

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Kasdi Merbah -Ouargla-

Faculté des mathématiques et des sciences de la matière

Département de physique



Mémoire de Master académique
Domaine : Sciences de la matière
Spécialité: Physique des matériaux

Présenté Par :
IDRICI Mohamed Said

Thème

*Etude du composé photovoltaïque
nanostructuré
Chalcopyrite élaboré par mécanosynthèse*

Soutenu publiquement le :07/06/2022

Devant le jury :

✚ BENTOUILA Omar	MCA	Univ.Ouargla	Président
✚ BOURAOUI Hazem	MCA	Univ.Ouargla	Examineur
✚ KHODJA Sebti	MCB	Univ.Ouargla	Encadreur
✚ ATOUI Mohamed	MCA	Univ.Ouargla	Co-Encadreur

Année Universitaire :2021/2022

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*À la mémoire de mon père, que Dieu le garde
dans son vaste paradis,*

À ma très mère, pour son amour et son soutien,

*À mon frère et toutes mes sœurs ainsi que leurs
époux qui m'ont énormément soutenu et
encouragé durant la période d'étude,*

*À tous mes proches qui me donnent le soutien et
la vivacité,*

À tous mes amis qui m'ont toujours encouragé,

*À tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la
réalisation de ce travail.*

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je remercie mon Dieu le tout puissant de m'avoir aidé à accomplir ce modeste travail

Je remercie mon encadreur Monsieur KHODJA Sebti, maître de conférences à l'Université de Ouargla, pour tous les efforts qu'il m'a fait preuve en me dirigeant très minutieusement et de près. Je lui exprime mes sincères reconnaissances de m'avoir partagé son expérience lors des multiples rencontres qu'on a effectuées pendant l'encadrement. Je remercie également mon co-encadreur Monsieur ATOUI Mohamed de m'avoir permis de bénéficier de ces fructueux conseils et de m'initier aux travaux de recherches.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur BENTOUILA Omar maître de conférences à l'Université de Ouargla qui a accepté avec plaisir d'être le président de jury et à Monsieur BOURAOUI Hazem maître de conférences à l'Université de Ouargla de m'avoir honoré de sa présence en sa qualité d'examineur.

Un grand merci à l'ensemble de mes enseignants sans citer de noms pour risque d'omission de la qualité de savoir dispensé et de leur disponibilité pendant les années d'étude.

Merci aussi à tous mes collègues de leur soutien exceptionnel qu'ils m'ont manifesté au fur et à mesure que j'avais besoin durant notre cursus de formation universitaire particulièrement ceux de la spécialité "Matériaux".

Un grand salut à la mémoire de mon père qui nous a quitté dès son jeune âge, je prie mon Dieu le tout puissant de le recevoir dans son vaste paradis.

ملخص

يندرج هذا العمل في اطار الدراسات المتواصلة حاليا حول نصف النواقل ذات الامتصاص العالي و الفجوة المثلى للتطبيقات الكهروضوئية، و من بين المواد المختلفة المتاحة، انصب اختيارنا على CuInSe_2 . و لهذا الغرض تم تحضير عن طريق خليط ستكيومتري من النحاس، السيلينيوم و الانديوم ذوي نقاوة عالية (99.999%)، مسحوقين على حدى خلال 1سا و 3سا بطريقة التحضير الميكانيكي (رحي ذو طاقة عالية) في آلة رحي كوكبي من طراز (Pulverisette 7) (Fritsch 7) في وسط أرغوني. تمدراسة الخواص البنيوية، المرفولوجية و الضوئية للعينتين الناتجتين وذلك بواسطة تقنيات مختلفة للتمييز. بينت حيود الاشعة السينية XRD ان المساحيق تعرض بنية كلكوبريتية (CuInSe_2). كما كشفت الصور المجهرية (MEB) أن المورفولوجية تتعلق بزمن الطحن. إضافة الى هذا فقدتم حساب قياس الحبيبات مساحيق بواسطة طريقتي Scherrer و Hall-Williamson. من جهة اخرى بينت الدراسات الضوئية ان طاقتي الفجوة للمسحوقين الناتجين هي 0.98eV و 1.05eV خلال 1سا و 3سا على الترتيب من الرحي، أنهما قريبين من القيمة المثلى لهذا المركب و التي تقدر ب 1.02eV .

الكلمات المفتاحية: المواد النانوية، الرحي الميكانيكي، CIS، إنعراج الأشعة السينية، المجهر الإلكتروني الماسح، الخواص الضوئية، الفجوة.

Abstract

Structural and Optical properties of nanostructured powders of CuInSe_2 prepared by mechanical alloying process have been studied. Stoichiometric starting elements such as Cu, In and Se of high purity were used to synthesize nanoparticles of CuInSe_2 in a planetary ball mill (Fritsch Pulverisette 7). XRD analysis has showed that the prepared powders have a chalcopyrite structure. To determine the grain size, two approaches have been used; Scherrer and Hall-Williamson (H-W) methods. The obtained values taking into account the micro-deformation induced by milling showed that H-W is the appropriate method. Optical studies have showed that the gap of the two powders is ranging from 0.98eV to 1.05eV for respectively 1h and 3h of milling. The obtained values are close to the optimum value 1.02eV of the CuInSe_2 compound.

Keywords: Nanomaterials, Mechanical alloying, CIS, Xray diffraction, Scanning electron microscopy, optical properties, gap.

Résumé

Les propriétés structurales, morphologiques et optiques des poudres nanostructures préparées par mécanosynthèse ont été étudiées. Les poudres ont été synthétisées à partir des éléments Cu, In et Se de haute pureté au moyen d'un broyeur planétaire (Fritsch Pulverisette 7). La diffraction des rayons X (DRX) a montré que les poudres avaient une structure chalcopyrite. La taille des grains a été déterminée par les méthodes de Scherrer et Hall-Williamson (H-W). Les valeurs obtenues et en tenant compte des micro-déformations induites par le processus de broyage ont révélés que la méthode de H-W est la plus appropriée. Enfin les études optiques ont montré que les gaps des poudres de CuInSe_2 obtenues sont $0,98\text{eV}$ et $1,05\text{eV}$ respectivement pour 1h et 3h de broyage. Ces resultants sont en accord avec la valeur optimale $1,02\text{eV}$ du composé CuInSe_2 .

Mots clés : Nanomatériaux, Mécanosynthèse, CIS, diffraction des rayons X, Microscopie électronique à balayage, propriétés optiques, gap.

Table des matières

Introduction générale	2
Chapitre I : Généralités	
I. Généralités sur le matériau photovoltaïque.....	6
I. 1. Introduction.....	6
I. 2. Effet photovoltaïque	6
I. 3. Contexte énergétique.....	7
I. 4. Interprétation de l'effet photovoltaïque.....	7
I. 5. Cellules solaires photovoltaïques	8
I. 5.1 Constituants d'une cellule solaire photovoltaïque.....	9
I. 5. 1.1 Substrat	9
I. 5.1. 2. Contact ohmique inférieur	9
I. 5. 1.3. Couche absorbante	10
I. 5. 1.4. Couche tampon.....	10
I. 5. 1.5. Oxyde transparent conducteur (OTC).....	10
I. 5.1. 6. Contact ohmique supérieur	10
I.5.2 . Caractéristiques d'une cellule solaire.....	11
I. 5. 2. 1. La source solaire.....	11
I. 5. 2. 2 Modélisation d'une cellule solaire	12
I. 6. Filières des cellules solaires.....	12
I. 6. 1. Silicium cristallin... ..	13
I. 6. 1. 1. Silicium monocristallin.....	13
I. 6. 1. 2. Silicium polycristallin.....	13
I. 6. 1. 3. Silicium amorphe (a-Si).....	13
I. 6. 2. Cellules d'Arséniure de gallium (GaAs).....	13
I. 6. 3. Cellules de Tellure de cadmium (CdTe).....	14
I. 6. 4. Filières CuInSe ₂ (CIS) et CuInGaSe ₂ (CIGS).....	14
I. 7. Propriétés du composé CuInSe ₂	15
I. 7. 1. Propriétés structurales.....	15
I. 7. 2. Diagramme de phase.....	18

I. 7. 3. Propriétés optiques	19
I. 8. Méthodes d'élaboration du matériau CuInSe ₂	21
I. 8. 1. Méthodes d'élaboration des couches minces	21
I. 8. 1. 1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	21
I. 8. 1. 2. Dépôt chimique	22
I. 8. 2. Méthodes d'élaboration de CuInSe ₂ en poudres	24
I. 8. 2. 1. Introduction	24
I. 8. 2. 2. Mécanosynthèse	25
I. 8. 2. 3. Type de broyeurs	26
I. 8. 2. 3. 1. Broyeurs attriteurs	26
I. 8. 2. 3. 2. Broyeurs planétaires	27
I. 8. 2. 3. 3. Broyeurs vibratoires	28
I. 9. Paramètres liés de la mécanosynthèse	28
I. 9. 1. Type de broyeurs	29
I. 9. 2. Forme et matière des jarres	29
I. 9. 3. Vitesse de broyage	29
I. 9. 4. Temps de broyage	29
I. 9. 5. Rapport masses billes/masses poudres	30
I. 9. 6. Température de broyage	30
I. 9. 7. L'atmosphère de broyage	30
I. 10. Mécanisme de la mécanosynthèse	30
I. 10. 1. Ductile-ductile	31
I. 10. 2. Ductile-fragile	31
I. 10. 3. Fragile-fragile	31

Chapitre II : Techniques Expérimentales

II. 1. Préparation des poudres	33
II. 1. 1. Introduction	33
II. 1. 2. Pesées des éléments Cu, In et Se	33
II. 1. 3. Broyage mécanique	34
II. 1. 3. 1. Principe de la méthode	34
II. 1. 3. 2. Mode opératoire	34
II. 1. 4. Elaboration des pastilles(compactage)	36
II. 2. Techniques de caractérisations	36
II. 2. 1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	36

II. 2. 2. Loi de Bragg.....	37
II. 2. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	38
II. 2. 3. 1. Introduction	38
II. 2. 3. 2. Principe du microscope électronique à balayage(MEB)	38
II. 2. 4. Mesures optiques	40
II. 2. 4. 1. Principe du spectrophotomètre	40
II. 2. 4. 2. Interpretation.....	41

Chapitre III: Résultats et discussion

III. Résultats et discussion.....	43
III. 1. Caractérisations structurales	43
III. 1. 1. Calcul des paramètres cristallins	46
III. 1. 2. Calcul de la taille des particules	47
III. 2. Caractérisation morphologique.....	51
III. 3. Caractérisations optiques	53
Conclusion Générale.....	57
Références	59

Liste des Figures

Figure I. 1. Illustration de la conversion photovoltaïque	8
Figure I. 2. Dispositif photovoltaïque utilisant le composé CuInGaSe_2	9
Figure I. 3. Spectre d'émission solaire.....	11
Figure I. 4. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque	12
Figure I. 5. Illustration de l'évolution du rendement photovoltaïque	15
Figure I. 6. Structure sphalérite (Zinc blende) des composés II-VI.....	16
Figure I. 7. Structure cristallographique de la chalcopryrite.....	17
Figure I. 8. Diagramme de phase pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$	18
Figure I. 9. Coefficient d'absorption de certains semi-conducteurs	20
Figure I. 10. Schéma du phénomène de fragmentation lors du broyage.....	25
Figure I. 11. Schéma de la dynamique, fragmentation et de ressoudage des poudres lors du broyage.....	26
Figure I. 12. Broyeur de type Attriteur	27
Figure I. 13. Broyeur planétaire (Fritsch Pulverisette P-7)	27
Figure I. 14. Broyeur vibratoire spex 8000	28
Figure II. 1. Image d'un broyeur planétaire (Pulverisette 7).....	35
Figure II. 2. Broyeur planétaire, principe de mise en rotation des jarres.....	35
Figure II. 3. Principe d'élaboration des pastilles à froid.....	36
Figure II. 4. Principe du diffractomètre	37
Figure II. 5. Principe de la diffraction de rayons X.....	37
Figure II. 6. Illustration d'une interaction particulaire (électron /échantillon).....	39
Figure II. 7. Image et schéma synoptique du microscope électronique à balayage (MEB)	39
Figure II. 8. Représentation schématique du montage d'un spectrophotomètre UV-Visible.....	40

Figure III. 1. Diffractogrammes de poudres de CuInSe_2 traitées pendant 1h et 3h.....	44
Figure III. 2. Variation de la position du pic (112) en fonction du temps de broyage.....	46
Figure III. 3. Comparaison entre les profils des modèles Gaussien et Lorentzien	47
Figure III. 4. Variation de $\delta \cdot \cos\theta$ en fonction de $4 \cdot \sin\theta$	49
Figure III. 5. Image MEB d'une poudre broyée pendant 1h.....	51
Figure III. 6. Image MEB d'une poudre broyée pendant 3h.....	52
Figure III. 7. Variation du coefficient d'absorption α des poudres synthétisées pendant 1h et 3h en fonction de l'énergie $h\nu$ de la lumière incidente.....	54
Figure III.8. Variations de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie incidente $h\nu$	55

Liste des Tableaux

Tableau I. 1. Paramètres usuels des éléments du composé étudié (CuInSe ₂).....	17
Tableau I. 2. Valeurs du gap des matériaux chalcopyrites en fonction des techniques de fabrication	20
Tableau II.1. Résultats de la pesée des éléments du CuInSe ₂	34
Tableau III. 1. Positions des principaux pics des clichés DRX du composé CuInSe ₂	45
Tableau III. 2. Valeurs de la largeur à mi-hauteur δ des pics les plus intenses.....	45
Tableau III. 3. Valeurs des paramètres cristallographiques des poudres de CuInSe ₂	47
Tableau III. 4. Résultats de l'analyse des spectres de diffraction des poudres de CuInSe ₂	48
Tableau III. 5. Valeurs de la taille des grains et des contraintes	50
Tableau III. 6. Taille des cristallites calculées par les méthodes de Scherrer, Hall-Williamson,	51
Tableau III. 7. Compositions ponctuelles des poudres broyées durant 1h et 3h de CuInSe ₂	53

Listes des abréviations et symboles

CIS : Cuivre-Indium-Sélénium

Amx : Air-Masse

PVD : Dépôt physique en phase vapeur

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

CBD : Dépôt en bain chimique

ASTM : American Society for Testing Materials

D : Taille de la cristallite.

δ : Largeur à mi-hauteur (FWHM).

λ : Longueur d'onde.

Å : Angstrom (10^{-10} m).

eV : Electron Volts.

BC : Bande de conduction.

BV : Bande de valence.

UV : Ultraviolet.

E_g : Energie de la bande interdite (gap).

ε : Contrainte.

LED : Diodes Electroluminescentes (Light emitting diodes).

DC : Courant continu (Direct current).

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical vapor deposition).

DRX : Diffraction des rayons X.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

UV-Vis-IR : Ultraviolet-visible-infrarouge.

d_{hkl} : Distance interplanétaire .

T : Transmission.

R : Reflexion.

α : Coefficient d'absorption

A : Absorbance d'un milieu.

H-W : Hall-Williamson

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale

La demande mondiale en énergie est en croissance rapide ces dernières années en raison d'une grande évolution économique générée par un développement important de l'industrie. En effet, cette forte consommation énergétique a entraîné de graves atteintes à l'environnement. De plus elle n'a pas répondu à une satisfaction correcte des besoins, surtout avec la décroissance des ressources naturelles d'énergie. Donc, l'énergie solaire s'avère une alternative intéressante pour aider à combler les besoins énergétiques mondiaux et diminuer les risques des perturbations climatiques de la planète. Pour l'Algérie, cette énergie serait également une chance qui a l'ardeur du soleil comme une de ses richesses. Il est encore trop tôt pour savoir si le solaire constitue vraiment une alternative au pétrole, mais une chose est sûre, le soleil est l'énergie de l'avenir et la solution la plus prometteuse pour le futur énergétique de l'humanité.

La production d'électricité par conversion de l'énergie solaire demeure une solution des plus prometteuses pour le futur énergétique de l'humanité et qui a atteint un stade industriel très avancé. L'énergie photovoltaïque provenant de la conversion de la lumière du soleil en électricité se produit au sein des matériaux semi-conducteurs. Ces derniers ont comme propriété, la libération de leurs porteurs de charge (les électrons et les trous) sous l'influence d'une excitation extérieure. A cet effet des semi-conducteurs de type binaires, ternaires et quaternaires peuvent être proposés en qualité d'absorbeurs. Parmi les semi-conducteurs ternaires pour la fabrication des cellules solaires on cite le diséléniure de cuivre et d'indium CuInSe_2 noté CIS sous la structure chalcopyrite. Ce type de structure est certainement le plus responsable de la grande adaptabilité du matériau CuInSe_2 aux défauts, une aptitude à l'origine de ses bonnes propriétés optiques et structurales comme absorbeur dans une cellule photovoltaïque.

Un des principaux obstacles à franchir pour que le photovoltaïque devienne plus populaire, est le coût par watt d'électricité produite. L'un des moyens proposés pour la diminution du coût par watt, c'est de diminuer considérablement la quantité de matériaux entrants dans la composition de chaque cellule. En effet les cellules solaires à base du matériau CIS atteignent des rendements très élevés dépassant les 19 % en couches minces.

Elles sont très stables et leur durée de vie est très élevée. Les propriétés de ce semi-conducteur CIS sont fonctions de sa technique d'élaboration et de plusieurs paramètres expérimentaux.

L'Algérie réalise donc enfin qu'elle pourrait s'enrichir de cette source d'énergie propre et inépuisable qu'est le soleil. A cet effet, un chantier (centrale électrique hybride gaz-solaire) a tout de même été démarré il y a peu de temps implanté dans une ville de Sud (Hassi R'mel). Le développement de l'énergie solaire nous permettra d'épargner le gaz pour l'exporter ou l'utiliser dans la pétrochimie. A très long terme, on pourra même exporter cette énergie vers d'autres pays.

Les matériaux nanostructurés (ou nanomatériaux) connaissent un intérêt grandissant, en raison de leurs propriétés physiques souvent plus intéressantes que celles des matériaux classiques de même composition, en raison de la taille nanométrique des cristallites et du volume important d'interfaces qui confèrent au matériau des propriétés physico-chimiques particulières et ouvrent des champs d'application nouvelles. Le broyage à haute énergie ou mécanosynthèse (mechanical alloying) constitue un des modes d'élaboration de ces matériaux. Il permet l'élaboration d'alliages à partir d'un mélange d'éléments chimiques à l'échelle atomique. Quant au broyage mécanique (mechanical milling) de systèmes cristallins, il permet d'obtenir des poudres nanostructurées.

Tous les spécialistes s'accordent sur la nécessité de diversifier les sources d'énergie et en particulier de développer les énergies renouvelables entre autres l'énergie photovoltaïque. C'est dans ce contexte fort intéressant à la recherche de nouveaux matériaux destinés aux applications photovoltaïques que nous avons réalisé ce travail.

Ce manuscrit est ainsi présenté sous forme de trois chapitres :

Le chapitre I est consacré à l'étude bibliographique présentant des généralités sur : l'énergie photovoltaïque, les matériaux semi-conducteurs et les propriétés physico-chimiques des composés chalcopyrites de formules générales $I - III - VI_2$.

Le chapitre II traite les étapes de la préparation des poudres ainsi que les techniques expérimentales de caractérisations utilisées pour l'étude de leurs différentes propriétés physico-chimiques. La diffraction des rayons X (DRX) qui reste un moyen efficace a servi à l'analyse de la structure cristalline et les phases éventuelles qui naissent lors de l'élaboration de ce matériau. La microscopie électronique à balayage (MEB) a été

utilisée pour l'étude de la morphologie du composé CuInSe_2 . Enfin des mesures de transmission et de réflexion ont permis de caractériser les propriétés optiques afin de déterminer les valeurs expérimentales, le gap optique (E_g) d'une part et le coefficient d'absorption optique du matériau photovoltaïque d'autre part.

Dans le chapitre III, les différents résultats obtenus à partir des techniques de caractérisations décrites plus haut, seront largement présentés et discutés.

Ce manuscrit s'achève ainsi par une conclusion générale relatant en bref les différentes phases de ce mémoire ainsi que quelques informations relatives à des perspectives futures en particulier : l'optimisation des résultats avec des durées de broyage plus courtes et l'étude investie sur d'autres propriétés intéressantes.

**CHAPITRE I :
GÉNÉRALITÉS SUR LE MATÉRIAU
PHOTOVOLTAÏQUE CuInSe₂**

CHAPITRE. I GÉNÉRALITES SUR LE MATÉRIAU PHOTOVOLTAÏQUE CuInSe₂

I. 1. Introduction

Dans ce chapitre, nous abordons dans un premier temps l'importance de l'énergie photovoltaïque ainsi qu'une description succincte sur le phénomène photovoltaïque. Ensuite nous présentons des généralités sur les cellules solaires et les différentes technologies existantes, et également les techniques d'obtention du composé ternaire cuivre indium Diséléniure (CuInSe₂) considéré comme l'un des matériaux prometteur dans la conversion photovoltaïque qu'il soit sous forme de couche mince, massif ou en poudre.

L'énergie photovoltaïque est une énergie renouvelable illimitée, non polluante et dont l'exploitation cause le moins de dégâts écologiques. Elle provient de la conversion de la lumière du soleil en électricité. Cette conversion se produit au sein de matériaux semi-conducteurs photovoltaïques. Ces matériaux sont constitués par des grains dont la taille souhaitée soit de l'ordre de quelques dizaines de nanomètre. Par ailleurs, cette gamme de dimensions a la propriété de libérer leurs porteurs de charge sous l'influence d'une perturbation extérieure, le rayon solaire à titre d'exemple.

I. 2. Effet photovoltaïque

La conversion de la lumière en électricité a été découverte par le Français Edmond Becquerel en 1839. Il a observé l'apparition d'une différence de potentiel électrique entre deux électrodes plongées dans un électrolyte exposé aux radiations solaires ; c'est le phénomène relatif à l'effet photovoltaïque. Le mot photovoltaïque trouve ses racines dans le mot grec photos, qui signifie lumière (photon) et dans Volta, nom du physicien italien qui a découvert la pile électrique en 1800. D'autre part, Albert Einstein et avec l'apparition de la mécanique quantique a confirmé cette découverte et a donné une signification physique du photovoltaïque grâce à l'effet photoélectrique qui l'a découvert en 1912. Début des années 50, les scientifiques ont approfondi et exploité le phénomène photovoltaïque.

I. 3. Contexte énergétique

Les besoins mondiaux en énergie primaire vont augmenter de 55 % entre 2005 et 2030 à cause de la croissance exponentielle des pays émergents. Face à cette demande toujours incessante et croissante d'une part et l'épuisement des énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon), qui restent néanmoins les sources primaires majoritaires de production d'électricité dans le monde (60%) [1] de l'autre part, le recours aux énergies alternatives est devenu une priorité. Après les crises pétrolières dans les années 1970, l'énergie nucléaire a été très fortement développée, notamment en France, où elle représentait encore en 2005 près de 80 % de la production d'électricité. Cependant, les catastrophes de Three Mile Island (Etats-Unis) et de Tchernobyl (Ukraine) associées au problème du traitement des déchets radioactifs poussent certains gouvernements à diversifier progressivement leurs sources d'énergie. 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. Par ailleurs les énergies renouvelables se définissent, selon l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), comme étant 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 [2]. Parmi ces énergies renouvelables, on peut citer à titre d'exemple l'énergie éolienne, l'énergie marémotrice, la géothermie ou encore l'énergie solaire photovoltaïque qui est l'objet ce travail. D'autre part la terre reçoit de l'énergie solaire de l'ordre de $1,56 \times 10^{18}$ kWh/an, il s'agit donc d'une grande énergie abondante, renouvelable et qui pourrait couvrir parfaitement la totalité ou une grande part de nos besoins énergétiques futurs. L'exploitation de l'énergie solaire qui est donc disponible partout sur terre peut servir deux domaines vitaux le thermique et le photovoltaïque.

I. 4. Interprétation de l'effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque est le résultat de l'interaction de la lumière avec les atomes d'un matériau semi-conducteur dopé (intrinsèque ou extrinsèque). Sous l'effet d'un rayonnement lumineux incident les électrons arrachés des bandes de valence du semi-conducteur vont pouvoir passer dans la bande de conduction et devenir libres.

Il y aura génération au sein du semi-conducteur de plusieurs paires électron-trou (des trous dans la bande de valence et des électrons dans la bande de conduction). Ces dernières sous l'effet du champ électrique, vont s'accumuler sur chacune des faces extérieures de la cellule photovoltaïque.

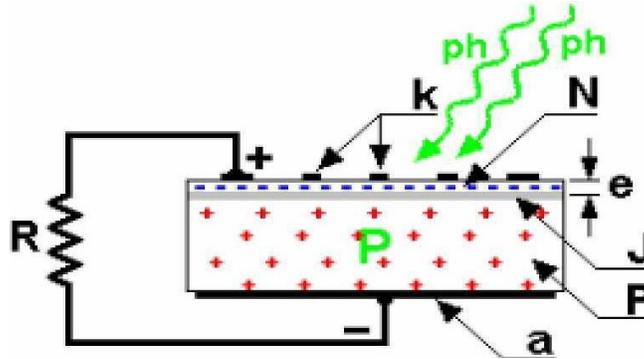


Figure I. 1. Illustration de la conversion photovoltaïque

L'énergie solaire qui arrive au sol est sous forme d'un rayonnement lumineux dont les longueurs d'onde vont de l'ultraviolet à l'infrarouge avec un pic dans le domaine du visible correspondant au jaune-vert ($\lambda=550\text{nm}$). La figure I. 2 illustre un courant électrique circulant dans une charge R branchée aux bornes d'une cellule solaire exposée au rayonnement solaire. Ce dispositif photovoltaïque se comporte alors comme un générateur de courant. On rappelle que la formule de conversion de l'énergie E(eV) des photons incidents en longueurs d'ondes λ (nm) est donnée par la relation $\lambda = 1240/E$.

I. 5. Cellules solaires photovoltaïques

La cellule solaire photovoltaïque est constituée par un ensemble de couches superposées telles que sont présentée sur la figure I. 3. Ces différentes couches sont élaborées à partir de matériaux semi-conducteur qui ont la faculté de transformer directement la lumière solaire absorbée en électricité. Parmi les semi-conducteurs les plus utilisés sont le Silicium (Si) et le Germanium (Ge), éléments de la quatrième colonne du tableau de Mendeleïev. Pour garantir une photo-génération constante, ces semi conducteurs doivent subir un dopage.

Il existe d'autres types de semi-conducteurs, binaires (formés par deux éléments), ternaires (trois éléments) et autres... A l'heure actuelle, les meilleures cellules photovoltaïques à haut rendement utilisent les composés semi-conducteurs chalcopyrites (CuInSe₂, CuInGaSe₂...) comme absorbants, sous forme de couches minces. Parmi les avantages de ce type de dispositif, son faible coût de fabrication.

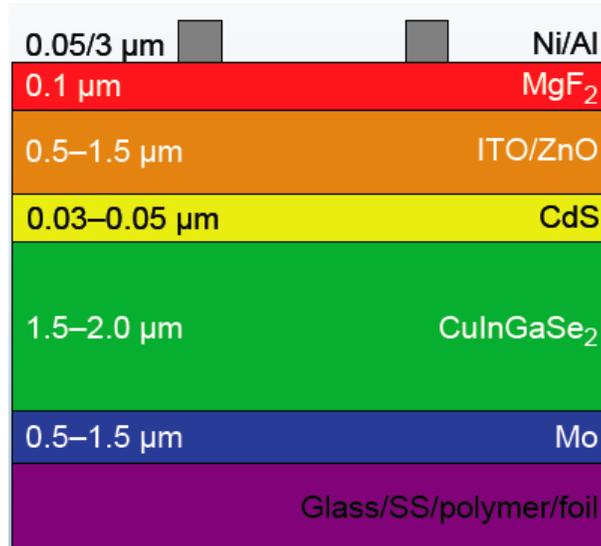


Figure I. 2 Dispositif photovoltaïque utilisant le composé CuInGaSe₂ [3]

Le schéma illustré par la figure. I. 3 fait ainsi apparaître un ensemble de matériaux déposés dans un ordre bien établi que nous allons décrire en détail :

I.5. 1. Constituants d'une cellules solaires photovoltaïques

Substrat

Il sert de support pour les différentes couches à déposer. Le plus souvent, il peut être un verre sodé, un matériau flexible, un métal ou une céramique.

Contact ohmique inférieur

Souvent le Molybdène ou l'ITO d'épaisseur 1µm, servant comme contact de retour, il fait collecter les charges qui risquent d'être transmises. Ces contacts ohmiques se déposent sur des substrats en verre sodé en général.

Couche absorbante

La couche absorbante d'épaisseur 1 à 2 μm doit avoir un grand coefficient d'absorption dans le spectre visible, une bande interdite de préférence directe de valeur allant de 1.1 à 1.7 eV et une conductivité généralement de type p de valeur $10^{-2} (\Omega.\text{cm})^{-1}$.

Couche tampon.

C'est une couche mince d'épaisseur 50 nm souvent le CdS de type n, de conductivité comprise entre 10^{-9} et $10^{-5} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ et un gap allant de 2,2 eV à 2,35 eV [4]. Elle est directement déposée sur le matériau absorbant. D'autres types de couches tampons, telles que In_2S_3 , ZnS, ZnSe et ZnO ont été utilisées à la place du CdS et qui ont donné 18% et 16,4% pour ZnS et In_2S_3 déposées par CBD [5]. Cependant ces deux derniers matériaux ont provoqués une instabilité des propriétés de la cellule [6-7]

Oxyde transparent conducteur (OTC).

La couche d'oxyde transparent conducteur (OTC) doit posséder une bonne conductivité électrique et une transparence optique importante pour avoir un rendement optimum de la cellule. L'oxyde de zinc (ZnO) avec son gap de 3,2eV est le matériau le plus souvent utilisé. D'autres oxydes (OTC) ont été également mis au point, tels que SnO_2 , In_2O_3 ...

Contact ohmique supérieur

Cette couche métallique en Al en général est similaire au contact inférieur et sert à collecter les porteurs de charge. A ceci une couche anti-réflexion (MgF_2) est parfois ajoutée pour absorber le maximum de photons.

I. 5.2 Caractéristiques d'une cellule solaire photovoltaïque

I. 5.2.1 La source solaire

En traversant l'atmosphère, le rayonnement solaire subit une atténuation et une modification de son spectre. Ainsi la couche d'ozone absorbe la majeure partie du rayonnement ultra-violet tandis que la vapeur d'eau absorbe le rayonnement infrarouge. Le rayonnement

solaire arrivant au sol dépend de l'épaisseur de l'atmosphère traversée et n'est donc pas homogène sur toute la surface de la terre. Pour tenir compte de ces différences, on introduit un coefficient x appelé masse atmosphérique ou nombre d'air masse (AMx) qui correspond à la perte de l'énergie solaire par l'absorption dont l'expression est :

$$x \approx \frac{1}{\sin \theta} \quad \text{I. 1}$$

Dans cette expression, θ représente l'élévation du soleil sur l'horizon, comme le montre la figure I. 3. Le soleil situé au zénith, correspond aux conditions AM1 quand les rayons lumineux traversent une épaisseur d'atmosphère prise comme unité égale à 7,8 km.

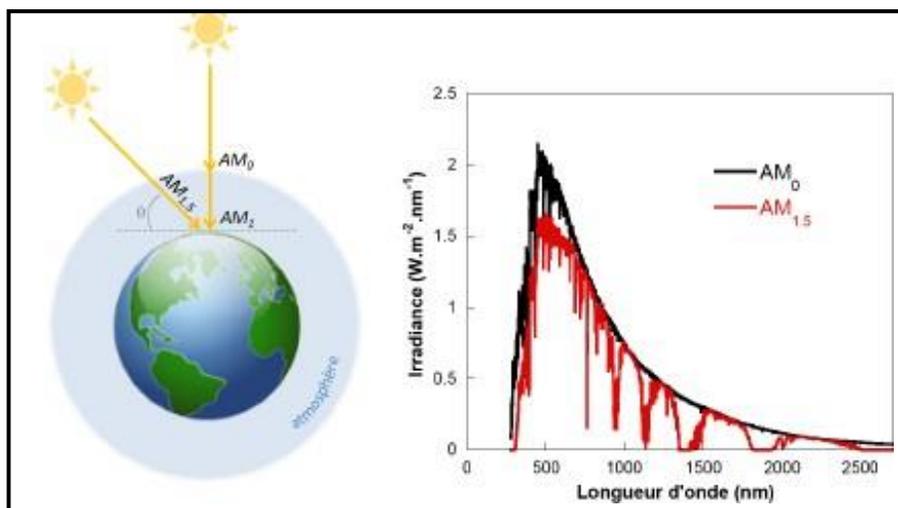


Figure I. 3. Spectre d'émission solaire [8]

I. 5. 2.2 Modélisation d'une cellule solaire photovoltaïque

Une cellule solaire photovoltaïque se comporte comme un générateur de courant lorsqu'elle se trouve sous une luminescence solaire. Son schéma équivalent est illustré par la figure I.4.

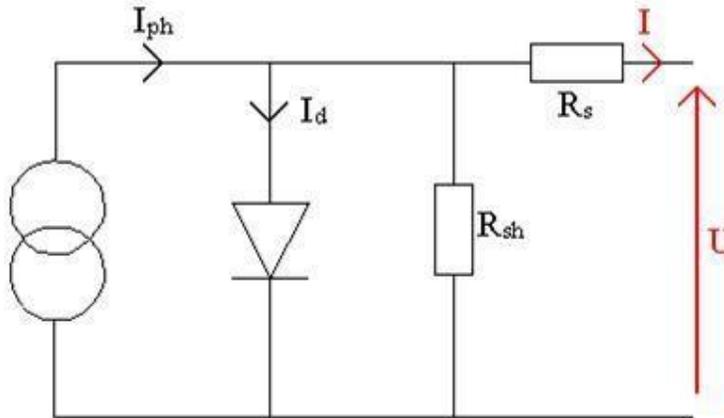


Figure I. 4 Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque

Les grandeurs qui caractérisent cette cellule photovoltaïque sont :

I_{ph} : Photo courant ou courant généré par l'éclairement ;

I_d : Courant de saturation de la diode ;

R_s : Résistance série, qui comprend les effets volumiques, l'impédance des électrodes et des matériaux ;

R_{sh} : Résistance shunt, elle est en général très élevée qui due aux effets de bords et aux recombinaisons en volume (conduction de fuite) ;

I. 6. Filières des cellules solaires photovoltaïques

Il existe une panoplie de cellules solaires qui se distinguent par des techniques de fabrication appropriées, utilisant des couches absorbantes massives ou en couches minces. Ces cellules solaires organisées en filières sont potentiellement prometteuses, bien qu'elles offrent des rendements industriels faibles.

I. 6. 1. Silicium cristallin

Vu l'abondance du silicium, sa non toxicité et des techniques de fabrication faciles, il est et demeure le matériau le plus utilisé dans l'industrie photovoltaïque. Sa filière comprend les sous filières suivantes :

I. 6. 1. 1. Silicium monocristallin

Les cellules à base de ce matériau de gap 1,1 eV sont fabriquées en forme de plaquettes découpées à partir d'un lingot de haute pureté. On a enregistré un rendement en laboratoire de 25% [9] et un rendement industriel allant de 15 et 17% [10].

I. 6. 1. 2. Silicium polycristallin

Les cellules à base de ce type de matériau sont fabriquées en forme de plaquettes à partir également d'un lingot obtenu cette fois ci par des procédés de solidification unidirectionnelle. L'efficacité de la cellule en laboratoire est de 20,4 % [9] alors que le rendement industriel varie de 11-14% [10]

I. 6. 1. 3. Silicium amorphe (a-Si)

Le silicium amorphe en couches minces ayant un gap égal à 1,8 eV, a été le premier matériau utilisé pour réaliser une cellule solaire en couche mince et ce grâce à sa forte absorption. Cependant, son rendement à l'échelle industrielle est compris entre 6% et 9% et celui en laboratoire est de l'ordre de 11% [11]. Cette faible efficacité est due aux défauts et aux désordres que renferme la structure

I. 6. 2. Cellules d'Arséniure de gallium (GaAs)

L'arséniure de gallium GaAs est un composé binaire de gap direct de 1,42 eV. Les différentes études menées sur ce matériau ont permis d'obtenir des rendements en laboratoire compris entre 25 et 30% [12-16]. Une cellule multi-jonctions à base de GaAs a permis d'atteindre 40% de rendement [17].

I. 6. 3. Cellules de Tellurure de cadmium (CdTe)

C'est un matériau de choix à cause de ses propriétés optiques optimales, c'est-à-dire un gap direct de l'ordre de 1.5 eV et une forte absorption dans tout le spectre solaire. Ce matériau a vu les premières hétérojonctions CdTe/CdS/SnO₂/verre en 1964. Le composé CdTe a donné des rendements en laboratoire de 16,7 % [9].

I. 6. 4. Filières CuInSe₂ (CIS) et CuInGaSe₂ (CIGS)

Le composé CuInSe₂ (CIS) a été synthétisé pour la première fois par Hahn en 1953 [18]. En 1974, il a été proposé comme matériau photovoltaïque, avec une puissance de conversion efficace de 12% sur une structure utilisant un monocristal [19]. Au cours de l'année 1983-1984, Boeing Corp rapportait un succès de 10% sur une couche mince polycristalline de CuInSe₂ obtenue par co-évaporation [20] et en 1987 Arco Solar atteignait 14,1% [21]. Ces matériaux à base de CIS de gap approximativement 1eV en couches minces de 1 à 2 μm d'épaisseur sont d'un intérêt particulier pour les applications photovoltaïques et ce grâce à leur fort coefficient d'absorption optique de l'ordre de 10^5 cm^{-1} [22]. En laboratoire ce composé a donné un rendement de 17,2 % et au niveau industriel une efficacité de conversion allant de 13 à 14 % [23]. Par ailleurs, Siemens entrait dans la course de la production des dispositifs photovoltaïques en faisant apparaître en 1998 les premiers modules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) [24]. Des essais en laboratoire ont permis d'obtenir des rendements de l'ordre de 18,8% sur une surface de 0,5 cm² d'une cellule de laboratoire [25]. L'alliage (CIGS) élaboré par co-évaporation [26] où une partie de l'indium a été remplacée par du gallium ce qui permet d'élargir l'énergie de la bande interdite à 1,68eV a atteint un rendement de 19,9% [27]. En sa qualité d'absorbeur, il est aujourd'hui de loin le composé le plus intéressant dans le domaine de la conversion photovoltaïque. Le rendement de la cellule solaire utilisant le quaternaire Cu(In,Ga)Se₂ atteint actuellement au niveau laboratoire 20,3% [28]. Sur la figure I.5, nous avons reportés les valeurs du rendement de certains matériaux enregistrées au cours de ces trois dernières décennies.

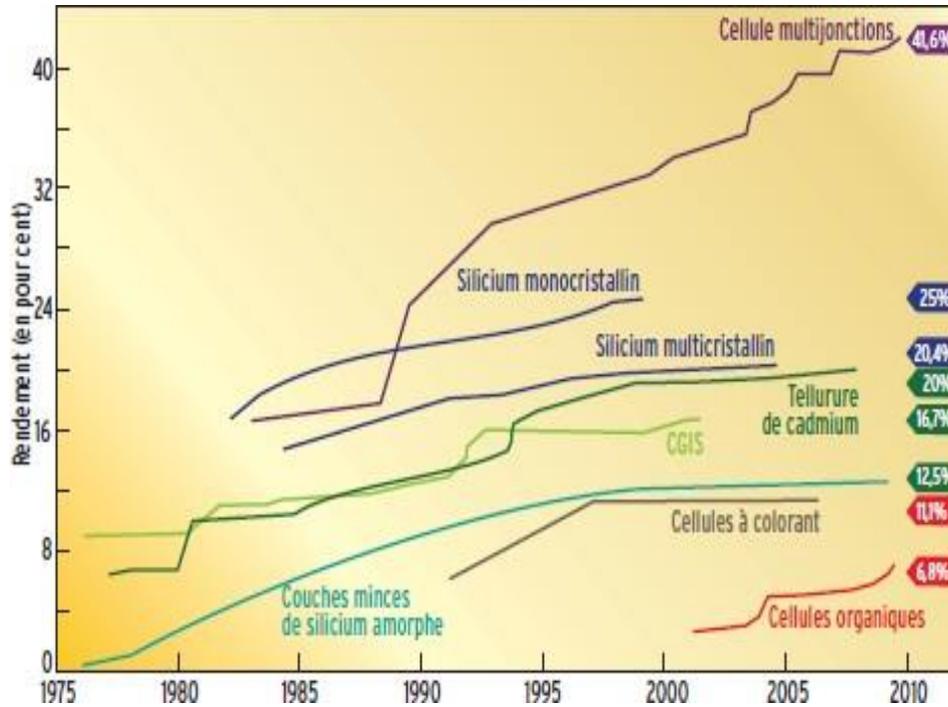


Figure I. 5. Illustration de l'évolution du rendement photovoltaïque.

I. 7. Propriétés du composé CuInSe_2

I. 7. 1. Propriétés structurales

Le composé CuInSe_2 (CIS) de la famille des matériaux semi-conducteurs de formule I-III- VI_2 , cristallise sous deux formes allotropiques différentes. La structure sphalérite présentée sur la figure I.6 appartient au système cubique à faces centrées du groupe d'espace F-43m.

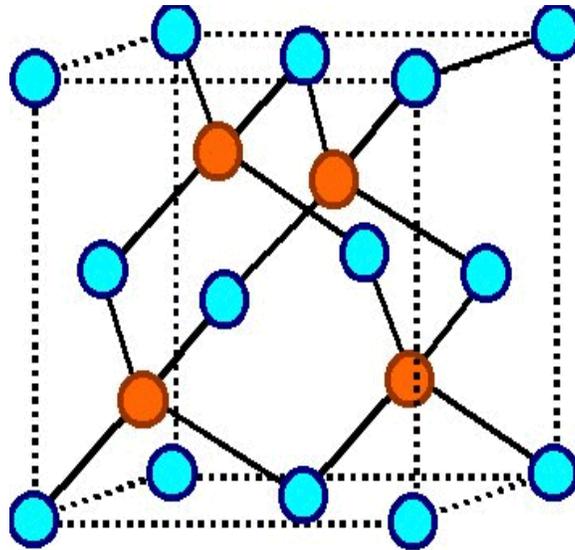


Figure I. 6. Structure sphalérite (Zinc blende) des composés II-VI

Dans cette structure, les cations (les atomes de Cu et d'In) sont répartis au hasard sur le site du réseau alors que les anions (les atomes de Se) sont aux centres des tétraèdres cationiques formant un cubique à faces centrées (structure de la Zinc Blende). Quand à la structure chalcopyrite illustrée par la figure I.7, elle appartient au système tétragonal ($a=b \neq c$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) et au groupe d'espace (I-42d). Dans ce cas l'atome de sélénium a deux liaisons avec l'atome de cuivre et deux liaisons avec l'atome d'indium. Cette structure est formée par la superposition de deux cellules cubiques le long de l'axe z. Etant donné que les forces de liaisons entre l'atome de Se et l'atome de Cu et celles de Se et d'In sont différentes, la maille élémentaire est légèrement tordue. Cette déformation est exprimée par le paramètre μ égal à $c/2a$ généralement différent de un [29].

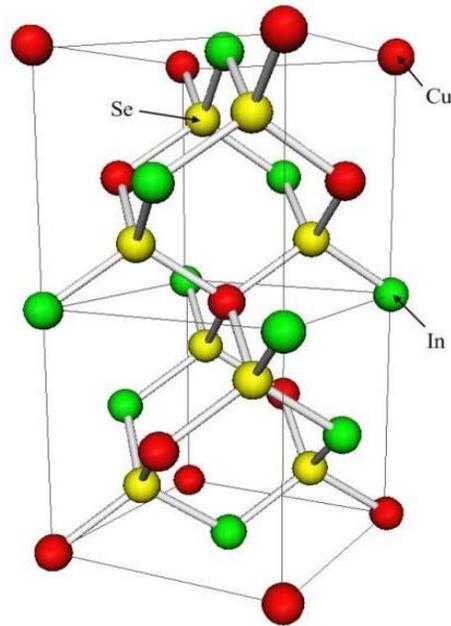


Figure I.7. Structure cristallographique de la chalcopyrite

Dans le tableau.I.1, nous avons regroupé les paramètres usuels des éléments du CuInSe₂.

Tableau I. 1 Paramètres usuels des éléments du composé étudié (CuInSe₂)

Elément	Cu	In	Se
Masse atomique (g/mole)	63,546	114,818	78,96
Densité (g/cm ³ à 300K)	8,96	7,31	4,79
Température de fusion (°C)	1083,4	156,6	27
Température d'ébullition (°C)	2595	2030	685
Rayon atomique (pm)	127,8	162,6	116

I. 7. 2. Diagramme de phase

Le diagramme de phase de CuInSe₂ illustré par la figure I.8, montre que lors de la solidification du composé chalcopyrite, il y a formation de la phase sphalérite δ-CuInSe₂ et de la chalcopyrite α-CuInSe₂. Le matériau selon le diagramme d'équilibre de Palatnik [30] apparaît fondre de façon incongruente engendrant une distribution hétérogène des éléments constitutants.

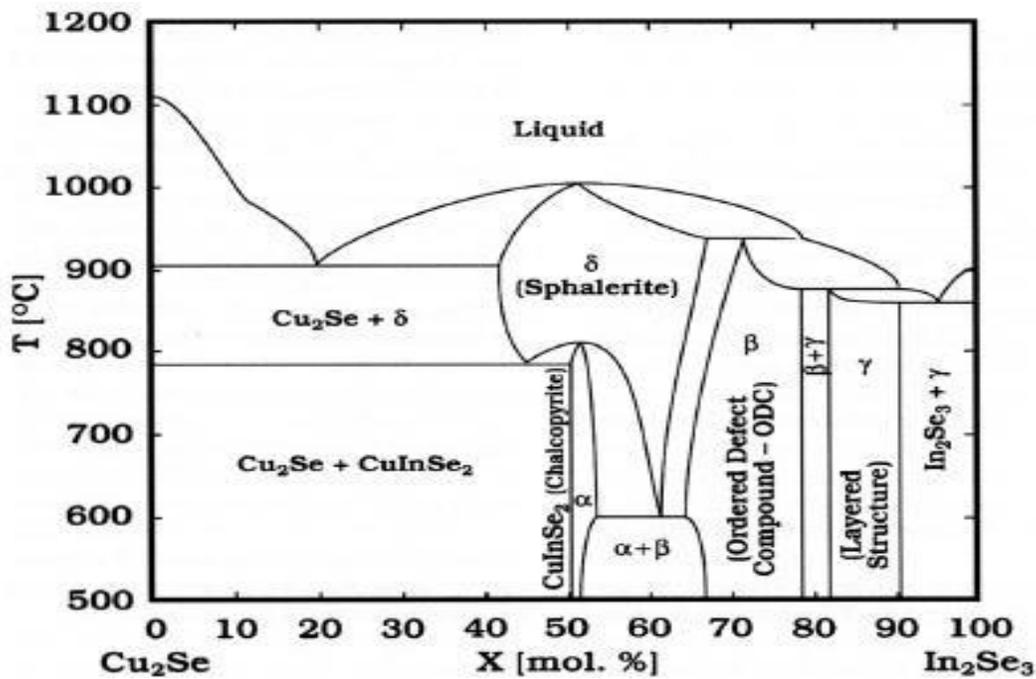


Figure I.8. Diagramme de phase pseudo-binaire Cu₂Se-In₂Se₃.

La transition ordre-désordre c'est-à-dire de la sphalérite vers la chalcopyrite apparaît à partir de 810°C. Le domaine de solubilité de la chalcopyrite est situé dans un domaine très étroit. Par ailleurs, la présence des phases secondaires (binaires ou ternaires), ainsi que les phases secondaires riches en Cu, et en In influent sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces à base du composé CuInSe₂. Pour cela, il est souhaitable de les éliminer ou au moins les limiter. De plus la phase secondaire binaire In₂Se₃ apparaît avec 50 mole % en présence de l'unique phase de CuInSe₂ la chalcopyrite et avec 55mole % lors d'une composition riche en In.

D'autre part le rapport Cu/In est compris entre 0.82 et 1 lorsque la phase chalcopyrite apparaît seule et quand il est supérieur à 1 c'est la formation d'une phase binaire Cu₂Se. Dans le cas où il est inférieur à 0,8, le matériau s'attend à contenir les phases ternaires dites OVC (Ordered vacancy compounds) Cu₂In₄Se₇ et CuIn₃Se₅ [31].

I. 7. 3. Propriétés optiques

Les paramètres optiques tels que l'absorption, la transmission et la réflexion interviennent d'une manière directe dans le comportement des cellules photovoltaïque et en particulier le rendement. Les études menées jusqu'à l'heure actuelle ont démontré que le composé CuInSe₂ en couche mince se caractérise par un haut coefficient d'absorption supérieur à 10⁵ cm⁻¹ [32] et un gap optique assez intéressant de l'ordre de 1 eV [33]. Deux autres facteurs importants limitant l'efficacité de conversion sont la mobilité et la longueur de diffusion des porteurs générées. L'absorption est déterminée à partir des mesures expérimentales de la transmission T et la réflexion R à travers l'expression suivante :

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

Dans le cas des semi-conducteurs à transition directe, la loi qui relie l'énergie de transition E_g et l'énergie des photons incidents est de la forme :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad \text{I. 3}$$

A est une constante qui dépend de la densité des états associés aux photons absorbés, hν est l'énergie des photons incidents, E_g l'énergie de la bande interdite et α est le coefficient d'absorption. Le gap E_g est déterminé à partir de l'extrapolation de la partie droite de la courbe (αhν)² avec l'axe des énergies hν. Dans le tableau I. 2 sont portées quelques valeurs du gap de certains matériaux ternaires chalcopyrites, leurs méthodes d'élaboration et les techniques de caractérisation utilisées.

Tableau I. 2. Valeurs du gap des matériaux chalcopyrites en fonction des techniques de fabrication.

Composés	Méthode de préparation	Technique de caractérisation	Gap E _g (eV)	Référence
CuInSe ₂	Evaporation flash	Transmission/ Réflexion	0,98	[34]
CuInSe ₂	Séquentielle	Transmission/ Réflexion	0,98	[35]
CuGaSe ₂	Evaporation flash	Transmission/ Réflexion	1,66	[36]
CuGaSe ₂	Evaporation flash laser	Transmission/ Réflexion	1,78	[37]
CuGaSe ₂	Evaporation flash	Transmission/ Réflexion	1,88	[38]

La figure I. 9 montre les variations du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie incidente $h\nu$ de certains matériaux photovoltaïques, en observant clairement que le composé CuInSe₂ possède le coefficient le plus important.

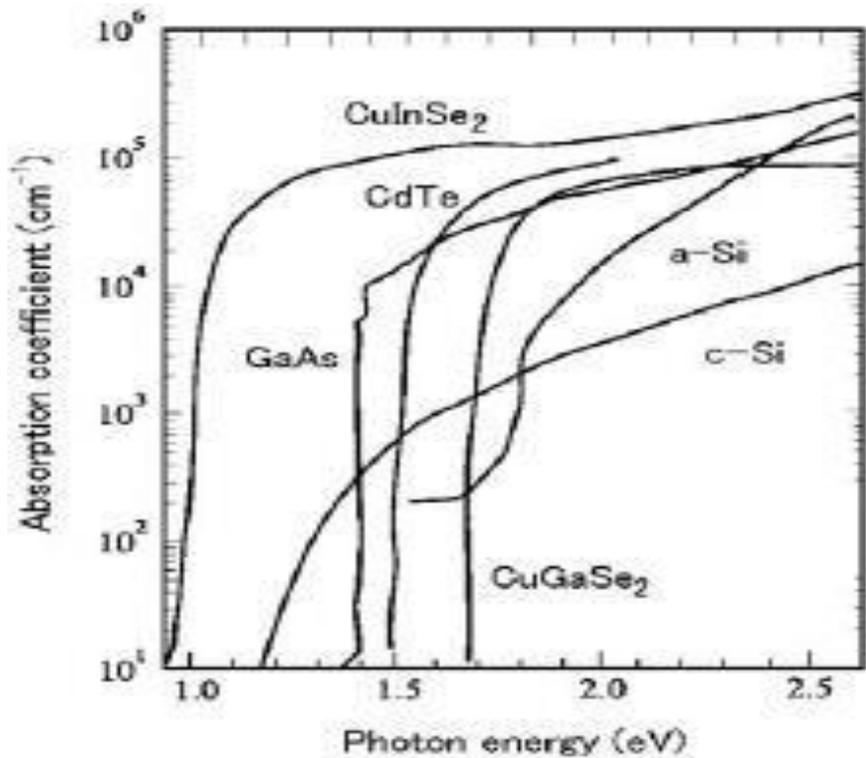


Figure I. 9. Coefficient d'absorption de certains semi-conducteurs [39]

I. 8. Méthodes d'élaboration du matériau CuInSe₂

Il existe différentes techniques d'élaboration du composé CuInSe₂ qu'il soit à l'état massif, couche mince ou poudre nanostructurée :

I. 8. 1 Méthodes d'élaboration des couches minces

Une couche mince est un film fin dont l'épaisseur a été fortement réduite allant de quelques μm à quelques nm. Le processus de croissance d'une couche mince passe par trois étapes :

- Production des espèces ioniques, moléculaires ou atomiques du matériau à déposer sur un substrat.
- Transport des espèces sous environnement gazeux ou inerte.
- Condensation des espèces pour former un dépôt solide.

Il existe plusieurs méthodes de dépôt des couches dont :

I. 8. 1. 1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition) est un procédé qui consiste à utiliser un matériau en vapeur pour le déposer sur un substrat quelconque [40].

❖ Dépôt par évaporation thermique

Il consiste à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur un substrat. Le matériau à déposer est placée dans un creuset dont la température est supérieure à celle du matériau. L'application de cette technique permettra de produire le composé CuInSe₂ par évaporation simultanée des différentes constituants (Cu, In, Se). L'opération se fait sous atmosphère d'un gaz rare ou sous vide. Ce procédé a permis à une équipe du Laboratoire national de l'énergie renouvelable d'atteindre un rendement de 19,9% sur CIGS [41].

❖ Dépôt par évaporation au canon à électrons

La technique d'évaporation au canon à électrons, consiste à chauffer par effet joule un matériau à l'aide d'un faisceau d'électrons focalisé sur une cible grâce à l'action conjuguée d'une

différence de potentiel et d'un champ magnétique. La cible vaporisée va se déposer sur le substrat.

❖ Dépôt par pulvérisation cathodique (Sputtering)

La pulvérisation c'est l'extraction sous vide des atomes du matériau cathode (cible) à déposer. Des ions Ar⁺ (atomes d'Argon ionisés ou plasma) accélérés par un potentiel électrique viennent bombarder la cathode, les atomes de cette dernière sont arrachés et vont se déposer sur le substrat. Le rendement d'une cellule photovoltaïque élaborée à partir de CuInSe₂ a atteint 11.3% [42].

❖ Dépôt par faisceau laser (ablation laser)

La méthode consiste à diriger un faisceau laser pulsé et focalisé sur le matériau à déposer. Au contact de la matière, ce faisceau va arracher les atomes qui vont se déposer sur le substrat. Ce dépôt s'effectue dans un environnement ultravide [43,44].

I. 8. 1. 2. Dépôt chimique

❖ Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Il s'effectue en général dans un four à une température variant de 800 à 1000 °C dans lequel on introduit les espèces réactants. Selon les valeurs de la pression de dépôt, on modifie la qualité des couches pour obtenir les propriétés physico-chimiques voulues. Quand à la préparation de CuInSe₂, on provoque des réactions chimiques entre les gaz ou les vapeurs contenant les éléments Cu, In, Se ou bien entre les précurseurs de ces éléments qui sont des métallo-organiques, qui se décomposent à une température de 500°C [45].

❖ Sol-gel

C'est une technique qui consiste à préparer une suspension appelée (Sol) à partir des précurseurs contenant les éléments du matériau à déposer. A partir des réactions, le système se trouvant dans l'état gel se solidifie par évaporation [46- 47].

Deux types de procédé sont utilisés pour obtenir des couches minces à savoir le trempage (dip-coating) et la centrifugation (spin-coating). L'avantage du procédé sol-gel réside dans la possibilité de contrôler l'homogénéité de la nanostructure au cours de la fabrication. Malgré que cette technique souffre de deux inconvénients à savoir la faible épaisseur de dépôt et la courte durée de vie des solutions préparées, elle demeure une méthode chimique très utilisée pour préparer le matériau CuInSe₂.

❖ Spray

Cette méthode consiste à utiliser une solution de précurseurs qui contiennent des éléments constituant le matériau à déposer. La solution est ensuite vaporisée puis projeté à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. A noter que cette expérience peut être réalisée en l'air libre. On a réussi à déposer des couches de CuInSe₂ à partir d'une solution contenant du chlorure d'indium InCl₃, du chlorure cuivreux CuCl et du diméthylsélénio-urée [48-49] où il a été mis en évidence l'existence d'une phase chalcopyrite. Sarro et al ont pu élaborer des couches de CuInSe₂ par spray ayant une conductivité de type p et une résistivité de 10² Ω.cm [50].

❖ Electrodeposition

L'électrodeposition est une technique de dépôt de couches minces en phase liquide basée sur les réactions d'oxydoréduction. Le procédé utilise des bains électrolytiques contenant les éléments Cu, In et l'acide sélénique H₂SeO₃. Les cations se déchargent au début de l'électrolyse sur la surface cathodique [51-52] La réaction globale de l'électrodeposition pour le composé CuInSe₂ est de la forme :



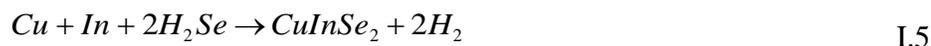
Le CuInSe₂ électrodéposé a donné en laboratoire des rendements d'environ 5,6% [53]. L'étude est toujours en progrès pour l'amélioration. Des traitements de recuits ont été opérées afin d'obtenir des couches qui permettent d'atteindre de meilleurs résultats. L'avantage de ce procédé est qu'il n'exige ni un équipement cher ni un travail sous vide.

❖ Dépôt en bain chimique (CBD)

Le dépôt en bain chimique ou chemical bath deposition (CBD) est l'une des méthodes chimiques pour déposer des couches minces. Elle est moins coûteuse et facile à réaliser. Les couches minces de CuInSe₂ sont déposées sur des substrats immergés dans des solutions diluées contenant des ions métalliques et une source de chalcogénure [54]. Des réactions chimiques aboutissent à la précipitation d'une couche mince de CuInSe₂ sur un substrat. Le seul inconvénient de cette méthode est lié à la protection de l'environnement (solution déversée après chaque usage).

❖ Sélénisation

Pour obtenir l'absorbeur CIS, on fait réagir à haute température un film métallique de Cu, In dans une atmosphère gazeuse (H₂Se ou Se). L'absorption et la diffusion de H₂Se assurent une meilleure uniformité de la composition. Ce processus a un débit plus élevé que la coévaporation et une uniformité de la composition. La sélénisation est donnée par la réaction :



Notons qu'un rendement de 11% d'une cellule à base du composé CuInSe₂ a été obtenu [55-56] selon cette technique.

I. 8. 2. Méthodes d'élaboration de CuInSe₂ en poudres

I. 8.2.1. Introduction

De nombreux travaux sur la synthèse des matériaux nanostructurés se sont rapidement développés au cours de ces deux dernières décennies. Ces matériaux grâce à leur structure nanocristalline acquièrent une large gamme de propriétés physiques. Ces dernières peuvent être améliorées par le contrôle de la taille des grains qui les constituent [57-58] et ce pour des applications dans divers domaines entre autres l'optoélectronique. Actuellement, il existe plusieurs méthodes d'obtention de ce type de matériaux notamment sous forme d'alliage tel que le broyage à haute énergie ou la mécanosynthèse.

I. 8. 2. 2. Mécanosynthèse

Cette méthode consiste à produire des poudres de métal pur, intermétallique et alliages de composition stœchiométrique connue par voie de fragmentation telle que illustrée par la figure I.10. Elle peut produire de grandes quantités de poudre contrairement aux autres techniques et dont la taille des grains n'est pas nécessairement homogène.

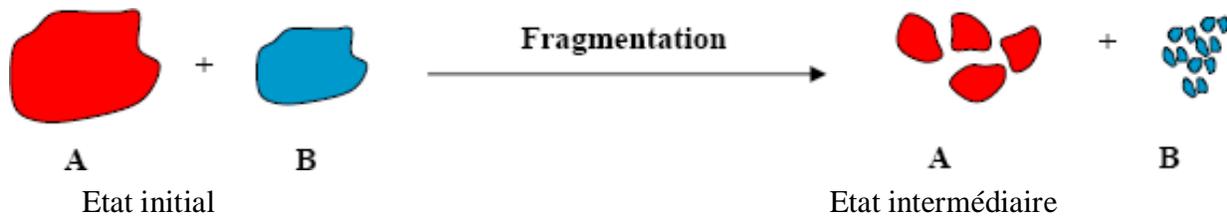


Figure I. 10. Schéma du phénomène de fragmentation lors du broyage

La mécanosynthèse (Mechanical alloying) est un outil puissant permettant la production de poudres nanostructurées métastables, à partir d'un mélange de poudres à gros grains. Elle a été d'abord réalisée dans les années 70 pour produire des superalliages à base de nickel, renforcés par des dispersions d'oxydes appelés ODS (Oxide Dispersive Strength), puis dans les années 80 pour produire des composés intermétalliques hors équilibre. Elle se définit alors comme un procédé de synthèse de matériaux (composés alliages, etc....) par cobroyage à sec dans un broyeur à haute énergie. Lors du broyage des transformations de phase peuvent se produire qui sont dues aux chocs intenses des billes en mouvement avec les particules à l'intérieur des récipients. D'autre part la combinaison de tous les mouvements crée un effet de frottement des billes qui restent collées contre la paroi quelques instants avant d'être renvoyées violemment par la force centrifuge contre la paroi diamétralement opposée. C'est l'une des multiples techniques permettant d'obtenir des matériaux de taille nanométrique, à partir d'une succession de chocs mécaniques (fracture et soudage) sur les particules de la poudre à l'intérieur d'un conteneur telle que indiquée sur la figure I. 18 et ce à des températures relativement modérées [59-60].

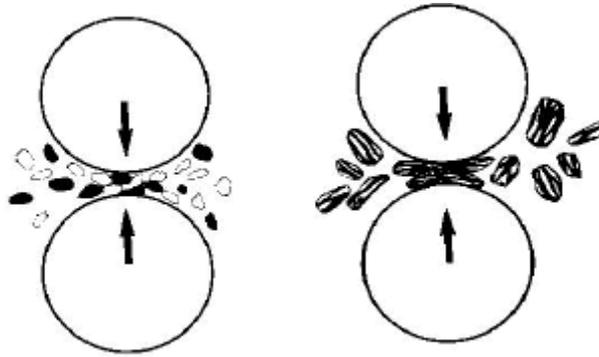


Figure. I.11. Schéma de la dynamique, fragmentation et de ressoudage des poudres lors du broyage

Généralement le produit obtenu (composé amorphe ou cristallin) se présente sous la forme de poudres à grains nanométriques séparés par des joints, dont la taille varie de 10 à 100 nm. L'épaisseur moyenne des joints de grains est de l'ordre de quelques couches atomiques.

I. 8. 2. 3. Types de broyeurs

Différents types de broyeurs sont utilisés pour produire des poudres mécaniquement alliées. Ils se distinguent par la capacité, l'efficacité de broyage, et les arrangements additionnels tels que le refroidissement et/ou l'échauffement. Nous donnerons à présent une brève description de chaque broyeur.

I. 8. 2. 3. 1. Broyeurs attriteurs

Ils sont destinés pour des applications industrielles. Historiquement (en 1922), il a été utilisé par A. Szigari. Le broyeur de type "attriteur" présenté par la figure. I.12 est utilisé pour la vulcanisation du Caoutchouc. C'est un broyeur conventionnel muni d'un cylindre qui sera à moitié rempli, en mouvement de rotation. Le broyage s'effectue à partir des chocs entre les billes et le matériau. Ce type de broyeur peut traiter une quantité de poudres de 0,5 à 40kg contenue dans un cylindre. Cependant, ces broyeurs bien adaptés à la production industrielle, le sont nettement moins pour les études de recherches et développement.

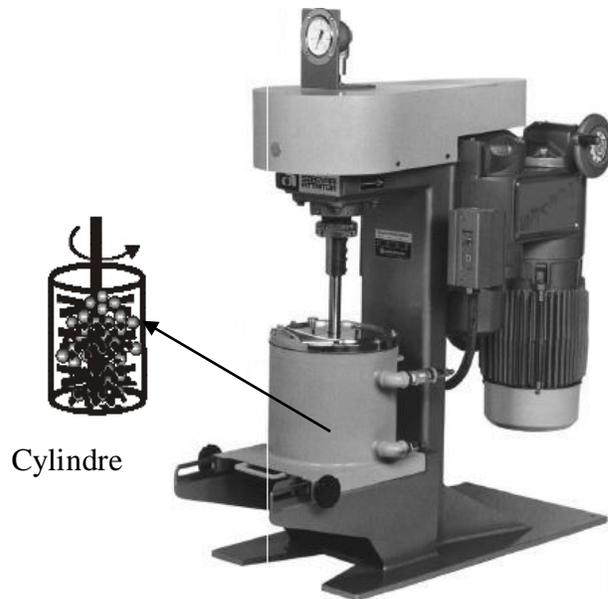


Figure I.12. Broyeur de type Attriteur

I. 8. 2. 3 .2 Broyeurs planétaires

Le broyeur planétaire illustré par la figure. I.13, est muni d'un plateau et des jarres (2ou4), d'une capacité de 10 à 250 cm³. Le broyage dans ce type d'appareils s'effectue par la Combinaison de deux mouvements de rotation en sens opposé l'un des jarres et l'autre du plateau. Des forces centrifuges dues à ces mouvements provoquent des chocs entre les billes, les particules de l'échantillon et les jarres permettant ainsi d'avoir une poudre très fine de taille nanométrique.

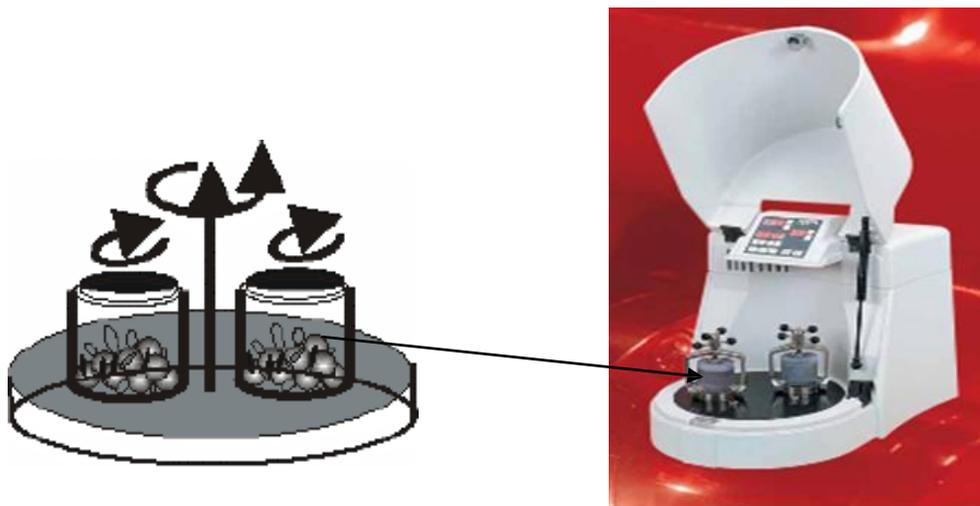


Figure I.13. Broyeur planétaire (Fritsch Pulverisette P-7)

I. 8. 2. 3. 3. Broyeurs vibratoires

Le broyeur vibratoire spex 8000 de capacité 10cm³ comme s'est illustré sur la figure. I.14, est constitué d'une seule jarre qui peut contenir de 10 à 20g. Cette dernière est animée d'un mouvement vibratoire dans trois directions orthogonales à haute fréquence, permettant ainsi de générer des chocs entre les billes et le matériau. A cause de l'amplitude du mouvement de la jarre et la vitesse de rotation, ces broyeurs sont considérés les plus énergétiques.



Figure I. 14. Broyeur vibratoire spex 8000

I. 9. Paramètres liés de la mécanosynthèse

Le mécanosynthèse est un processus complexe exigeant l'optimisation d'un certain nombre de facteurs afin d'obtenir la phase et/ou la structure désirée du produit synthétisé. Parmi ces paramètres, il y a ceux ayant un effet direct sur la nature des poudres traitées dont :

I. 9. 1 Type de broyeurs

Il existe un certain nombre de broyeurs qui se différencient par leur capacité, vitesse d'exécution la nature et la quantité de la poudre, la contamination des poudres et la constitution des jarres. Cependant, les broyeurs de marque SPEX sont employés pour le criblage d'alliage. Les broyeurs planétaires ou attriteurs sont employés pour produire de grandes quantités.

I. 9. 2. Forme et matière des jarres

La matière employée pour les jarres est importante en raison de l'influence du milieu de broyage sur les murs entre autre la contamination qui demeure inévitable. Quand à la forme des jarres, elle influe sur la nature du broyage. Généralement, les récipients utilisés ont des formes cylindriques et ce pour des raisons purement techniques.

I. 9. 3. Vitesse de broyage

Selon la conception du broyeur, il y a certaines limitations à la vitesse maximum pour assurer la conservation de certaines propriétés du matériau. Par exemple, dans un broyeur à billes l'augmentation de la vitesse de rotation augmentera la vitesse des billes. La vitesse maximum devrait être juste au-dessous d'une valeur critique, de sorte que les billes puissent produire l'énergie maximum de collision. Une autre limitation à la vitesse maximum aux grandes vitesses, et ce pour éviter l'augmentation de la température des jarres.

I. 9. 4. Temps de broyage

La période de broyage est la variable la plus importante. Le temps est choisi pour réaliser un équilibre entre la rupture et le soudage à froid des particules de poudre. Il dépend du type de broyeur utilisé, de l'intensité du broyage, du rapport de masse poudre, masse billes et de la température de broyage. Ces temps doivent être sélectionnés pour avoir un système particulier de poudre, afin d'éviter la contamination et la formation de quelques phases indésirables.

I. 9. 5 Rapport masses billes/masses poudres

Le rapport masse billes / masse poudres est une variable importante dans le processus de broyage, qui varie de 1:1[61] à 220 :1[62]. Généralement, il est de 1 : 10 dans des petites capacités telles que pour le broyeur Spex. Par contre pour l'attriteur, le rapport est de 1 : 50 à 1 : 100. Grâce à l'augmentation du rapport, le nombre de collisions par unité de temps augmente et par conséquent plus d'énergie transférée aux poudres.

I. 9. 6. Température de broyage

La température un autre paramètre important, influant sur la nature de la poudre broyée. Notamment la formation des phases d'alliage, de composés intermétallique nanostructurés, ou une phase amorphe. La température du broyage peut varier intentionnellement. Lors de l'élévation de la température les grains subissent de changement de structure, cristallisation ou amorphisation. Pour cela il est recommandé de prévoir des phases de relaxation prescrites par l'appareil ou le mode opératoire.

I. 9. 7. Atmosphère de broyage

La majorité des effets sur l'atmosphère de broyage provoque la contamination des poudres. Par conséquent, les poudres sont broyées dans des jarres qui ont été évacuées ou remplies de gaz inerte tel que l'argon ou l'hélium. L'argon de grande pureté est l'ambient le plus commun dans les diverses utilisations pour empêcher l'oxydation et/ou contamination de la poudre.

I. 10. Mécanisme de la mécanosynthèse

Lors du broyage à haute énergie les grains des poudres subissent des fractures et des ressoudages qui sont dues à la répétition des chocs entre constituants et les parois de la jarre. Ces chocs dépendent de la nature de la poudre des différents constituants du matériau et qui sont expliqués comme suit :

I. 10. 1. Ductile-ductile

C'est la combinaison idéale des matériaux lors de la mécanosynthèse. Benjamin a suggéré qu'il a été nécessaire d'avoir au moins 15% d'un composant malléable pour réaliser l'alliage [63]. En effet l'alliage s'obtient à partir des actions répétées de soudage et de fracture des grains à froid. Notons que le soudage à froid ne peut se produire si les particules ne sont pas malléables.

I. 10. 2. Ductile-fragile

Lors de broyage, les particules sont dispersées dans les matrices malléables. Il y aura une évolution microstructurale décrite par Benjamin et autres [64-65]. Aux étapes initiales du broyage les particules fragiles réduites en fragments seront emprisonnées dans les particules malléables. Le constituant fragile est étroitement aligné le long des espacements inter lamellaires. Pour des périodes prolongées du broyage, les particules malléables durcissent et on assiste à la formation d'une solution solide.

I. 10. 3. Fragile-fragile

Le broyage des mélanges des composés intermétalliques fragiles produit des phases amorphes [66]. Lors du broyage les particules des composants fragiles se divisent en fragments Et par conséquent leurs dimensions vont diminuer. Cependant pour certaines particules et à cause de leur petite taille la réduction n'aura pas lieu. Pendant le broyage des composants fragiles le composant le plus fragile s'incorpore dans le composant le moins fragile (plus mou). Ainsi, se forme de l'alliage.

CHAPITRE II :

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

CHAPITRE II :

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

II. 1. Préparation des poudres

II. 1. 1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de décrire les différentes étapes de préparation du matériau CIS par broyage mécanique (mécanosynthèse) et de présenter ensuite les différentes techniques de caractérisations utilisées à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), et enfin la spectrophotométrie.

II. 1. 2. Pesées des éléments Cu, In et Se

Afin d'obtenir des poudres de CuInSe_2 stœchiométriques, les masses des éléments constituant le composé ont été soigneusement pesées. Le nombre de billes mis dans la jarre est calculé en fonction de la masse de poudre. Le remplissage des jarres par les poudres et les billes se fait sous atmosphère inerte pour écarter éventuellement les agents de contamination. Le dosage de CuInSe_2 est réalisé selon les proportions stœchiométriques suivantes Cu (25%.at), In (25%.at) et Se (50%.at). Concernant les pesées, elles ont été effectuées au moyen d'une balance électronique de grande précision (10^{-4}g). Le mode opératoire a fixé une masse de Cu et les masses d'In et de Se ont été déduites de la réaction chimique suivante :



Pour une masse de cuivre fixée m_{Cu}

$$m_{\text{Cu}} = x(\text{g}) = 0.4\text{g} \quad \text{II. 2}$$

Les formules des masses d'Indium et de Sélénium tirées de la réaction II. 1 sont comme suit :

$$m_{\text{In}} = m_{\text{Cu}} \frac{M_{\text{In}}}{M_{\text{Cu}}} \quad \text{II. 3}$$

$$m_{\text{Se}} = 2.m_{\text{Cu}} \cdot \frac{M_{\text{Se}}}{M_{\text{Cu}}} \quad \text{II. 4}$$

M_{Cu} , M_{In} et M_{Se} sont respectivement les masses molaires des éléments Cu, In et Se.

Les valeurs des masses calculées (théoriques) et celles des masses mesurées sont regroupées dans le tableau II. 1

Tableau II. 1. Résultats de la pesée des éléments du CuInSe_2

Echantillon	Masses théoriques (g)			Pesées expérimentales (g)		
	m_{Cu}	m_{In}	m_{Se}	m_{Cu}	m_{In}	m_{Se}
CuInSe_2	0,4000	0,7227	0,9941	0.4001	0.7226	0.9940

II. 1. 3. Broyage mécanique

II. 1. 3. 1. Principe de la méthode

La mécanosynthèse ou broyage à haute énergie est considérée comme une opération de réduction de la taille des particules et permet la synthèse des matériaux (composés alliages) nanostructurés. En mode de fonctionnement, la jarre est soumise à un mouvement planétaire dans le sens contraire de celui du plateau provoquant ainsi des chocs entre les billes, la poudre et la jarre. De ce fait les poudres sont soumises à des effets de fractures et de soudage qui vont entraîner une réduction de la taille des grains et aussi la formation de l'alliage désiré.

II. 1. 3. 2. Mode opératoire

L'appareil utilisé pour synthétiser le composé ternaire CuInSe_2 présenté sur la figure II. 1 est un broyeur planétaire (Pulvérisette P7) de marque Fritsch. Le dispositif est muni d'un plateau sur lequel sont disposées deux jarres (ou une jarre et un contrepoids) de volume 45 cm^3 contenant 6 billes du même matériau (acier inoxydable) de diamètre 12 mm et de masse 7 g tournant elles-mêmes dans des sens opposés. Les masses des poudres de CuInSe_2 ont été fixées à 2g de telle sorte que le rapport masse poudre /masse bille soit égale à 1/21. Les temps de broyage des poudres ont été fixés à 1h et 3h alors que la vitesse de rotation est de 250 tours/min avec un temps de repos de 15 min.



Figure II. 1. Image d'un broyeur planétaire (Pulverisette P7).

La combinaison des mouvements de l'ensemble présentée sur la figure II. 2, illustre le principe de fonctionnement du broyeur utilisé, crée un effet de frottement des billes. Ces dernières restent collées contre la paroi des jarres avant d'être renvoyées violemment par la force centrifuge contre la paroi diamétralement opposée. Il est à noter que la vitesse de rotation des jarres est en général le double de celle du plateau. L'inconvénient de cette technique est l'adhésion des poudres sur les parois de la jarre et à la surface des billes ce qui engendre une diminution de la de matière des constituants.

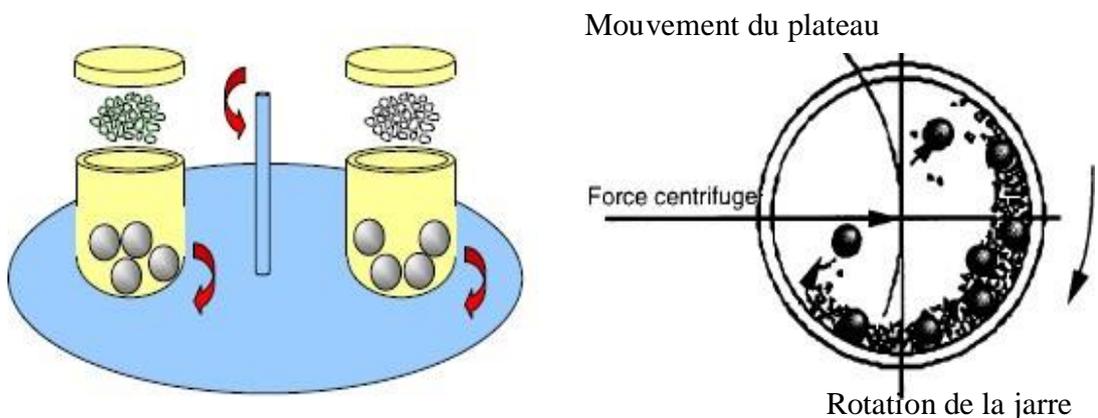


Figure II. 2. Broyeur planétaire, principe de mise en rotation des jarres.

II. 1. 4. Elaboration des pastilles (Compactage)

Pour bien mener les différentes caractérisations des poudres synthétisées, il est plus commode de les utiliser sous forme de pastilles. A cet effet nous avons eu recours à la technique de compactage des poudres à froid au moyen d'une presse classique dont la matrice est cylindrique telle que présentée sur la figure. II. 3.

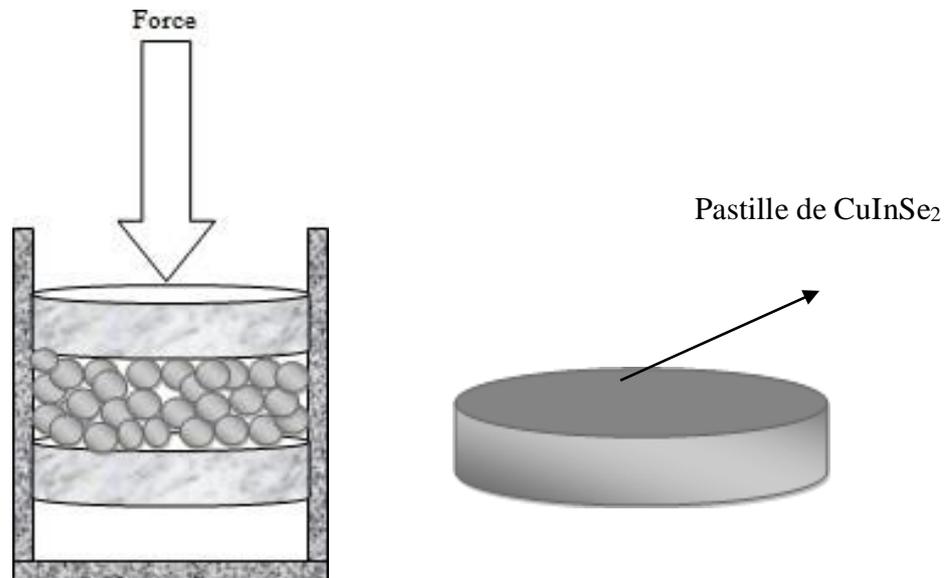


Figure II. 3. Principe d'élaboration des pastilles à froid

II. 2. Techniques de caractérisations

Une fois l'opération de broyage des deux échantillons durant les temps prévus à savoir 1h et 3h est terminée, nous avons procédé à l'étude de leurs propriétés structurales, morphologiques et optiques au moyen des techniques de caractérisation appropriées.

II. 2. 1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse non destructive qui sert à l'identification et à la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide. Les spectres DRX d'un matériau sont obtenus au moyen d'un diffractomètre dont le principe est représenté sur la figure II. 4.

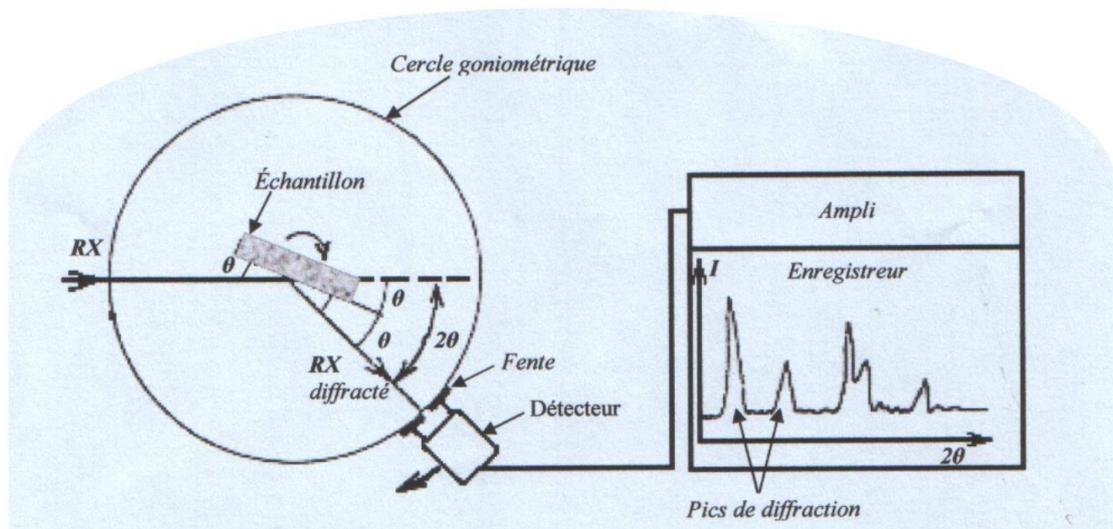


Figure II. 4. Principe du diffractomètre

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Lorsqu'un faisceau de rayons X dit primaire frappe un solide ordonné, il interagit avec le nuage électronique des atomes par diffusion élastique dont quelques rayons seront diffusés par les plans hkl vérifiant les conditions de Bragg. Dans le cas d'une poudre, les orientations des grains sont aléatoires et toutes les orientations cristallines peuvent y exister.

II. 2. 2. Loi de Bragg

Quand un faisceau incident de rayons X monochromatique bombarde un échantillon, il interagit avec le nuage électronique de ses atomes. Si l'échantillon présente une structure cristalline, il peut y avoir un phénomène de diffraction tel que montré par la figure II. 5.

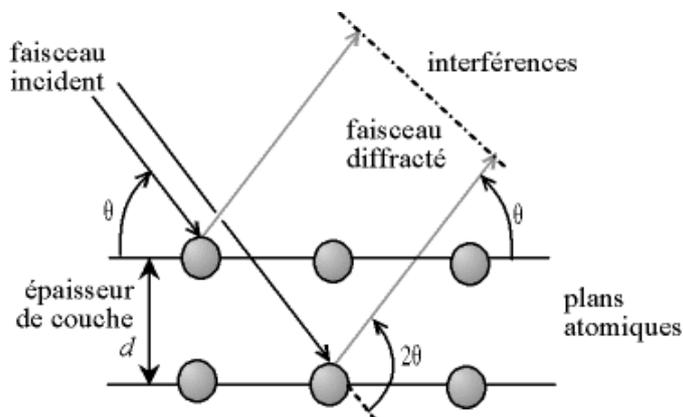


Figure II. 5. Principe de la diffraction de rayons X

Alors les ondes diffractées seront en phase, on parle d'interférences constructives vérifiant la condition de Bragg donnée par la loi [67] :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{II. 5}$$

d est la distance inter-réticulaire, θ est l'angle de Bragg, n est un nombre entier appelé ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde des rayons X.

Les spectres de diffraction des poudres de CuInSe_2 ont été obtenus au moyen d'un diffractomètre de marque Phillips utilisant la radiation monochromatique $\text{Cu} (\text{K}_{\alpha 1})$ de longueur d'onde $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. L'intervalle angulaire 2θ choisi pour tous les échantillons est compris entre 5 et 100° avec un pas de 0.02° . Une fois les analyses effectuées, il est possible d'identifier les différents pics présents, de mesurer leur largeur afin d'estimer la taille des grains qui composent la poudre.

II. 2. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

II. 2. 3. 1. Introduction

Dans le microscope électronique à balayage (MEB), un faisceau d'électrons balaie la surface à étudier et provoque l'émission de particules secondaires que l'on détecte et dont l'analyse fournit l'image de la surface. La résolution est fixée par la finesse du faisceau électronique de départ. Le microscope électronique à balayage (MEB) a une résolution plus faible que celle du MET estimée entre 1 à 7 nm .

II. 2. 3. 2. Principe du Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique, basée sur le principe des interactions électrons-matière telle que illustrée par la figure. II. 6. Elle est capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Elle est utilisée pour des études morphologiques et également pour la détermination de la composition chimique des phases des matériaux analysés.

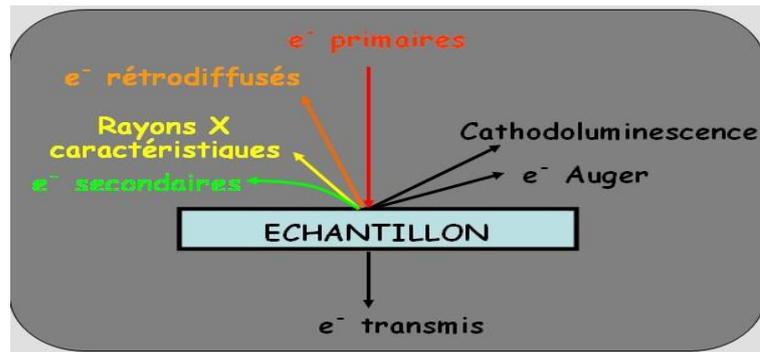


Figure II. 6. Illustration d'une interaction particulaire (électrons /échantillon)

Les microscopes électroniques à balayage (MEB) illustrés par la figure II. 7, utilisent à la place des photons, des électrons dont les longueurs d'ondes associées sont beaucoup plus faibles si l'on veut observer des détails plus fins.

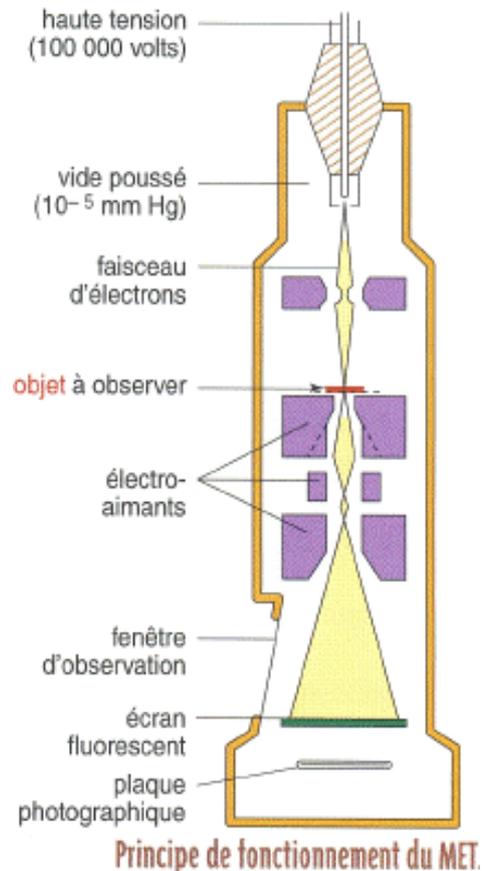


Figure II. 7. Image et schéma synoptique du microscope électronique à balayage (MEB).

II. 2. 4. Mesures optiques

Les paramètres optiques tels que le coefficient d'absorption, le gap optique sont d'une grande importance dans l'étude des matériaux utilisés dans des applications optoélectroniques entre autres les cellules photovoltaïques. Pour cela et dans le but de compléter la caractérisation de notre matériau, il y a lieu de faire les mesures optiques par le biais d'un spectrophotomètre.

II. 2. 4. 1. Principe du spectrophotomètre

Le dispositif est constitué de deux lampes permettant l'émission sur toute la gamme des longueurs d'ondes UV-Visible. L'une au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (UV) et une deuxième au tungstène qui émet des longueurs d'ondes de 400 à 800 nm (Visible). Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en le déplaçant comme s'est illustré par la figure II.8. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, le faisceau traverse l'échantillon et/ou la référence puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission.

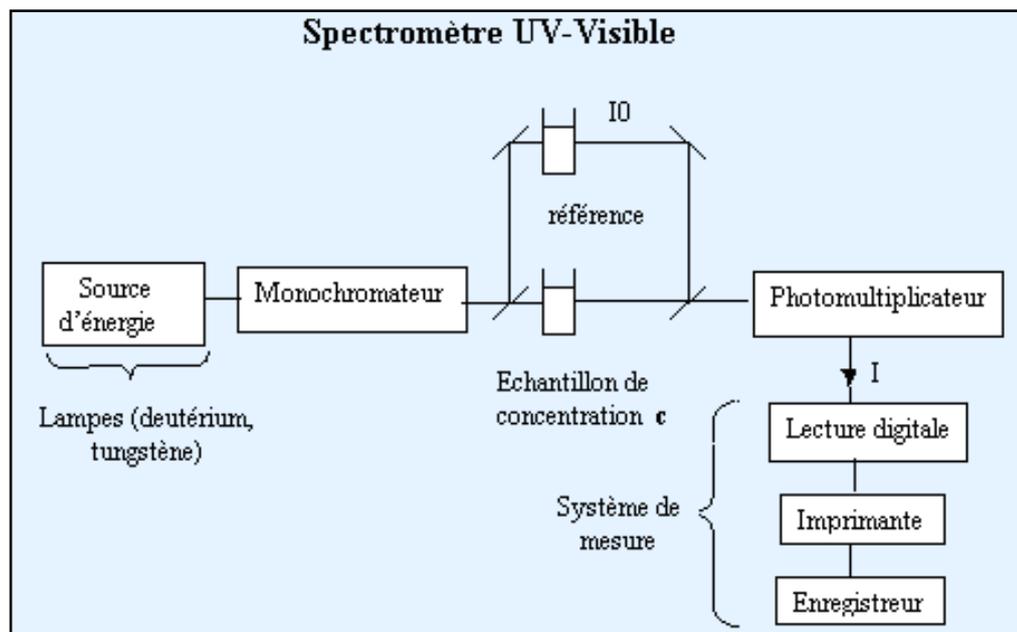


Figure II. 8. Représentation schématique du montage d'un spectrophotomètre UV- Visible

Lorsqu'un échantillon est exposé à des radiations lumineuses dans la région UV Visible, il peut absorber une quantité spécifique d'énergie lumineuse. Pour les matériaux semi-conducteurs cette énergie doit être supérieure ou égale à l'énergie du gap (bande interdite) du semi-conducteur en question.

II. 2. 4. 2. Interprétation

L'absorption par les matériaux des faisceaux électromagnétiques suite à l'interaction rayonnement- matière est caractérisée par l'intensité d'absorption dont la valeur est donnée par la loi de Beer- Lambert(II.6) [68] :

$$I(\lambda, x) = I_0(\lambda).e^{-\alpha xr} \quad \text{II. 6}$$

- I_0 est l'intensité de la lumière incidente ;
- I est l'intensité de la lumière transmise ;
- α est le coefficient d'absorption (cm^{-1}) ;
- X est la longueur du trajet optique ;
- r est la concentration de l'entité absorbante, atomes ou molécules, dans le milieu (m^{-3}) ;

D'autre part les courbes de variations de l'absorption α , de la transmission T et de la grandeur $(\alpha h\nu)^2$ permettent d'interpréter les caractéristiques optiques du matériau étudié et notamment le gap optique et par conséquent la vérification de son caractère photovoltaïque en comparaison avec les constatations fournies par la littérature.

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

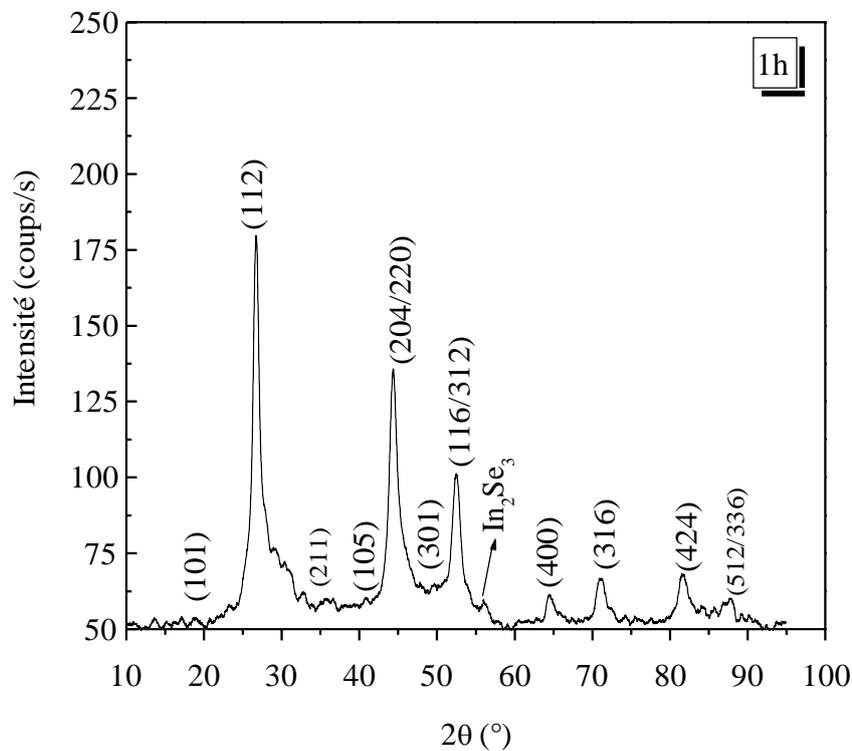
CHAPITRE III :

RÉSULTATS ET DISCUSSION

III. Résultats et discussion

III. 1. Caractérisations structurales

Les poudres des deux échantillons obtenues après broyage mécanique à haute énergie ont fait l'objet d'une analyse au moyen de la diffraction des rayons X afin de déterminer; la nature de la structure du composé étudié, la taille des grains, les contraintes de réseau et enfin confirmer la présence ou non de phases secondaires. Les clichés obtenus des poudres de CuInSe_2 traitées durant 1h et 3h sont présentés sur la figure III. 1



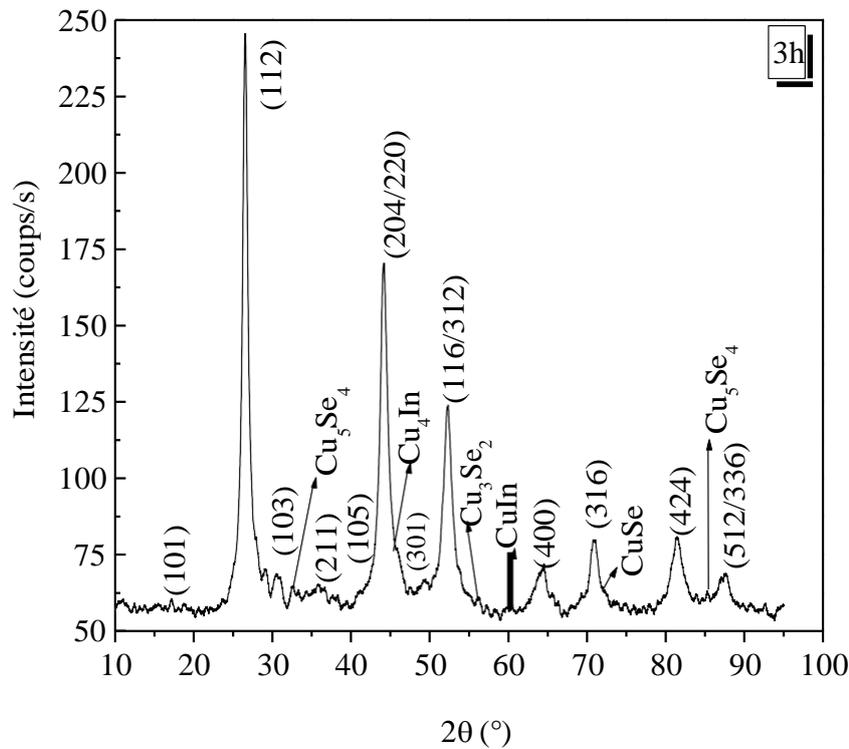


Figure III. 1. Diffractogrammes des poudres du CuInSe_2 traitées pendant 1h et 3h

Les spectres de diffraction des rayons X présentés montrent une série de pics d'intensités variables. Cette diversité de raies de diffraction révèle une structure polycristalline. De plus sur les clichés de rayons X, les positions des pics les plus intenses (112), (204/220) et (116/312) correspondent réellement aux angles 2θ donnés par les fiches ASTM de la phase chalcopryrite du composé CuInSe_2 . La formation de la phase chalcopryrite révélée dans les deux poudres était pressentie et ceci est dû au fait que la mécanosynthèse ne dégage pas assez d'énergie et d'après le diagramme de phase, la structure chalcopryrite apparaît à des températures relativement modérées. Il est utile de rappeler que la température qui règne à l'intérieur de l'enceinte du dispositif varie entre 50 et 120°C et son élévation locale est comprise entre 60 et 300°C [69]. Le cliché de diffraction du composé traité durant 1h présente également un pic secondaire localisé à $2\theta = 56.42^\circ$ correspondant à la phase In_2Se_3 . Cependant pour la poudre traitée durant la période 3h, le spectre de diffraction révèle une série de raies situées aux angles $2\theta = 32.83^\circ, 45.82^\circ, 55.98^\circ, 60.02^\circ, 72.25^\circ$ et 85.41° associées respectivement aux phases $\text{Cu}_5\text{Se}_4, \text{Cu}_4\text{In}, \text{Cu}_3\text{Se}_2, \text{CuIn}, \text{CuSe}$ et Cu_5Se_4 . La présence de ces phases secondaires est due à la déviation des compositions chimiques des éléments causée probablement par deux facteurs. Le premier a pour origine le gradient de

température survenu au cours du broyage provoqué par les chocs (billes poudres billes) entraînant des changements d'état des constituants du matériau. Le second facteur est dû à l'introduction lors du procédé d'élaboration d'une variété de défauts qui élèvent l'énergie libre du système en provoquant la formation de phases métastables [70]. Sur les tableaux III. 1 et III. 2, nous avons reporté les valeurs des positions des pics principaux de la chalcopryrite ainsi que les largeurs à mi-hauteur correspondantes.

Tableau III. 1. Positions des principaux pics des clichés DRX du composé CuInSe_2

Pics		(112)	(204/220)	(116/312)
2 θ (°)	1h	26,760	44,410	52,530
	3h	26.562	44.194	52.283

Tableau III. 2. Valeurs de la largeur à mi-hauteur δ des pics les plus intenses

Pics		(112)	(204/220)	(116/312)
1h	δ_G (rad)	0.0080	0.0100	0.0100
	δ_L (rad)	0.0113	0.0170	0.0160
3h	δ_G (rad)	0.0120	0.0170	0.0180
	δ_L (rad)	0.0121	0.0174	0.0210

G : Gaussienne, **L** : Lorentzienne

D'après les résultats portés sur les tableaux III. 1 et III. 2, on constate que la largeur des pics de l'échantillon traité durant 3h est plus large comparée à celle des pics du spécimen broyé durant 1h. Cet élargissement est dû à la combinaison de deux contributions, dont l'une est instrumentale et l'autre liée à son tour à la diminution de la taille de grain et à l'augmentation de la contrainte [71]. D'après la figure III. 2, on remarque également un léger déplacement des pics de diffraction vers les angles les plus faibles à mesure que le temps de broyage augmente. Ceci témoigne d'un changement des paramètres du réseau cristallin a et c.

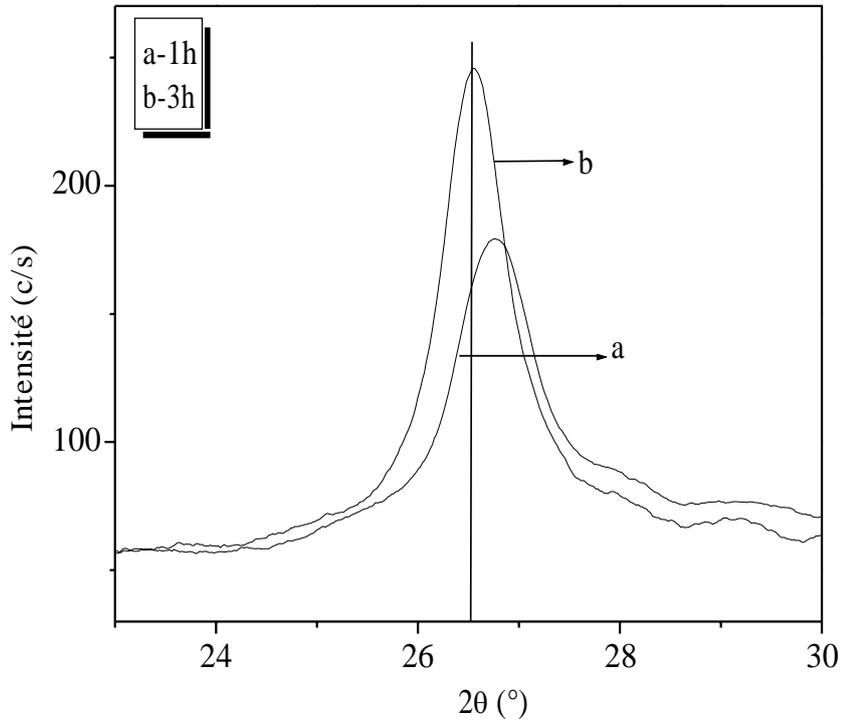


Figure III. 2. Variation de la position du pic (112) en fonction du temps de broyage

III. 1. 1. Calcul des paramètres cristallins

Tenant compte de la nature quadratique du système tétragonal, les constants de réseau a et c du composé CuInSe_2 ont été déterminées à partir de l'équation suivante :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{III. 1}$$

d_{hkl} est la distance inter réticulaire liée aux paramètres du réseau par la relation III. 2 [72].

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

Pour le calcul nous avons choisi les trois raies principales de la phase CuInSe_2 correspondants aux plans (112), (220/204) et (116/312). Les valeurs des paramètres cristallins (a , c), le volume de la maille V et le coefficient de distorsion c/a sont présentées dans le tableau III. 3.

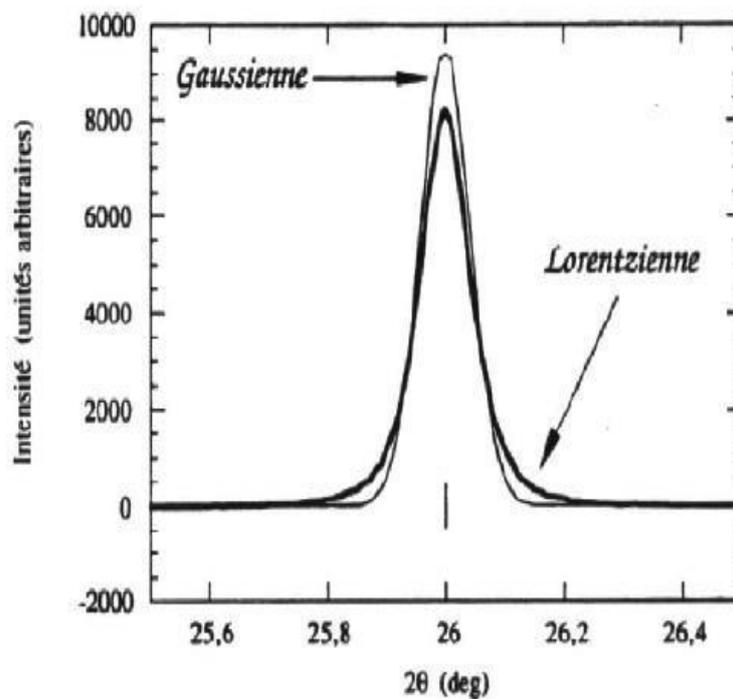
Tableau III. 3. Valeurs des paramètres cristallographiques des poudres de CuInSe₂

Temps de broyage (h)	a (Å)	c (Å)	V(Å ³)	c/a
1h	5.761	11.595	384.828	2.013
3h	5.795	11.595	389.383	2.001

D'après les valeurs obtenues, on constate une expansion de la maille et un coefficient de distorsion c/a supérieur à la valeur 2. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature [73-74].

III. 1. 2. Calcul de la taille des particules

Pour le calcul de la taille des particules des poudres nous avons utilisé deux approches différentes basées sur les méthodes de Scherrer et de Hall-Williamson. Il est bien connu que la formule de Scherrer ne tient pas compte de la contribution de l'effet des contraintes induites contrairement à la seconde méthode. Pour le calcul de la taille des grains des poudres, la dimension du grain dépend de la largeur à mi-hauteur δ que l'on obtient soit par le modèle Gaussien ou Lorentzien présenté sur la figure III. 3.

**Figure III. 3.** Comparaison entre les profils des modèles Gaussien et Lorentzien

Dans le cas de la méthode de Scherrer et pour le calcul de la taille D, nous avons considéré le pic le plus intense correspondant au plan (112). En supposant que la forme du grain est sphérique, le paramètre D est donné par la relation III. 3 [75-76] :

$$D = \frac{k\lambda}{\delta \cos\theta} \quad \text{III. 3}$$

k est une constante égale à 0,9, λ la longueur d'onde de l'anticathode du cuivre ($\lambda_{\text{Cu}}=1,5406$ Å), δ est la largeur à mi-hauteur du pic (112) en rad et θ l'angle de Bragg.

Concernant la méthode Hall-Williamson, elle prend en compte des effets de taille et de contrainte [71]. Pour le calcul, il est recommandé de considérer cette fois-ci 3 plans à savoir (112), (204/220) et (116)/(312). Les paramètres D et la contrainte du réseau ε sont obtenus de la relation suivante :

$$\delta \cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin\theta \quad \text{III. 4}$$

Les valeurs calculées des grandeurs $\delta \cdot \cos\theta$ et $4 \sin\theta$ à partir des spectres de diffraction sont portées sur le tableau III. 4.

Tableau III. 4. Résultats de l'analyse des spectres de diffraction des poudres de CuInSe₂

Pics	Lorentzienne				Gaussienne			
	1h		3h		1h		3h	
	$\delta \cos\theta$	4Sin θ						
(112)	0.0110	0.926	0.0122	0.920	0.0078	0.926	0.0117	0.920
(204)/(220)	0.0160	1.512	0.0161	1.504	0.0093	1.512	0.0158	1.504
(116)/(312)	0.0144	1.772	0.0188	1.762	0.0090	1.772	0.0162	1.762

Sur la figure. III. 4, nous présentons les courbes de variations de $\delta \cdot \cos\theta$ en fonction de $4 \cdot \sin\theta$ selon les modèles Gaussien et Lorentzien.

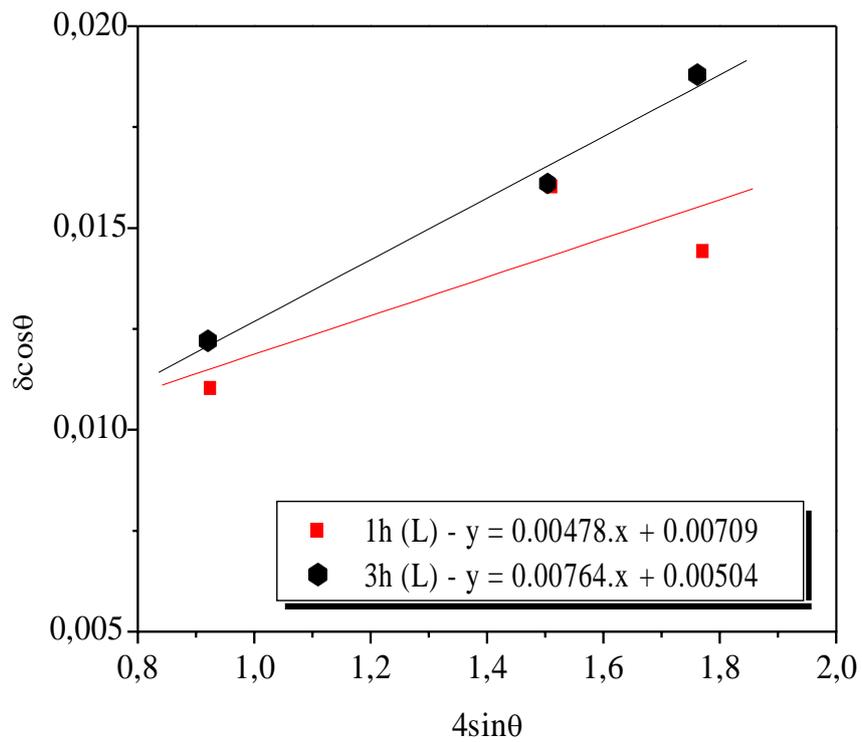
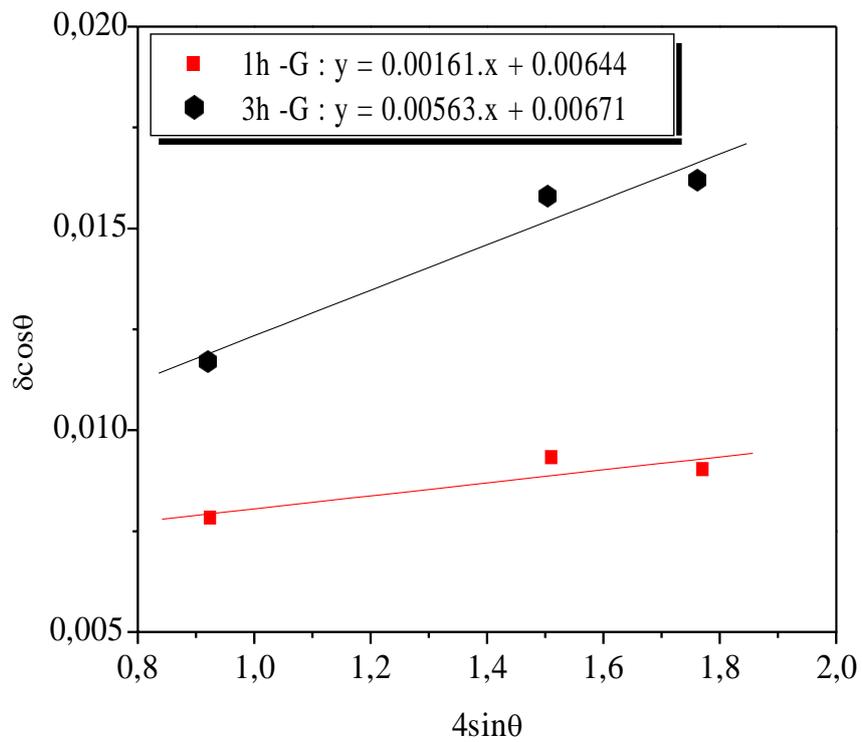


Figure III. 4. Variation de $\delta \cdot \cos \theta$ en fonction de $4 \cdot \sin \theta$

Les courbes illustrées sur la figure III. 4 ont l'allure de droites qui ne passent pas par l'origine. Par identification avec la forme $y= ax+b$, les valeurs de la taille des grains D et la contrainte du réseau ε ont été obtenues respectivement à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite.

Tableau III. 5. Valeurs de la taille des grains et des contraintes

	Scherrer		Hall-Williamson			
	Taille D (nm)		Taille D (nm)		Contrainte ε	
	L	G	L	G	L	G
1h	12.6	17.8	19,5	21,5	0.00478	0.00161
3h	11.4	11.8	27,5	20.6	0.00764	0.00563

Du calcul de la taille D des particules et de la contrainte ε du réseau par la méthode de Hall-Williamson, le traitement des pics de diffraction par le modèle Gaussien, a révélé des valeurs plus réalistes que celles obtenues par le modèle Lorentzien. Pour une même durée de broyage, les valeurs de la taille des particules calculées par la méthode de H-W sont supérieures à celles trouvées par la méthode de Scherrer. Ceci s'explique par le fait que lors du calcul de la taille avec la méthode de H-W on tient compte de l'effet de la contrainte du réseau. M. Abdel Rafea et al [77] ont étudié le broyage des composés chalcogénures et ont montré que les tailles moyennes des cristallites sont dans la gamme [15-25] nm pour des faibles temps de broyage, confirmant les valeurs obtenues et portées par tableau. III. 5., nous pouvons avancer que le calcul de la taille par la méthode H-W utilisant le modèle Gaussien est la combinaison la plus approprié pour évaluer la taille des grains à partir des clichés de diffraction. Quant au modèle Lorentzien, il donne des valeurs de la taille plus larges qui sont loin de la réalité

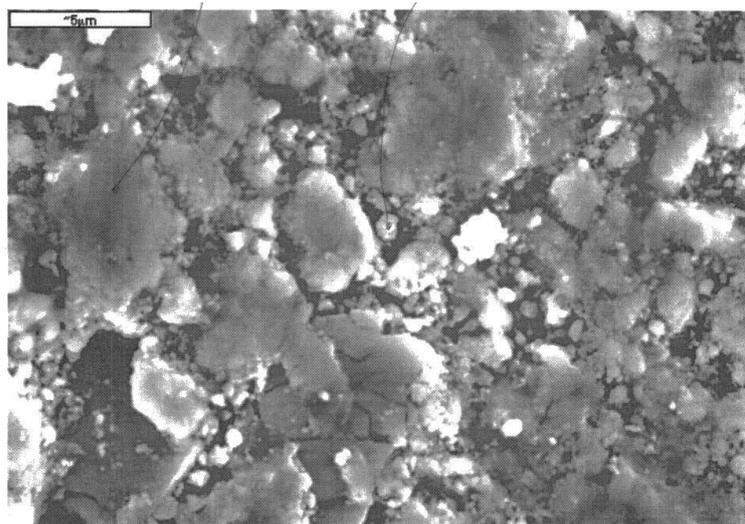
Tableau III. 6. Taille des cristallites calculées par les méthodes de Scherrer, Hall-Williamson

Temps de broyage	Méthode Scherrer	Méthode H-W
1h	17.8	21.5
3h	11.8	20.6

Dans la formule de Scherrer, la valeur calculée de la taille des cristallites change selon le pic utilisé. Ce calcul tient compte de l'élargissement du pic avec l'angle de diffraction et ne considère pas l'effet de la contrainte sur l'élargissement du pic. Par comparaison avec la méthode de H-W, la valeur de la taille des cristallites ne change pas selon les positions des pics, L'étude et l'analyse faites par certains auteurs [78] démontrent que la formule de H-W est la plus appropriée pour déterminer la taille des cristallites dans les poudres.

III. 2. Caractérisation morphologique

La morphologie des poudres broyées a été étudiée au moyen de la microscopie électronique à balayage (MEB). La figure III. 5 représente une image de la structure de la poudre de CuInSe₂ broyée pendant une heure. L'analyse a permis d'observer une structure hétérogène formée par de petits et de gros grains et dont la taille est comprise entre 0.56 µm et 5.30 µm. Cette différence de taille résulte de la compétition entre les phénomènes de soudage et de fragmentation. A ce stage du processus c'est le phénomène de fragmentation qui l'emporte sur le soudage.

**Figure III. 5.** Image MEB d'une poudre broyée pendant 1h

Pour la poudre broyée durant une période de 3 heures, on constate un changement de structure. L'image obtenue illustrée par la figure III. 6 fait apparaître une morphologie constituée en grande proportion de petits grains plus resserrés et dont les dimensions sont comprises entre 0,33 μm et 1,64 μm . Ce type de texture résulte en fait du processus de soudage- fracture-soudage causé par l'action des billes sur les poudres et entre les billes et la paroi de l'enceinte pendant le processus de la mécanosynthèse. Notons qu'à ce niveau du broyage, les collisions entre les constituants se multiplient et s'intensifient et par conséquent le phénomène de soudabilité s'accroît particulièrement pour de longues durées. A ce stade, la structure devient plus dense et soumise à des contraintes plus importantes.

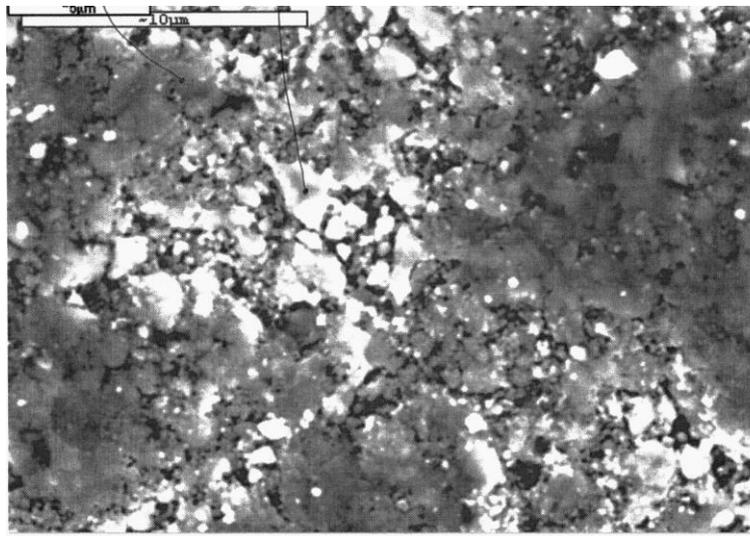


Figure III. 6. Image MEB d'une poudre broyée pendant 3h

composition ponctuelle varie d'une particule à une autre. En effet, d'un grain à un autre, les poudres broyées durant 1h sont pauvres en cuivre contrairement aux spécimens préparés durant 3h. D'autre part, les grains Z et W présentent des déviations des teneurs des éléments Se et In par rapport à celles de 1h. Cette étude de la composition a surtout permis de mettre en évidence l'étroite dépendance qui relie les teneurs des éléments au temps de broyage.

Tableau III. 7. Compositions ponctuelles des poudres broyées durant 1h et 3h de CuInSe₂

Eléments	Temps de broyage			
	1h		3h	
	Particule X	Particule Y	Particule W	Particule Z
Cu (at. %)	19,73	17,19	28,01	30,86
In (at. %)	27,73	27,02	20,10	21,89
Se (at. %)	52,54	55,79	51,90	47,25

III. 3. Caractérisations optiques

Dans le but de déterminer les paramètres optiques à savoir le coefficient d'absorption α et le gap E_g des poudres de CuInSe₂ synthétisées, des mesures de transmission (T) et de réflexion (R) ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer dans la gamme des longueurs d'ondes λ s'étalant de 800 nm à 22000 nm. Les mesures ont été obtenues en utilisant des pastilles compactées de CuInSe₂ d'épaisseur d égale à 1mm. Pour déterminer le coefficient d'absorption des échantillons analysés, nous avons utilisé l'équation suivante ;

$$\alpha = \frac{2}{d} [\ln(1-R) - \ln(T)] \quad \text{III. 5}$$

Les courbes de variation du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie incidente $h\nu$ sont présentées sur la figure III. 7. Les tracés montrent que les deux poudres commencent à absorber à partir de 1eV considéré comme le seuil d'absorption du composé CuInSe₂ [79]. Cependant, nous avons remarqué, un glissement du coefficient d'absorption α vers les grandes énergies à mesure que le temps de broyage augmente et ceci est dû à l'excès de cuivre présent dans les spécimens traités durant cette période. Ce décalage est en bon accord avec les constatations que l'on retrouve dans la littérature [80].

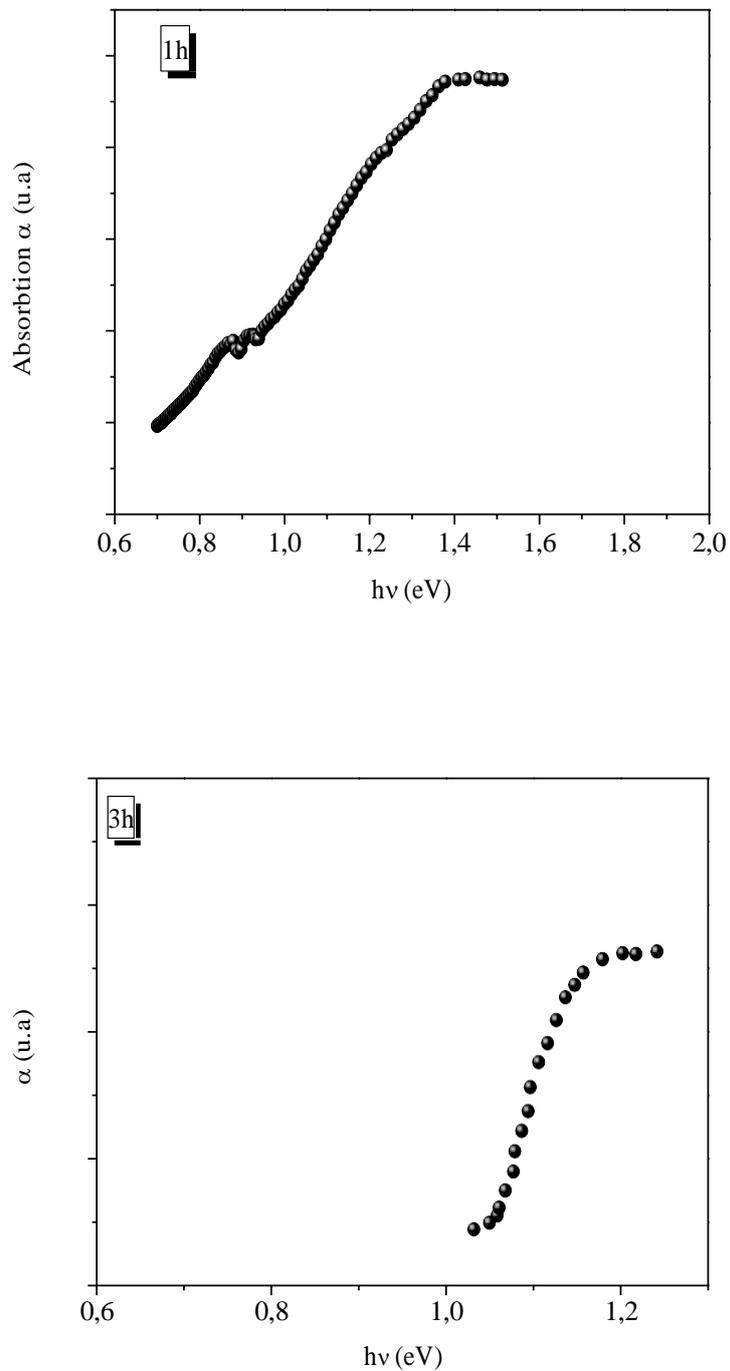


Figure III.7 Variation du coefficient d'absorption α des poudres synthétisées pendant 1h et 3h en fonction de l'énergie $h\nu$ de la lumière incidente.

Il est utile de rappeler que le composé CuInSe_2 , est un semi-conducteur à gap direct, dont la valeur du gap optique E_g est obtenue à partir de la relation :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad \text{III. 6}$$

A est une constante et E_g le gap optique.

Les valeurs du gap optique peuvent être déterminées à partir du tracé de la courbe $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv illustré sur la figure.III.8. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe avec l'axe hv montre une augmentation de la valeur du gap de 0.98 eV et 1.05 eV à mesure que les périodes de broyage passent de 1h à 3h. Cette croissance du gap est attribuée à l'augmentation de la quantité de cuivre présente dans les poudres broyées durant 3h [81]. Cependant, les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles de la littérature.

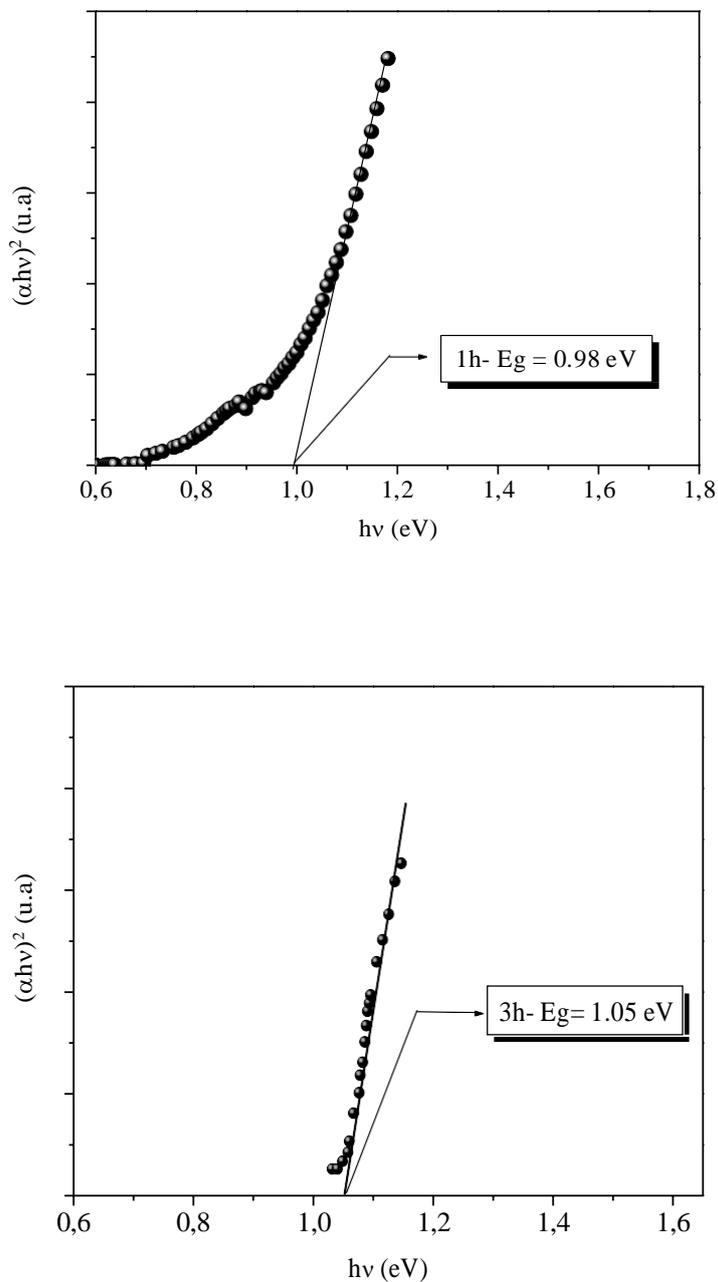


Figure III. 8. Variations de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie incidente hv .

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale

Le travail de recherche présenté dans cette thèse a mis en évidence le lien étroit entre le temps de broyage et les propriétés du matériau nanostructuré CuInSe₂ utilisé dans la conversion photovoltaïque. Les spécimens étudiés ont été obtenus par broyage mécanique (mécanosynthèse) pendant 1h et 3h au moyen d'un broyeur planétaire de marque Fritsch (Pulverisette 7). Cette technique a pour objectif de développer une nouvelle méthode de formation de matériaux photovoltaïques de dimensions nanométriques limitant ainsi les pertes de rendements liées aux joints de grains.

La caractérisation par diffraction aux rayons X a montré que les poudres obtenues présentent une structure chalcopyrite. Le calcul de la taille moyenne des cristallites du composé CuInSe₂ par les méthodes de Scherrer et Hall-Williamson a donné des dimensions nanométriques. Cependant, la méthode de H-W associée au modèle Gaussien s'avère la plus appropriée pour le calcul de la taille car elle tient compte des microdéformations provoquées par le broyage.

L'étude de la morphologie au moyen de la microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé qu'au stade initial du broyage, c'est le phénomène de fragmentation qui l'emporte sur le soudage. La structure obtenue apparaît constituée de petits et de gros grains. Pour un broyage prolongé, c'est le processus de soudage - fracture-soudage qui domine. La poudre apparaît plus fine et plus homogène.

Les mesures optiques effectuées ont montré que les poudres de CuInSe₂ ont un gap direct. Les valeurs de l'énergie de transition E_g estimée à partir du graphe de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie incidente sont 0.98 eV et 1.05 eV respectivement pour 1h et 3h de broyage et sont proches de la valeur optimale du composé photovoltaïque CuInSe₂ (1,02 eV).

Cette étude sur le broyage mécanique pionnière dans le domaine d'élaboration des nanoparticules a permis d'acquérir un certain nombre d'informations sur les mécanismes de formation des matériaux nanostructurés et l'évolution de leurs propriétés au cours du broyage. La mécanosynthèse est un procédé d'élaboration à privilégier, grâce aux avantages qu'il offre à savoir une technologie maîtrisable, un temps d'élaboration relativement court et un coût modéré.

RÉFÉRENCES

Références

- [1] <http://www.cea.org>.
- [2] <http://www.adem.fr>.
- [3] B. Equer .CRNS, Journées Optique (3-5 Juin 2009).
- [4] H. Moualkia. Thèse de Doctorat, Université de Constantine (2010).
- [5] N. Naghavi, S. Spiering, M. Powalla, B. Canava and D. Lincot. Progress in Photovoltaics, 11 (2003) 437.
- [6] J. Serhan, Z. Djebbour, A. Darga, D. Mencaraglia, N. Naghavi, G. Renou, D. Lincot and J. Guillemoles. Solar Energy Materials and Solar Cells, 94 (2010) 1884.
- [7] A. Darga et al, Thin Solid Films, 517 (2009) 2423.
- [8] M. Urien. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux (2008).
- [9] M. A .Green, K. Emery, Y. Hishikaw and W. Warta. Short Communication Solar Cell efficiency tables, Progress in Photovoltaics, Research and Applications 17 (2009) 85.
- [10] A. RICAUD. Photopiles solaires, Presse Polytechniques et Universitaires Romandes, (1997) 332.
- [11] K. kushiya and O. Yamasse. J. App. Phys. 39 (2000) 2577.
- [12] A. Goetzberger, C. Hebling. Solar Energy Materials and Solar Cells. 62 (2000) 1.
- [13] Sandia National laboratory, Recherche et Industrie Photovoltaïque aux Etats-Unis, Juin (2006).
- [14] M. A. K. Lodhi. International Journal of Hydrogen Energy. 20 (1995) 471.
- [15] O. Mah. Fundamentals of photovoltaic Materials. National Solar Power Research Institute (1998) 1.
- [16] H. Chenoufi. Mémoire de Magister. Université de Batna (2005).
- [17] R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson, C. M. Fetzer, G. S. Kinsey, H. Yoon, R. A. Sherif and N. H. Karam. Applied. Physics. Letters, 90 (2007) 183.
- [18] H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A. D. Meyer and G. Z. Storger. Anorrg Allgem Chem 271 (1953) 153.
- [19] S. Wagner, I. L. Shay, P. Migliorato and H. M. Kasper. Appl. Phys. Lett 25 (1974) 434.
- [20] R. A. Mickelson and W. S .Chen. Appl. Phys. Lett 36 (1980) 371.

- [21] K. C. Mitchell, J. Ermer, and D. Pier. Single and tandem junction CuInSe₂, Cell and Module Technology, Proc.20th IEEE. Photovoltaic Specialists Conf, Las Vegas (1988) 1384.
- [22] M. N. Eron. PhD Thesis, Drexel University Philadelphia, Thin film CuInSe₂/Cd(Zn)S, Heterojunction Solar Cell, Characterization and Modeling (1984).
- [23] <http://www.photovoltaique-couche-mince.com/photovoltaique-couche-mince-cis-rendement> (2012).
- [24] R. D. Miting. CIS Manufacturing at the Megawatt Scale. 29th Proc IEEE. Photovoltaic Specialists Conf.New. Orléans. (2002) 480.
- [25] M. Contreras, B. Egaas, k. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, and R. Noufi. Progress Toward 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se₂ Polycrystalline Thin Film Solar, Prog. Photovoltaic. Res. Appl (1999) 311.
- [26] M. Kemell, M. Ritala and M. Leskelä. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. Taylor & Francis 30 (2005) 1.
- [27] National Renewable Energy Laboratory, <http://www.nrel.gov/docs/fy08osti/42539.pdf> (Consulté le 10 Février 2011) (2008).
- [28] A. Jager – weldan, Progress in Chalcopyrite Compound Semi-Conductor, Reseach for Photovoltaic, Application and Transfer of Results into Actual Solar Cell Production 95 (2011).
- [29] S. Nakamura, New research on semi-conductor, Department of Electrical and Electronic Engineer Tsuyama. National, (2006) 159.
- [30] L. S. Palatnik and E. I. Rogacheva, Sov. Phys. Dokl. 12 (1967) 503.
- [31] M. L. Feartheiley, Solar Cells 16 (1986) 91.
- [32] A. Aschour, A.A. Akl, A. A. Ramadan and K. A. El-Hady. Thin Solid Films, 467 (2004) 300.
- [33] Ternary and Multinary Compounds in the 21th Century IPAP Books1 (2001)
- [34] N. Benslim, Thèse de Doctorat d'état, Université d'Annaba Algérie (2004).
- [35] J. M. Merino, M. León, F. Rueda and al. Thin Solid Films 361 (2000) 22
- [36] V .V. Kindyak, A. S. Kindyak, V. F. Gremenok and I. A. Victorov, Thin Solid Films 293 (1997) 75
- [37] F. Gremenok, I. V. Bodnar, I. A. Victorov and D. D. Kryvalap, 14th EC Photovoltaic Solar Energy Conf, Spain (1997) 2161.

- [38] J. R. Tuttle, D. Albin, R. J. Matson and R. Noufi, 20thIEEE. Photovoltaic Specialists Conf. New York (1988) 1364.
- [39] L.E. Jaffe and A Zunger. Phys. Rev 29 (1984) 1882.
- [40] http://www.unilim.fr/theses/2003/sciences/2003limo0056/these_notes.html.
- [41] D. E. Carlson, Scientifique en chef de BP solaire 14 Mars (2010).
- [42] T. Nakada, K. Migita, S. Niki and A. Kunioka. J. App. Phys 34 (1995) 4715.
- [43] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Ablation.laser>.
- [44] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet> "o "Ultraviolet".
- [45] L. H. Choi and P. Y. Yu, Current. Appl. Phys 9 (2009)151.
- [46] H. Tayaa. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse France (1992).
- [47] K. Ouzaout. Thèse de Doctorat, Université de Sud Toulon - Université Ibn Zohr d'Agadir (2007).
- [48] M. Gorska, R. Beaulieu, J. J. Loferski and B. Roessler. Sol. Energ. Mat 1 (1979) 313.
- [49] L. B. Mooney and R. H. Lamoreaux. Solar. Cells 16 (1986) 211.
- [50] M. Sarro, R. R. Arya, R. Beaulieu, T. Warminski and J. J. Loferski. Proc 5th Int Conf on Photovoltaic. Solar. Energy, Greece (1983) 901.
- [51] M. Bodegard and L. Stolt. 11th Photovoltaic Solar Energy Conf, Montreux (1992).
- [52] L. Thouin, J. F. Guillemoles, S. Massaccesi, R. Ortega, P. Cowache, S. Rouquette-Sachez, D. Lincot and J. Vedel. Proc 11th Photovoltaic Solar Energy Conf, Montreux (1992) 866.
- [53] C. X. Qiu.. PhD Thesis, McGill University, Montreal, Canada (1991).
- [54] R. Zhai, S. Wang, H. Y. Xu, H. Wang and H. Yan. Materials. Lett (2005) 1497.
- [55] B. M. Basol, V. K. Kapur and R. C. Kullberg. 9th Ann Rev. Meet. Seri/CP-2133495, Lakewood (1989) 73.
- [56] B. M. Basol, V.K. Kapur, A. Halani and C. Leidholm. Sol. Energ. Mat. Sol C 29 (1993) 163.
- [57] B. Fultz, C. C. Ahn, E. E. Alp, W. Sturhahn and T. S. Toellner. Phys. Rev. Lett 79 (1997) 937.
- [58] P. Lacorre. Thèse Doctorat Etat, Université de Maine France (1988).
- [59] M. M. Lahlou and J. M. Grenèche. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 150 (1995) 263.
- [60] F. Perrot. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne France (1999).
- [61] Z. H. Chin and T. P. Perng. Mater. Sci. Forum 235 (1997) 6.

- [62] K. Varga, D. L. Beke, *Mater. Sci. Forum* 225 (1996) 70.
- [63] J. S. Benjamin. *Sci. Amer* 234 (1976) 8.
- [64] P.Y. Lee and C. C. Koch. *Appl. Phys. Lett* 50 (1987) 80.
- [65] J. S. Benjamin. *Metal. Powder. Rep* 45 (1990) 7.
- [66] P. S. Gilman and J. S. Benjamin. *Annu. Rev. Mater. Sci* 13 (1983) 300.
- [67] J. Barraud, *Principe de Radiocristallographie*, Masson et Cie, Paris France (1960)
- [68] J. H. Vandermaas and Heyden. *Basic Infrared Spectroscopy*, Seconde édition (1972).
- [69] J. Eckert, L. Schultz and K. Urban. *Appl. Phys. Lett* 55 (1988) 117.
- [70] C. Suryanarayana. *Progress in Materials. Sci* 46 (2001) 1
- [71] B. R. Rehani, P. B. Joshi, K. N. Lad and A. Pratap. *Indian Journal of Pure and Applied. Phys* 44 (2006) 161.
- [72] H. H. Chen. *Thesis of Master of Science*, Florida State Universty (2006)
- [73] S. I. Castaneda and F. Rueda, *Thin Solid Films* 361 (2000)149.
- [74] S. Mehdaoui, O. Aissaoui, N. Benslim, M. Benabdesslem, L. Bechiri, and L. Mehdjoubi. *INCONA'05 -Annaba* (2005).
- [75] B. D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, MA, (1972) 102.
- [76] P. Scherrer, *Nachr. Gött*, 2 (1918) 98.
- [77] M. A. Rafea and N. Roushdy. *Chalcogenide. Letters* 10 (2008) 219.
- [78] R. Yogamalar, R. Srinivasan, A. Vinu, K. Ariga, A. C. Bose. *Solid State Communications* 149 (2009) 1919.
- [79] A. Ashour. *Mater. Sci. Mate. Electron* 17 (2006) 629.
- [80] A. A. Drici. *Thèse de Doctorat d'Etat*, Université d'Annaba Algérie (2004).
- [81] S. Morin. *Mémoire de la maitrise en chimie*, Université du Québec Canada (2006) 114.