-5)$$

L'affinement avec des valeurs de R_{exp} et R_{wp} très faibles (< 10) et un terme χ^2 voisin de 1, permet d'atteindre les valeurs des paramètres de maille et de la microstructure avec une grande précision.

II.3.2. Microscope électronique à balayage (MEB)

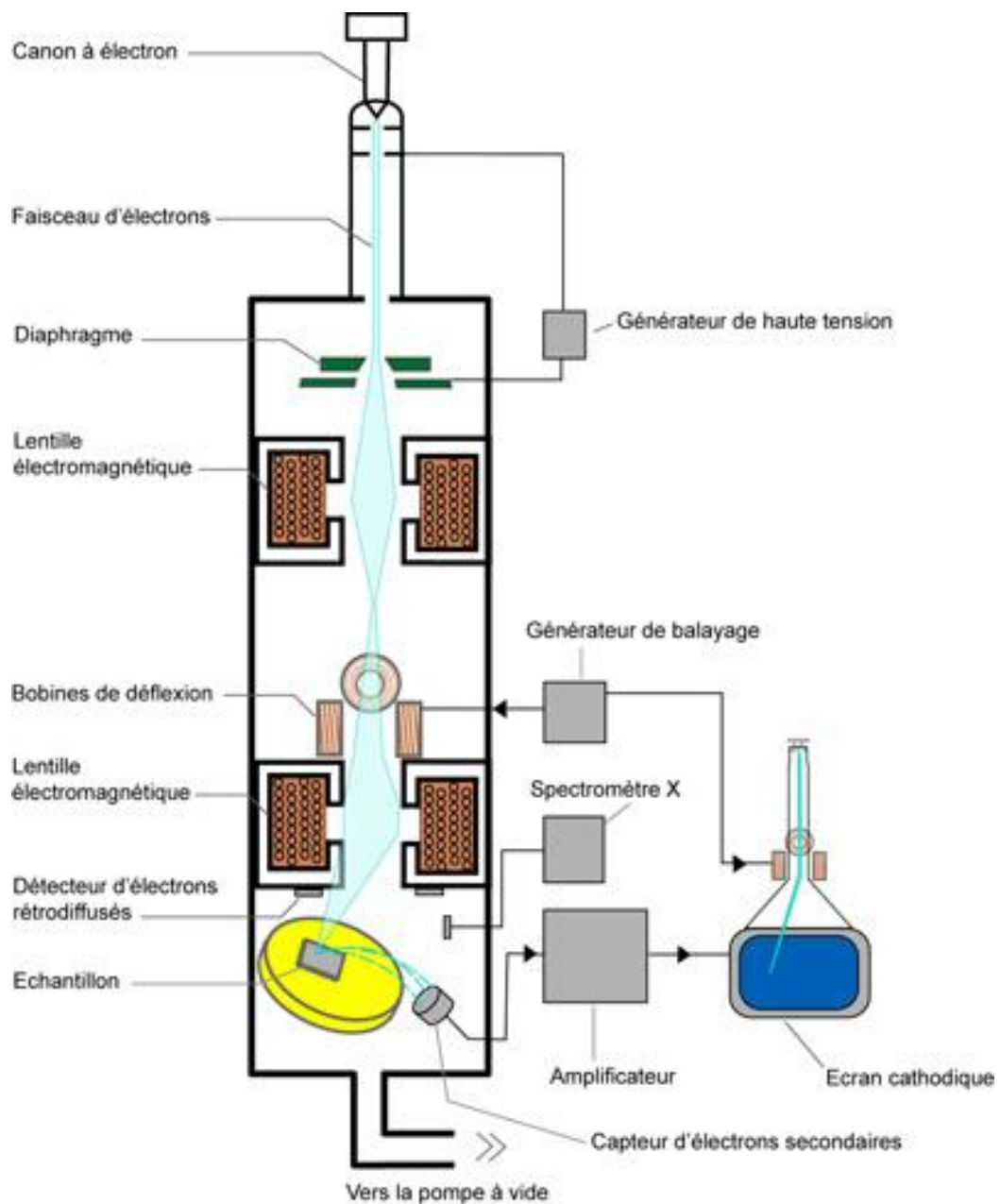
La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique permet d'observer la morphologie de la surface et de déterminer la taille des grains d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

La MEB consiste à balayer point par point la surface de l'échantillon par un faisceau très fin d'électrons accélérés. Lors de l'interaction entre le faisceau électronique et matériau, plusieurs types de signaux sont émis par l'échantillon. Ces signaux sont collectés par des détecteurs spécifiques qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface [11]. Les signaux des rayons X sont récupérés au-dessus de l'échantillon par un détecteur puis comptés en fonction de leurs énergies.

Un microscope électronique à balayage est essentiellement constitué (*figure II.6*):

- D'un canon à électrons
- D'une colonne maintenue sous vide secondaire nécessaire à la conduction dirigée des électrons.
- D'un ensemble de lentilles électromagnétiques appelé condenseur qui permettent de focaliser le faisceau d'électrons.
- D'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions.
- De détecteurs pour l'analyse des rayonnements émis par l'échantillon.
- D'un système de visualisation d'images.

Le MEB utilisé au Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP) ENSICAEN, CNRS, Université de Caen-France est un JEOL JMS 6400, dont la résolution est de 15 à 20 nm et le grandissement maximal est de 300 000, il est équipé d'un système de micro-analyse X par dispersion d'énergie (*figure II.7*)[3].



Le microscope électronique à balayage

Figure II.6 : Schéma du Microscopie Electronique à Balayage.



Figure II.7 : Photographie du Microscopie Electronique à Balayage[3].

II.3.3. Caractérisation optique

L'aspect le plus important d'une caractérisation de couche mince est l'étude de ses propriétés optiques (la transmittance, le gap d'énergie, l'énergie d'activation...)[12]. Elles présentent l'avantage par rapport aux méthodes électriques d'être non destructives et n'exige pas la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques.

On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que photo et cathodo-luminescence.
- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures éllipsométriques. Ce mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'indice de réfraction optique, l'épaisseur du matériau et le gap optique [4].

L'étude des propriétés optiques a été réalisée par le relevé des mesures de transmission (T) en fonction de la longueur d'onde. Les spectres de transmission ont été enregistrés à température ambiante au moyen d'un spectrophotomètre de type (Perkin-Elmer $\lambda 9$ (UV-VIS-NI)) à double faisceau couvre la gamme des longueurs d'ondes UV, visible et proche infra-rouge. Le dispositif comprend 4 parties essentielles[3]:

- ↪ Une source lumineuse.
- ↪ Un monochromateur.
- ↪ Un porte échantillon.
- ↪ Un détecteur.

Le principe est celui du double faisceau. Le rayonnement lumineux émis par le monochromateur est doublé par un diviseur de faisceau et dirigé vers la référence et vers l'échantillon. La référence est un substrat en verre afin de disposer une ligne de base à 100% de transmission. Cependant, le faisceau qui tombe sur l'échantillon subit des réflexions multiples à travers l'épaisseur de l'échantillon. Le détecteur reçoit alternativement les signaux de la référence et de l'échantillon. Le système est équipé d'un ordinateur qui permet le traitement informatique des données[3].

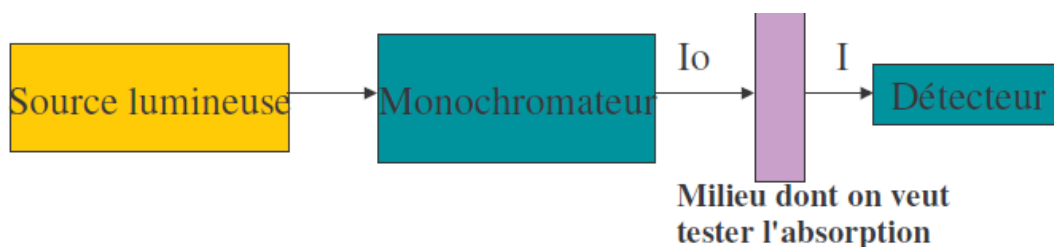


Figure II.8: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau[13].

Dans les mesures de transmittance nous considérons un faisceau d'intensité I_0 . Il traverse un milieu absorbant d'épaisseur d et ressort avec une intensité I .

La transmittance d'un milieu est le rapport :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (II-6)$$

L'intensité d'une radiation est une énergie et s'exprime en watt/m^2 .

T dépend de nombreux paramètres :

- L'épaisseur.
- La longueur d'onde de la radiation traversant le milieu.
- La nature du milieu.

Références du Chapitre II

- [1] A. Calka and A. P. Radlinski, *Materials Science and Engineering*, A134 (1991) 1350-1353
- [2] C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science* 46 (2001) 1-184.
- [3] Mehdaoui Soumaya, *Croissance et Etude de Films Minces de Semi-conducteurs Chalcopyrites $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$* . Thèse de doctorat (2012), Université Badji Mokhtar-Annaba, Algérie.
- [4] O. DARANFAD, *Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique*. Mémoire de Magister (...). Université Frères Mentouri Constantine.
- [5] A. Mennad, *Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications*, *Revue des Energies Renouvelables* Vol 18 N°4 (2015) 713 – 719.
- [6] R. Saâd, *Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron*. Thèse de doctorat (2008), Université Mohamed Kheider – Biskra.
- [7] A. Cornet et J.P. Deville, *Physique et Ingénierie des Surfaces*, Edition EDP Sciences (1998).
- [8] N. Benchiheb, *Diagnostic d'un Plasma de Procédé de Couches Minces par Pulvérisation Cathodique*. Thèse de doctorat (2015). Université Frères Mentouri Constantine.
- [9] Mehdaoui Soumaya, *mémoire de magister*, Université d'Annaba (2006), Algérie.
- [10] René Guinebretière, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*, 2^{ème} édition,
- [11] S. Hafri, *Etude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par le technique spray ultrasonique*. Mémoire de Magister (2015). Université d'Oran.
- [12] S. ABED, *Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse*. Mémoire de Magister. Université Frères Mentouri Constantine.
- [13] https://odpf.org/images/archives_docs/12eme/memoires/gr-21/memoire.pdf

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Etude microstructurale des poudres de $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$

Les diffractogrammes des poudres de $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ broyées durant 30, 60 et 120 mn par la mécanosynthèse est présentée sur la *figure III.1*. L'observation de plusieurs raies de diffraction de différentes intensités confirme la nature polycristalline des poudres broyées durant les différents temps de broyages.

La première étape de l'identification de ces réflexions, appelée indexation des raies de diffraction à l'aide des indices de Miller $[hkl]$, consiste à associer une raie de diffraction avec une famille de plan du cristal. Les positions angulaires des pics observés permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille. La largeur des pics est caractérisée par sa largeur à mi-hauteur H (en anglais Full Width at Half Maximum FWHM), ce dernier, permet de déterminer la taille des cristallites et les microcontraintes résiduelles.

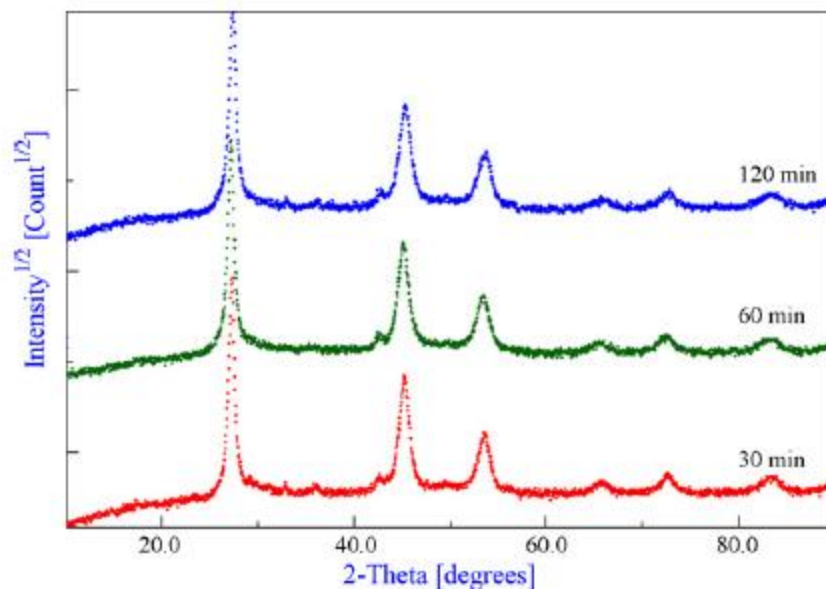


Figure III.1. Diffractogrammes des poudres de $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ broyées Pendant 30 mn, 1 et 2 heures.

L'identification des phases cristallines présentes dans les poudres de $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ broyées durant 2 heures se fait par comparaison des positions et des intensités des raies de diffraction, obtenues de chaque composé, avec les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards 1997). La comparaison s'appuie essentiellement sur les raies les plus intenses. La majorité de réflexions obtenues caractéristiques de la phase chalcopyrite est prédominante dans toutes les poudres synthétisées. De plus, la superposition des pics (204/220), (116/312) et (400/008) dû à la distorsion tétragonale de la maille élémentaire dans la structure chalcopyrite, confirme la bonne cristallinité des poudres broyées. On note également un bon accord entre les propriétés des raies de diffraction observées sur les diffractogrammes et celles données par les fiches JCPDS [1] (*tableau III.1*).

Les paramètres de maille (a et c) et le rapport de distorsion c/a calculés sont présentés dans le *tableau III.2*. Nos valeurs sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature [2-4]. La taille des cristallites et les dislocations (*tableau III.3*) sont estimées à partir de la position angulaire du pic de diffraction (112) en utilisant la relation de Scherrer.

Tableau III.1 : Propriétés des raies de diffraction observées sur les diffractogrammes de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ et celle listées dans les fiches JCPDS [1].

Composé	2θ (°)		d_{hkl} (Å)		I %		(hkl)
	Nos valeurs	JCPDS	Nos valeurs	JCPDS	Nos valeurs	JCPDS	
$\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$	27.28	27.195	3.266	3.279	100	100	(112)
	45.32	45.105 45.105	1.999	2.010	52	63 63	(220/204)
	53.68	53.559 53.559	1.706	1.711	34	29 29	(312/116)
	65.52	65.657 65.918	1.423	1.417 1.422	20	5 1	(008/400)
	72.80	72.417 72.546	1.298	1.303 1.305	21	3 7	(316/332)
	83.60	83.211 83.563	1.155	1.157 1.161	22	6 3	(228/424)

Tableau III.2 : Paramètres cristallins des poudres de $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$ broyées durant 2 heures.

Poudre	a (Å)	c (Å)	c/a	Obtenues par	Références
$\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$	5.705	11.250	1.987	Mécanosynthèse	Nos valeurs
	5.696	11.322	1.987	Fusion	JCPDS [1]
	5.69	11.32	1.98	Fusion	[4]

Tableau III.3 : Propriétés microstructuraux des poudres des poudres de $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$ broyées durant 2 heures.

X	$2\theta_{112}$ (°)	FWHM (°)	Taille des cristallites (nm)	Dislocations $\times 10^{-3}(\text{lin}/\text{nm}^2)$
0,5	27.12	0.63	13.08	5.84

III.2. Affinement des diffractogrammes par le programme MAUD

L'affinement est réalisé à l'aide du programme MAUD basé sur la méthode de Rietveld [5,6]. Nous allons présenter le processus d'affinement effectué sur le diagramme de diffraction de rayons X d'une poudre de $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$ broyée pendant 30 min [7]. Le diffractogramme de cette dernière avant l'affinement est montré sur la *figure III.2*. Au cours de l'affinement, les paramètres caractéristiques du composé tels que les paramètres cristallins, la taille des cristallites et les paramètres instrumentaux sont fités. Dans une première étape, le spectre de diffraction est simulé avec un modèle structural du composé CIGS sous forme électronique (data CIF) en considérant l'isotropie de la forme des cristallites est supposée sphérique.

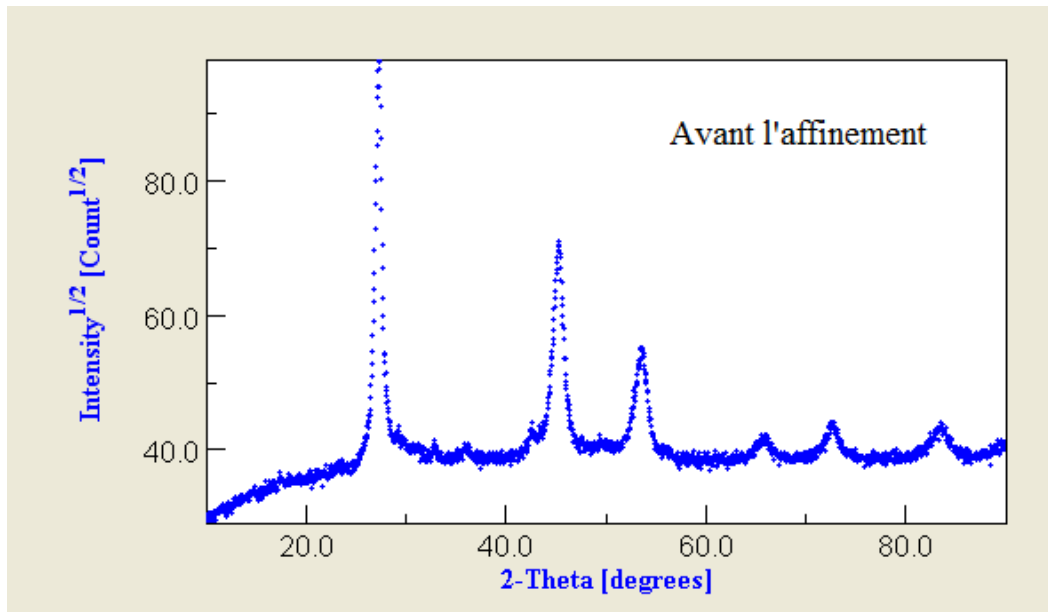


Figure III.2 : Diffractogramme d'une poudre de $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$ broyée pendant 30 min.

Le diffractogramme affiné est montré sur la *figure III.3 (a)*. Les points bleus et le trait noir représentent respectivement le diagramme expérimental et calculé. La différence entre les deux spectres est présentée dans l'encadré du bas. Un bon accord est observé entre le spectre expérimental et celui calculé à l'exception de quelques pics de faibles intensités n'appartenant pas à la phase CIGS. L'application de l'affinement en prenant compte de l'anisotropie de la forme des cristallites, présentée sur la *figure III.3 (b)*, garde le même ajustement.

En considérant la possibilité de l'existence de phases secondaires, plusieurs essais d'ajustement ont été effectués. Sur la *figure III.4* nous avons présenté l'affinement du diffractogramme par l'introduction de la phase secondaire InSe. Une légère amélioration a été remarquée. Par ailleurs, un autre essai a été effectué par l'introduction d'une troisième phase de CuInSe_2 est illustré sur la *figure III.5*. Le meilleur affinement du spectre de la poudre de $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$ broyée pendant 30 mn a été obtenu par la présence des deux phase (CIGS, InSe). Dans le *tableau III.4*, nous avons regroupé les paramètres structuraux, microstructuraux et les facteurs d'affinement résultant d'après les différents ajustements.

Les paramètres cristallins obtenus par l'affinement sont similaires à ceux listés dans les fiches JCPDS. De même, la taille moyenne des cristallites est en bon accord avec celle calculée auparavant par la relation de Scherrer. La faible valeur des microcontraintes indique que les cristallites sont peu contraintes. Les valeurs des facteurs d'affinement montrent la bonne qualité de notre affinement.

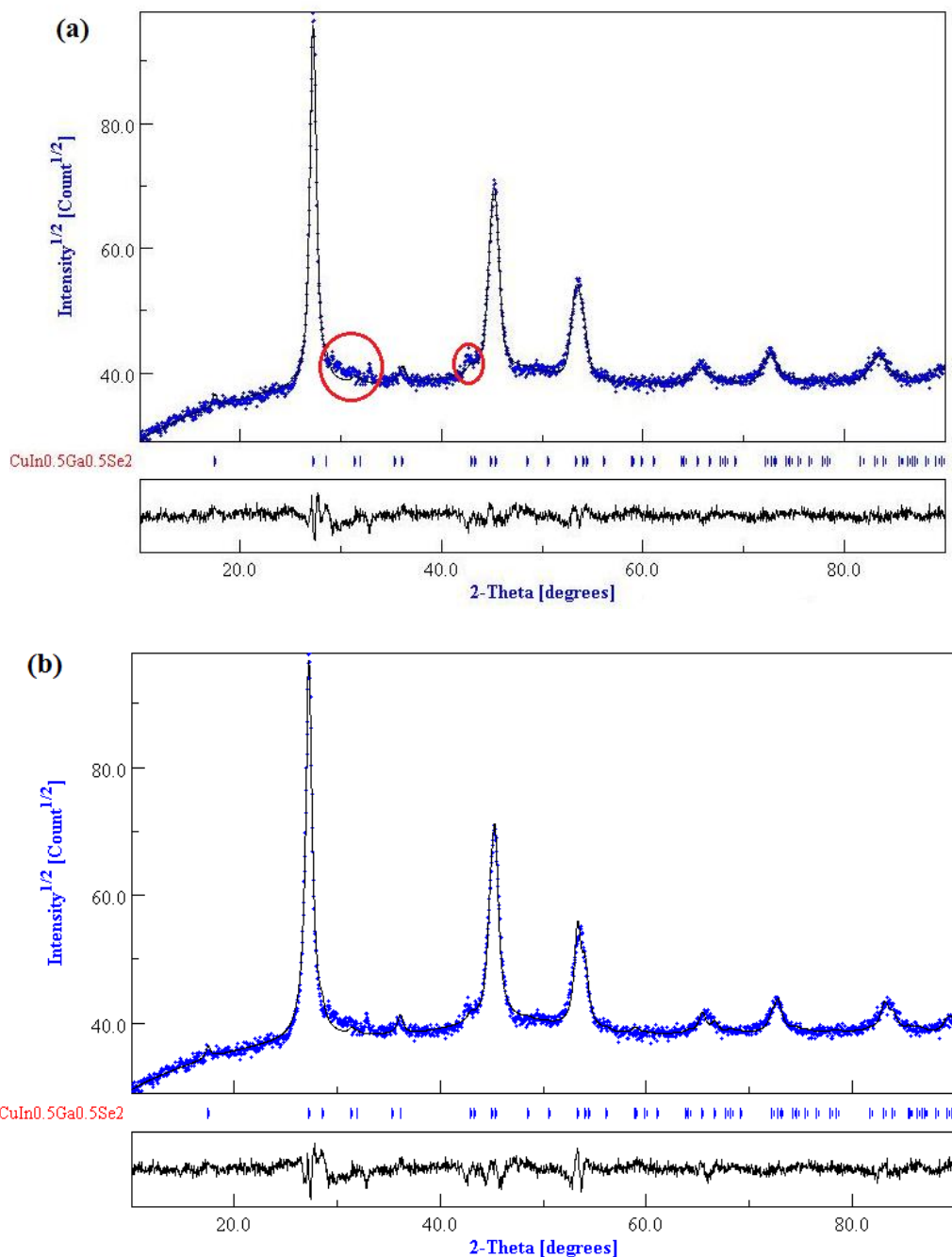


Figure III.3 : Affinement par MAUD du diagramme de diffraction de la poudre de $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ broyée pendant 30 min avec le modèle (a) isotrope, (b) anisotrope.

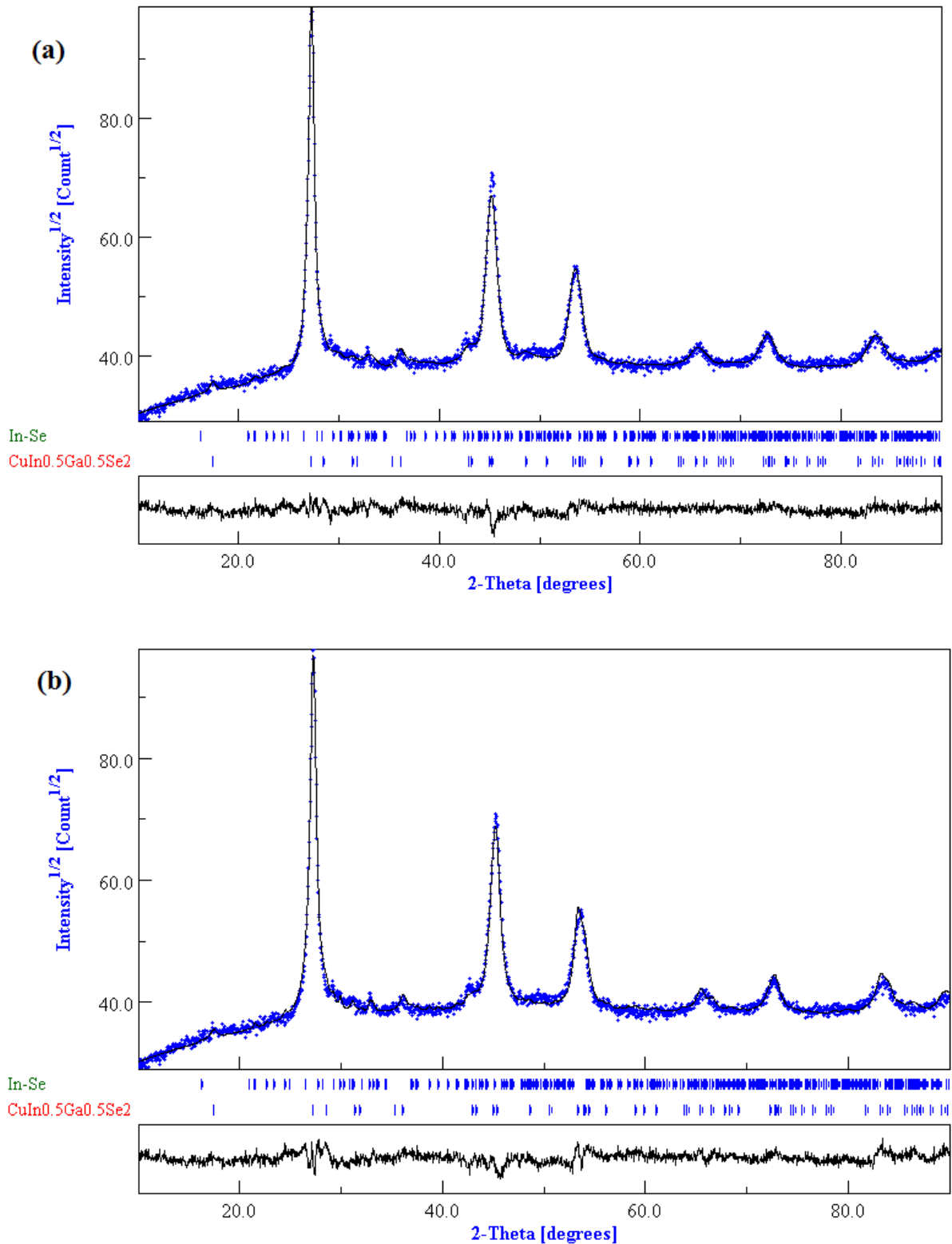


Figure III.4: Affinement du spectre de diffraction de la poudre de $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ broyée pendant 30 min par l'introduction de la phase InSe avec le modèle (a) isotrope, (b) anisotrope.

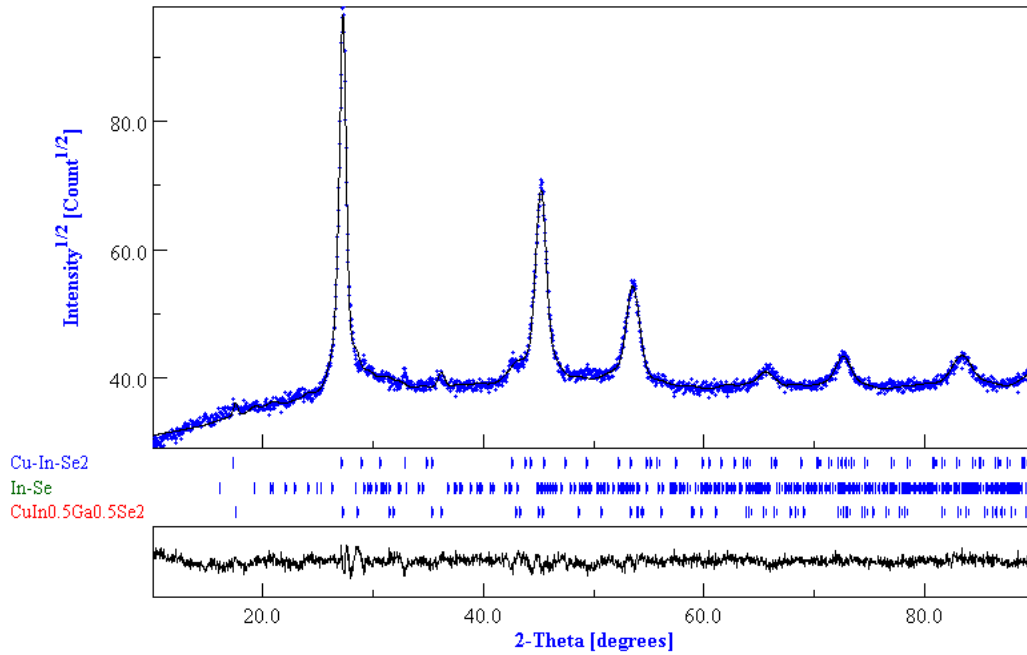


Figure III.5: Affinement du spectre de diffraction de la poudre de $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ broyée pendant 30 min par l'introduction de deux phases InSe et CuInSe_2 avec le modèle isotrope.

Tableau III.4 : paramètres structuraux, microstructuraux et constantes de l'affinement du diffractogramme de la poudre de $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ broyée pendant 30 min.

Processus d'affinement	a (Å)	c (Å)	Taille des cristallites (nm)	Micro-contraintes	Phases (at. %)	Rwp (%)	Rexp (%)	$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2$
Phase CIGS Modèle isotrope	5.709	11.235	10.807	0.0103	CIGS : 100	3.760	2.927	1.65
Phase CIGS Modèle anisotrope	5.708	11.233	8.704	-	CIGS : 100	4.222	2.454	2.95
Phases : CIGS + InSe Modèle isotrope	5.709	11.235	12.105	0.0112	CIGS : 64 InSe : 35	3.651	2.446	2.22
Phases : CIGS + InSe Modèle anisotrope	5.692	11.212	7.616	-	CIGS : 81 InSe : 18	3.823	2.447	2.44
Phases : CIGS + InSe + CIS Modèle isotrope	5.710	11.271	23.181	0.0130	CIGS : 54 InSe : 30 CIS : 14	3.364	2.441	1.89

Le choix des paramètres de broyage (temps et vitesse de rotation) est un facteur déterminant pour la formation des phases. Pour notre matériau, le composé CIGS a été obtenu à une grande vitesse de rotation et un temps de 30 min de broyage. La formation

rapide de la phase désirée est certainement due à la vitesse élevée de rotation. Cette constatation est confirmée par les travaux de T. Wada et al [3] sur l'élaboration de CIS par la mécanosynthèse. Ce dernier a fixé le temps de broyage à 30 min en faisant varier la vitesse de rotation et a trouvé que les conditions optimales pour l'obtention de la chalcopirite sont : 250 tours / mn et 30 mn.

L'évolution des paramètres cristallins en fonction du temps de broyage est schématisée sur la *figure III.6*. Les valeurs des paramètres sont presque constantes, aucune évolution n'est observée sous l'effet du temps de broyage. Ceci confirme que la phase attendue CIGS est formée après 30 min de broyage puis elle atteint un état stationnaire.

Sur la *figure III. 7*, la taille moyenne des cristallites est tracé en fonction du temps de broyage. Il est observé que la taille des cristallites varie faiblement, puis elle se stabilise à partir de 30 mn à cause de la formation de la phase principale comme a été aussi constaté par l'évolution des paramètres cristallins en fonction du temps de broyage.

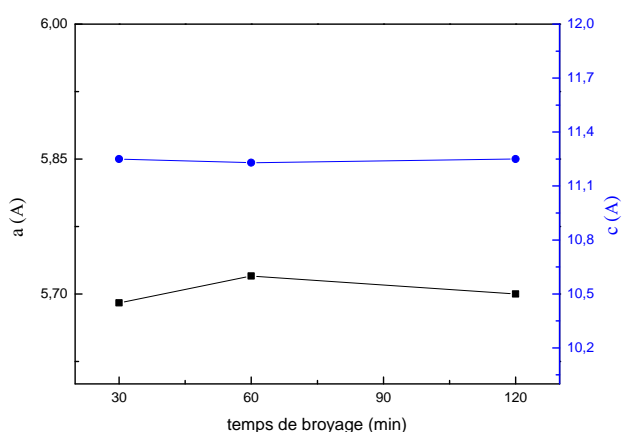


Figure III.6 : Evolution des paramètres cristallins en fonction du temps de broyage.

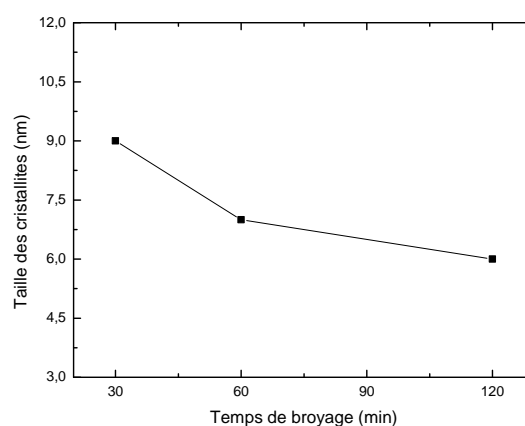


Figure III.7: Evolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage.

III.3. Propriétés microstructurales de couches minces de $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$

III.3.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les spectres de diffraction de rayons X de couches minces de $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ déposées sur verre à température de substrat de 300°C sont montrés sur la *figure III.8*. L'observation des pics de diffraction de différentes intensités confirme la nature polycristalline de ces échantillons. D'après l'indexation des pics observés, on constate une orientation préférentielle selon le plan (112) dans tous les spectres et des raies de faibles intensités (220/204), (312/116) caractéristiques de la phase chalcopyrite du composé CIGS. Cette orientation préférentielle a été rapportée dans plusieurs travaux [8-11] sur des couches de CIGS déposées par différentes techniques. Le *tableau III.5* regroupe les positions angulaires, les distances réticulaires et les intensités des pics diffractés.

Les paramètres cristallins sont déterminés, en se basant sur la relation de la distance intraréticulaire du système tétragonale. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le *tableau III.6*. Nos valeurs sont légèrement différentes avec celle rapportées dans la littérature [12-16]. Ceci est dû aux différences de la composition des couches et de la méthode de dépôt utilisée.

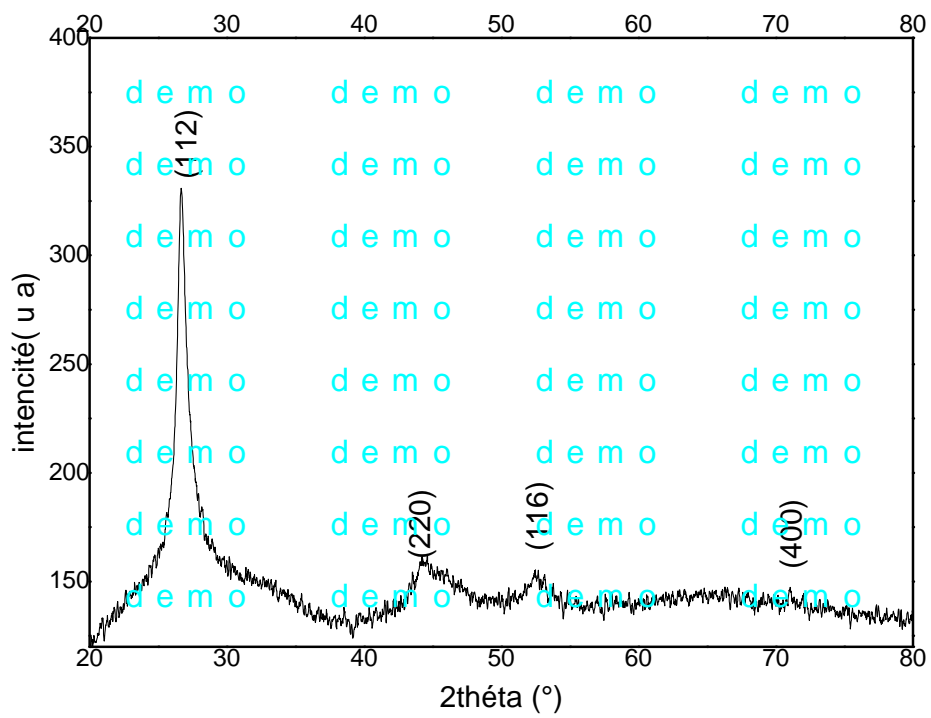


Figure III.8 : *Diffractogrammes des dépôts de $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ déposés sur le verre.*

Tableau III.5 : *Paramètres cristallins des couches de $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ déposées sur le verre chauffé à 300°C.*

Composés	2θ (°)	d_{hkl} (Å)	I %	(hkl)
$\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$	26,695	3,336	100	(112)
	44,425	2,037	13	(220/204)
	52,719	1,734	6	(116/312)

<i>Tableau III.6 : Paramètres cristallins des dépôts de $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$ déposées sur le verre chauffé à 300°C.</i>					
Poudres	a (Å)	c (Å)	c/a	Obtenues par	Références
$\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$	5,700	11,322	1,986	Evaporation thermique	Nos valeurs
	5,685	11,344	1,995	Phase vapeur physique	[25]
	5,734	11,371	1,983	Spray	[26]

III.3.2. Morphologie de couches minces de $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$

L'observation par MEB d'un dépôt de $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$ sur le verre (*figure III.9*) montre une surface homogène et compacte composée de grains arrondies bien définies dont la taille des grains est compris entre 100 et 250 nm. Cependant, la microstructure da la même couche sur le silicium (*figure III.10*) révèle une facette rugueuse constituée de grains de forme irrégulière et de taille d'environ 100 à 500 nm.

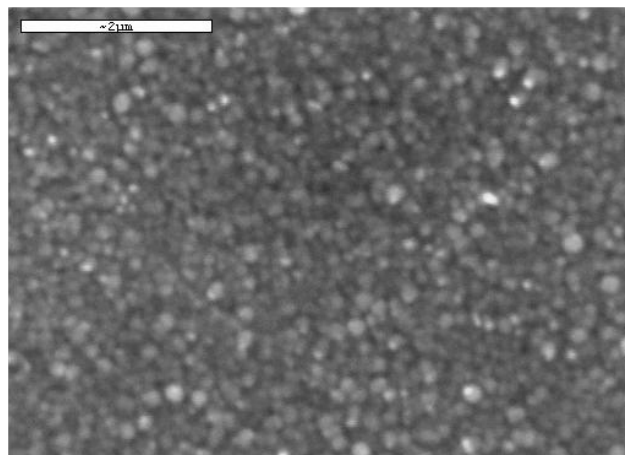


Figure III.9: *Couche de $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$ déposée sur le verre chauffé jusqu'à 300°C par l'évaporation thermique.*

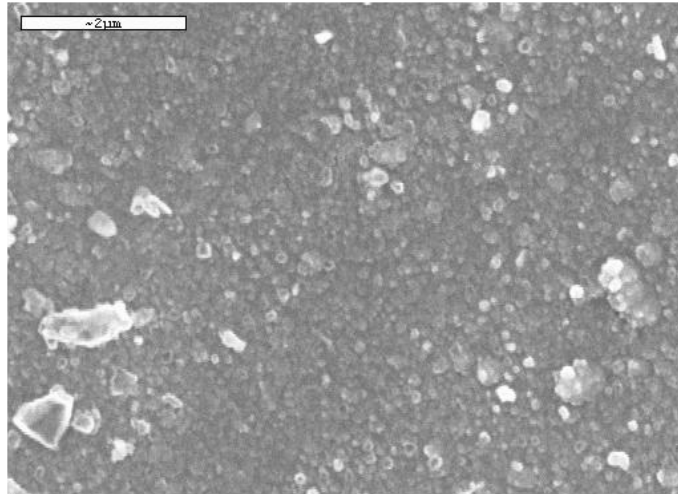


Figure III.10 : Couche de $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$ déposée sur le silicium chauffé jusqu'à 300°C par l'évaporation thermique.

D'après la microanalyse quantitative de ces deux échantillons, reportée dans le [tableau III.7](#), on remarque une composition proche de la stœchiométrie. En effet, le dépôt des couches de CIGS par l'évaporation thermique est caractérisé par un déficit en sélénium à cause de la basse température d'évaporation de ce dernier.

Tableau III.7 : Composition d'une couche de $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$ déposée sur le verre et le silicium chauffés à 300°C .

CuIn _{0,5} Ga _{0,5} Se ₂ déposé sur	Composition (%)				Formule chimique
	[Cu]	[In]	[Ga]	[Se]	
Verre	26.40	13.60	11.00	49.00	Cu_{1.05}In_{0.54}Ga_{0.44}Se_{1.96}
Silicium	23.62	11.40	11.95	53.03	Cu_{0.94}In_{0.45}Ga_{0.48}Se_{2.12}
Composition idéale	25.00	12.5	12.5	50.00	CuIn_{0,5}Ga_{0,5}Se₂

III.4. Propriétés optiques

Les mesures de transmission optique sont effectuées sur des films minces de $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$ d'épaisseur d'environ $1\ \mu\text{m}$, déposés sur verre porté à 300°C . La [figure III.11](#)

montre les courbes de transmissions enregistrées en fonction de la longueur d'onde. D'après ces spectres, on distingue :

- ↪ une région de forte transmission, pour les grandes longueurs d'onde, caractérisée par l'apparition des franges d'interférences correspondant aux différentes réflexions à travers l'épaisseur de la couche.
- ↪ une région de faibles longueurs d'onde où la transmission des dépôts décroît jusqu'à elle devient nulle.

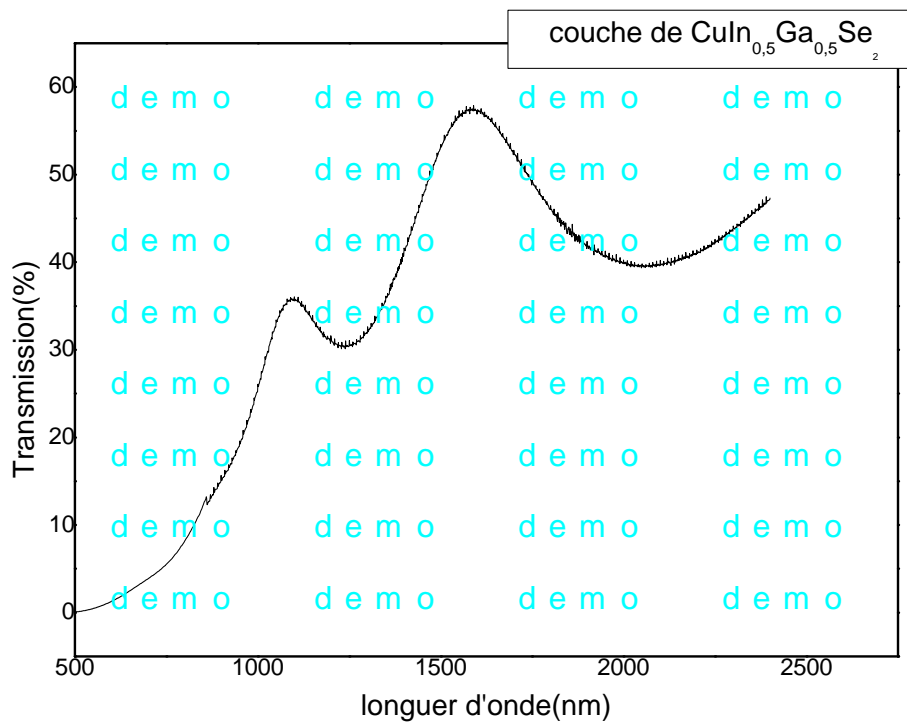


Figure III.11 : Courbe de transmission optique de couche mince de $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$

III .4.1. Coefficient d'absorption :

Les franges d'interférences sont utilisées pour le calcul de l'indice de réfraction et l'épaisseur des couches à l'aide des formules suivantes :

$$n_c = \sqrt{M + \sqrt{(M^2 - n_s^2)}} \quad (\text{III.1})$$

Avec :

$$M = \left[\frac{1+n_s^2}{2} \right] + 2n_s \left[\frac{T_{Max} - T_{min}}{T_{Max} \cdot T_{min}} \right] \quad (\text{III.2})$$

Où n_s et n_c sont respectivement les indices de réfraction du substrat et de la couche. T_{Max} et T_{min} représentent les maximas et minima de transmission optique de la couche.

L'épaisseur des couches est déterminée par la relation (III.3) en utilisant les valeurs des indices de réfraction calculées à partir des courbes de transmission.

$$d = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{2 [\lambda_2 n_c(\lambda_1) - \lambda_1 n_c(\lambda_2)]} \quad (\text{III.3})$$

λ_1 et λ_2 soient les longueurs d'ondes de deux maximas de transmission T_{Max1} et T_{Max2} respectivement. T_{min} est la transmission minimas qui se trouve entre les deux maximas.

Les valeurs calculées de l'indice de réfraction et l'épaisseur des films minces de $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ sont rassemblées dans le *tableau III.8*.

Tableau III.8 : Constantes optiques des couches de $CuIn_{0,5}Ga_{0,5}Se_2$ élaborées.

Température de substrat	Indice de réfraction (n)	d (µm)
300°C	1,560	1,25

Les mesures de transmission dans la zone du front d'absorption permettent de calculer le coefficient d'absorption (α) en utilisant la relation suivante [11] :

$$\alpha = \frac{-1}{d} \ln\left(\frac{T}{C}\right) \quad (\text{III-4})$$

Où d est l'épaisseur de la couche, T est la transmission et $C = \frac{16n^2}{(n+1)^3(n+n_s)}$;

n et n_s sont l'indice de réfraction de la couche et du substrat respectivement.

Le spectre d'absorption d'un semi-conducteur permet d'estimer son gap et de déterminer les origines possibles de l'absorption. Dans les composés ternaires Cu-III-VI₂, l'absorption optique en fonction du gap E_g est décrite par la relation [17] :

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^n \quad (\text{III.5})$$

Où $h\nu$ est l'énergie du rayonnement incident, A est une constante et $n = 1/2, 3/2$ où 2 selon la nature de transition optique : transition directe permise, transition directe interdite et transition indirecte permise respectivement.

III.4.2 Largeur de la bande interdite(E_g) :

La courbe (*figure III.12*) obtenue montre une variation linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$. La valeur du gap déduite par l'extrapolation de ces courbes avec l'axe des énergies est en bon accord avec celles rapportées dans la littérature [12,18].

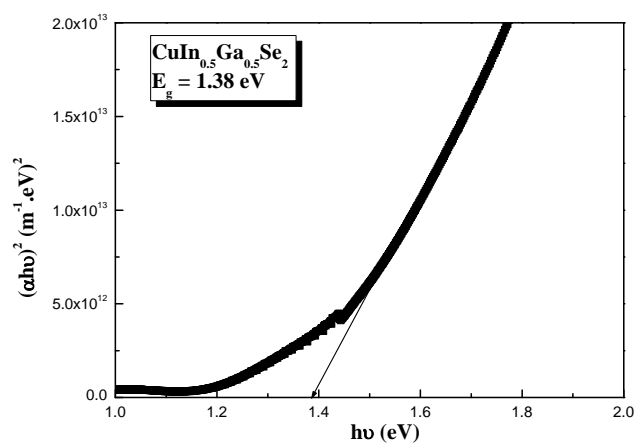


Figure III.12 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ de dépôt de $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$

Références du chapitre III

- [1] International Centre for Diffraction Data (1997), Fiche JCPDS, No. 40-1488.
- [2] J. Olejníček, C. A. Kamler, A. Mirasano, A. L. Martinez-Skinner, M. A. Ingersoll, C. L. Exstrom, S. A. Darveau, J. L. Huguenin-Love, M. Diaz, N. J. Ianno, R. J. Soukup. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94 (2010) 8-11.
- [3] T. Wada, H. Kinoshita, S. Kawata, *Thin Solid Films* 431 –432 (2003) 11–15.
- [4] K. Yoshino, H. Yokoyama, K. Maeda, T. Ikari, *Journal of Crystal Growth* 211 (2000) 476-479.
- [5] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystal.* 2 (1996) 65.
- [6] N.C. Popa, *J. Appl. Crystal.* 31 (1998) 176.
- [7] N. Benslim, S. Mehdaoui, O. Aissaoui, M. Benabdeslem, A. Bouasla, L. Bechiri, A. Otmani, X. Portier, *Journal of Alloys and Compounds* 489 (2010) 437–440.
- [8] N. Benslim, S. Mehdaoui, O. Aissaoui, M. Benabdeslem, A. Bouasla, L. Bechiri, A. Otmani, X. Portier, *Journal of Alloys and Compounds* 489 (2010) 437–440.
- [9] I. Dirnstorfer, W. Burkhardt, W. Kriegseis, I. Österreicher, H. Alves, D.M. Hofmann, O. Ka, A. Polity, B. K. Meyer, D. Braunger, *Thin Solid Films* 361-362 (2000) 400-405.
- [10] T. Yamaguchi, M. Naka, S. Niiyama, T. Imanishi, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 (2005) 2000–2003.
- [11] I-H. Choi and P. Y. Yu, *Current Applied Physics* 9 (2009) 151–154.
- [12] A. Drici, Thèse de Doctorat, Département de Physique, Université d'Annaba Algérie (2004).
- [13] S. Mehdaoui, Mémoire de Magister, Département de Physique, Université d'Annaba Algérie (2006).
- [14] A. A. I. Albassam, *Materials Chemistry and Physics* 62 (2000) 175-178.
- [15] K. T. Ramakrishna Reddy and R. B. V. Chalapathy, *Crystal. Res. Technol* 34 (1999) 127-132.
- [16] A. Yamada, Y. Makita, S. Niki, A. Obara, P. Fons and H. Shibata, *Microelectronics Journal* 27 (1996) 53-58.
- [17] W-L. Lu, Y-S. Fu, B-H. Tseng, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008) 637–640.
- [18] M.V. Yakushev, A.V. Mudryi, V.F. Gremenoh, E.P. Zaretskaya, V.B. Zalesski, Y. Feofanov and R.W. Martin, *Thin Solid Films*, 451-452 (2004), 133-136.

Conclusion Générale

L'objectif du présent mémoire est l'élaboration et la caractérisation de matériau $\text{CuIn}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Se}_2$ (CIGS) sous forme de poudres nanométrique par le broyage mécanique à différents temps (30mn ,1h, 2h) .

Après l'analyse de la structure des poudres par le DRX, les poudres broyées sont utilisées pour le dépôt de couche mince de $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$ par l'évaporation thermique sous vide sur le verre et le silicium.

Résumé

Le semi-conducteur $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$ (CIGS) appartenant au groupe (I–III –VI₂) est un matériau avantageux pour la fabrication des cellules solaires en couches minces. Dans ce travail des poudres de $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$ ont été préparées par la mécanosynthèse à différents temps de broyage, par la suite, ces poudres broyées sont déposées par l'évaporation thermique sur de substrats en verre afin d'étudier leurs propriétés structurales et optiques.

La diffraction des rayons X (DRX) est utilisée pour déterminer la structure de poudres, les paramètres cristallins. L'étude de DRX a révélé une structure chalcopyrite avec des paramètres ($a=5,81 \text{ \AA}$ et $c=11,50 \text{ \AA}$). L'étude par le microscope électronique à balayage (MEB) nous a permis de connaître la morphologie de la surface et la taille de grains des couches évaporées à température de substrat $T=300^\circ\text{C}$. L'analyse des spectres de transmittance nous a permis de déterminer la largeur de la bande interdite.

Abstract

The $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$ Semi-conductor (CIGS) belonging to the group (I–III –VI₂) is an advantageous material for the manufacture of thin-film solar cells. In this work $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$ powders were prepared by mechanosynthesis at different grinding times, by These crushed powders are then deposited by thermal evaporation on glass substrates in order to study their structural and optical properties.

X- ray diffraction (XRD) is used to determine the structure of powders, crystalline parameters .The XRD study revealed a chalcopyrite structure with parameters ($a=5,81 \text{ \AA}$ and $c=11,50 \text{ \AA}$). The study by the scanning electron microscope (SEM) allowed us to know the surface morphology and the grain size of the evaporated layers at substrate temperature $T=300 \text{ C}^\circ$. The analysis of transmittance spectra allowed us to determine the width of the forbidden band.

ملخص

إن المركب الشبه ناقل $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$ التابع للمجموعة (I-III-VI₂) هو مادة مفيدة لتصنيع الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة.

تم تحضير هذا المركب بواسطة التخليق الكيميائي في مواقع الطحن المختلفة.

بعد ذلك يتم ترسيب هذه المساحيق بواسطة التبخير الحراري على ركائز زجاجية وذلك من أجل دراسة خصائصها الهيكلية و البصرية.

تستخدم الأشعة السينية (DRX) لتحديد بنية المساحيق المعلمات البلورية كشفت دراسة DRX عن بنية الكالبوريت مع المعلمات . ($a=5.81\text{\AA}$ $C=11.50\text{\AA}$) سمحت لنا الدراسة التي أجراها مجهر المسح الإلكتروني (SEM) بمعرفة شكل السطح وحجم الحبوب للطبقات المتبخرة عند درجة حرارة الركيزة $T=300^\circ\text{C}$ سمح لنا تحليل أطيف النفاذية بتحديد عرض النطاق المحظور

