وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY
- Annaba -

جامعة باجي مختار
- عنابة -

Faculté des Sciences
Département de Physique

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magister

Croissance et Etude du matériau $CuIn_{0.25}Ga_{0.75}Se_2$ obtenu par Mécanosynthèse

Option : Surfaces et interfaces et couches minces

Par

M^r^ Hamida Farouk

Directeur de mémoire : M. Mohamed Benabdeslem M.C. Université d'Annaba

devant le jury :

Président :	L. Mahdjoubi	Prof. Université d'Annaba.
Examinateurs :	E. B. Hannech	Pr. Université d'Annaba.
	A. Djekoun	Pr. Université d'Annaba.
	N. Benslim	Pr. Université d'Annaba.
Rapporteur :	M . Benabdeslem	Dr, Uiniversità d'Annaba

Dédicace

Je dédié ce travail

A :

Ma mère et mon père pour leur soutien

Mes frère : Hakim, Nadir et Riad

Ma femme Mounia

Mon fils Mohamed Riad

Tous mes amis

Tous ceux qui m'aiment et m'estiment

Farouk

Remerciement

Je tiens à remercier en premier lieu dieu (Allah) qui m'a donné la force, le courage et surtout la patience pour continuer ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de LESIMS à l'université Badji Mokhtar de Annaba sous l'égide du Dr Mr M. Benabdeslem Maître de conférences à l'université de Badji Mokhtar Annaba,

Qu'il me soit permis de lui témoigner toute ma gratitude pour m'avoir si bien suivie dans cette étude, pour m'avoir encadrée et m'avoir attribué un sujet fort intéressant et d'actualité qui a nourri en moi un esprit scientifique et de recherche. J'ai aussi découvert grâce à lui et avec émerveillement une grande partie de théories et concepts que j'ai utilisés dans ce mémoire et ce durant ces trois années. Il m'a prodigué des conseils toujours pertinents, aussi bien sur des aspects théoriques que pratiques et sa grande rigueur m'a également permis de tempérer mon coté naturellement désorganisé.

Mes remerciements vont également aux membres de jury, monsieur L. Mahdjoubi professeur à l'université de Annaba à qui j'exprime ma gratitude pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse..

A Monsieur le Professeur B. Hannech de l'Université de Annaba, qui a accepté d'être examinateur de cette thèse et de participer au jury. Je lui exprime ma vive reconnaissance et mon profond respect.

Je remercie également Monsieur A, Djekoun Professeur à l'Université de Annaba, d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et m'avoir fait l'honneur de siéger parmi les membres du jury.

J'exprime tous mes remerciements à Monsieur N. Benslim Professeur à l'Université de Annaba,qui a accepté d'être membre du jury.

Je tiens à remercier sincèrement les membres de l'équipe de laboratoire LESIMS pour leur aide et leurs encouragements et à touts mes collègues de laboratoire.

Ne sachant les citer un par un, je remercie enfin tout un chacun qui, de près ou de loin m'a dispensé ce dont j'avais grandement besoin, aide, conseils, encouragement et soutien. Mes remerciements s'adressent enfin à tout.

Résumé

Les effets du temps de broyage sur la croissance et les propriétés physico-chimiques de poudres de $CuIn_{0.25}Ga_{0.75}Se_2$ (CIGS) élaborées par broyage haute énergie ont fait l'objet d'études dans cette thèse. Les poudres ont été prépares au moyen de la technique dite mécano-synthèse (MA) dans un broyeur planétaire sous atmosphère d'argon durant des cycles de broyage de 1h et 3h. La formation ainsi que l'évolution des propriétés structurales ont été examinées ; par diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB) et des mesures optiques. Au niveau des clichés des rayons X, les pics (112), (204/220), (116/312) caractéristiques de la phase chalcopyrite, ont été observés. Une analyse plus fine des diffractogrammes a révélé que pour des périodes de broyage prolongées, un accroissement des paramètres du réseau cristallin et une diminution de la taille des cristallites des poudres de $CuIn_{0.25}Ga_{0.75}Se_2$. L'analyse de la morphologie montre que pour des cycles courts de broyage, l'effet du soudage l'emporte sur le phénomène de fracture et pour des temps plus importants, nous avons remarqué une amélioration de la structure. Les mesures optiques ont fait apparaître une nette augmentation du gap optique qui passe de 1.20 eV à 1.24 eV respectivement pour 1h et 3h de broyage.

الملخـــــص

تأثير مدة الطحن على النمو و الخصائص الفيزيائي ة و الكيميائية للمساحيق لكل من $CuIn_{0.25}Ga_{0.75}Se_2$(CIGS) أعدتها طريقة الطحن ذات الطاقة المرتفعة كانت محل اهتماماتنا في هذه الدراسة. المساحيق تم تحضيرها وفق طريقة تسمى التركيب الميكانيكي وذلك في جهاز يدعى طاحونة الكواكبي تحت جو الأرجون خلال دورات طحن ل 1 سا و 3 سا تطور الخصائص التركيبية والبنيوية الدقيقة للمساحيق التي تم فحصها عن طريق الأشعة السينية X و المجهر الإلكتروني الماسح و القياسات البصرية. نتائج الأشعة السينية للمساحيق بينت بوضوح وجود المستويات البلورية (112) (204/220)(116/312) المميزة للبنية الكلكوبيريتية. أظهر التحليل أكثر تفصيلا للبيانات أنه خلال الفترات الطويلة من الطحن هناك زيادة في وسائط الشبكة البلورية ونقصان في الحجم البلوري للمساحيق $CuIn_{0.25}Ga_{0.75}Se_2$ كما أظهرت التحاليل الخاصة بالمظهر الخارجي أنه خلال مدة قصيرة من السحق أن أثر التلحيم يفوق أثر الكسر كما أنه من أجل فترات اكبر لاحضنا تحسن في البنية.

أظهرت القياسات الضوئية زيادة ملحوظة في الفجوة الضوئية تنتقل من 1.20ev إلى 1.24ev على الترتيب وذلك من أجل 1 سا و3 سا وهذا ما يؤكد أن هذه المواد هي فعلا صالحة للتحويل الفوتوفولطائي.

Table des matières

Introduction Générale 1

Chapitre I. Généralites sur l'effet photovoltaique…….……6

I. Théorie de base des cellulaires solaires……...7

I. 1. Introduction ……...……..……. 7

I. 2. L'effet photovoltaique…….....…… 7

I. 3. Principe de la conversion photovoltaïque…….…… . 8

I. 3. 1. L'absorption et le rayonnement solaire……... 8

I. 3. 2. Cellule photo voltaïque. . . . . ……. 9

I. 4. Les caracteristiques d'une photopile solaire……..…..... .11

I. 4. 1. Curant de court circuit I_{cc} …..…..…..…..……...…... 12

I. 4. 2. Tension à circuit ouvert V_{OC}…….....12

I. 4. 3. Le facteur déforme FF ……..…..…….. 12

I. 4. 4. Rendement η……... 13

1. 5 . Filieres technologiques du photo voltaïque……...……. 14

I. 5. 1. La filière du silicium cristallin……. 14

I. 5. 2. La filière des couches minces……. . . . 15

I. 6 . Les cellules solaires a base des composee chalcopyrite …….... … 16

I. 6. 1. Les cellules a base de $CuInGaSe_2$……..…….. . . . . … 18

I. 6. 2. Les principales composantes de la cellule a base de $CuInGaSe_2$. ……... 19

I. 7. Propriétés du composé $CuInGaSe_2$……..……..21

I. 7. 1. Propriétée structurales…….....22

I. 7. 1. 1. La sphalérite…….….22

I. 7. 1. 2. La chalcopyrite……..…23

I. 7. 2. 2. Diagramme de phases……....23

I. 7. 3. Les Défauts…….,…...24

I. 7. 3. 1. Défauts ponctuels……..24

I. 7. 3. 2. Défauts chimiques…….25

I. 7. 4. Propriétés électriques ……25

I. 7. 5. Propriétés optiques…….26
I. 8. Introduction…….…...26
I. 8. 1. Elaboration des monocristaux…….. 27
I. 8. 2. Méthode de Bridgman……..… 27
I. 8. 2. 1. Technique de Bridgman verticale……..…27
I. 8. 2. 2. Technique de Bridgman horizontale……..… 28
I. 8. 3. Procédé Czochralski……..……29
I. 8. 4. Procédé de la zone flottante……..……29
I. 9. Mécanosynthèse……30
I. 9. 1. Principe…….30
I. 9. 2. Mécanisme de broyage à haute énergie…….……31
I. 9. 3. Différents types de broyeurs……32
I. 9. 3. 1. Broyeur attriteur……32
I. 9. 3. 2. Broyeur planétaire…….32
I. 9. 3. 3. Broyeur vibraroire (Spex 8000)……33
I. 9. 4. Paramètres influençant la nature du produit obtenu par broyage à haute énergie…...33
I. 9. 4. 1. Paramètres contrôlables ……34
I. 9. 4. 2. Paramètres difficilement contrôlables……...34
I. 9. 5. Mélange et combinaison des métaux…….35
I. 9. 5. 1. Mélange ductile-ductile…….35
I. 9. 5. 2. Mélange ductile-fragile……..35
I. 9. 5. 3. Mélange fragile-fragile……..35

Chapitre II. Elaboration et de Caractérisations du composé $CuIn_{0.25}Ga_{0.75}Se_2$……..…37
II. 1. Introduction……..…… 38
II. 2. Pesée des éléments…… 39
II. 3. Synthèse des lingots par fusion directe …….. 40
II. 4. Le Broyage ……..42
II. 4. 1. Description du broyeur planétaire ……....…….. 43
II. 4. 2. Paramètres de broyage ……..……... 44
III. 4. 3. Compactage …….. 45
II. 5. Techniques des caractérisations……... 46
II. 5. 1. Diffraction des rayons X……...……...46
II. 5. 2. Microscopie électronique à balayage……...……..48

II. 5. 3. Mesures optiques…….50

Chapitre III. Resultats et discussion…….....51
III. 1. Analyses structurales…… 52
III. 1. 1. Calcul des paramètres cristallins…...……..55
III. 1. 2. Calcul de la taille des cristallites…….……58
III. 2. Analyse morphologique…….59
III. 3. Analyses de Compositions……..61
III. 4. Mesures optiques…….....62
Conclusion générake

Liste des Figures

Figure I. 1 .Processus d'absorption de la lumière dans un semi-conducteur.

Figure I. 2. Schéma et diagramme énergétique d'une jonction PN à l'équilibre.

Figure I. .3. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.

Figure I. 4. Courbe d'une cellule solaire sous éclairement.

Figure I. 5. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque

Figure I. 6. Rendement de différents matériaux

Figure I. 7. Différents composants d'une cellule solaire.

Figure I. 8. Structure sphalérite.

Figure I. 9. Maille élémentaire de la structure chalcopyrites tétragonale.

Figure I.10. digramme de phase peudo-binaire $CuInSe_2$.

Figure I. 11. Tirage d'un lingot par la méthode de Bridgman verticale.

Figure I. 12. Tirage d'un lingot par la méthode de Bridgman horizontale.

Figure I.13. Principe et tirage par la méthode de Czochralski.

Figure I. 14. Principe de tirage par la méthode de la zone fondue.

Figure I.15. Fragmentation et ressoudage des poudres lors du broyage.

Figure I.16. Evolution de la poudre durant la mécanosythèse.

Figure I.17. Broyeur attriteur.

Figure I.18. Principe de fonctionnement d'un broyeur planétaire.

Figure I .19. Broyeur vibratoire.

Figure II. 1. Schéma du cycle de température optimisé pour la réalisation du lingot de $CuIn_{0.25}Ga_{0.75}Se_2$.

Figure II. 2. Photographie d'une ampoule scellée sous vide.

Figure II. 3. Broyeur planétaire.

Figure II. 4. Principe de mise en rotation des jarres (a) et mouvement des billes à L'intérieur des jarres (b).

Figure II. 5. Principe du compactage à froid.

Figure II. 6. Diffraction des rayons X.
Figure II.7. Schéma de principe du diffractomètre.
Figure II. 8. Schéma de l'interaction des électrons avec l'échantillon,
Figure II. 9. Principe du microscope électronique à balayage.
Figure II. 10. Schéma simplifié d'un spectrophotomètre Perkin Elmer.

Figure III. 1. Spectres de diffraction des rayons X de poudres de $CuIn_{0.25}Ga_{0.75}Se_2$ Préparées par mécano synthèse .
Figure III. 2. Evolution du pic (112) peak en fonction du temps de broyage.
Figure III. 3 . Variation du paramètre de réseau a en fonction de x,
Figure III. 4. Variation du paramètre de réseau c en fonction de x.
Figure III. 5. Variations des paramètres de réseau a et c en fonction du temps de Broyage.
Figure III. 6. Evolution des tailles moyennes des cristallites de poudres nanostructurées de $CuIn_{0.25}Ga_{0.75}Se_2$.
Figure III. 7. Photographies MEB de poudres broyées durant 1h (a) et 3h (b).
Figure III. 8. Spectres du coefficient d'absorption d'une poudre de $CuIn_{0.25}Ga_{0.75}Se_2$ broyée durant 1 h et 3h.
Figure III. 9. Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons $h\nu$ de $CuIn_{0.25}Ga_{0.75}Se_2$ préparé pour des périodes de broyage de 1h et 3h.

Liste des Tableaux

Tableau I. 1. Caractéristiques des couches absorbantes chalcopyrites.

Tableau I. 2. Rendements des cellules solaires utilisant une couche absorbante à structure chalcopyrite.

Tableau I. 3. Les différentes filières des cellules solaires

Tableau I. 4. Rendement de cellules solaires à base de $CuInGaSe_2$

Tableau. II.1. Valeurs des grandeurs physico-chimiques des éléments

Tableau II. 2. Résultat de la pesée des éléments

Tableau II. 3. Paramètre de broyage des poudres

Tableau III. 1. Valeurs de a et c de différtents composés chalcopyrites

Tableau III. 2. Résultats des analyses des rayons X des poudres de $CuIn_{0.25}Ga_{0.75}Se_2$

Tableau III. 3. Résultats de la composition des particules

Les composés chalcopyrites :

Introduction :

Les composés à structure chalcopyrite représentent à l'heure actuelle les matériaux les plus étudiés pour être utilisés Dans la conversion photovoltaïque. Dans ce cadre nous donnons dans ce chapitre les différents composés chalcopyrites leurs propriétés et le mode de croissance du composé ***CIGS***. Les propriétés chimiques mécaniques ou physiques d'un composé dépendent beaucoup de la nature des liaisons entre les atomes qui le composent l'arrangement de ces atomes les uns par rapport aux autres définit la nature du matériau qui varie selon l'architecture atomique a cet effet on distingue.

La structure amorphe : cette structure ne possède pas un ordre régulier des atomes à grande distance les atomes sont en mouvement continu et change rapidement de position a cause de l'agitation thermique les liquides et les solides avec une viscosité très grande constituent les principaux éléments de cette structure.

La structure cristallin : cette structure est définie comme un arrangement régulier des atomes dans l'espace chaque atome a un entourage parfaitement identique que celui des autres d'où la notion d'ordre à grande distance dans ce cas le cristal est représenté dans l'espace grâce à trois axes $\boldsymbol{a_1}$, $\boldsymbol{a_2}$, $\boldsymbol{a_3}$ et les angles $\boldsymbol{\alpha}$, $\boldsymbol{\beta}$, $\boldsymbol{\gamma}$, c'est la représentation périodique d'une maille ***(Figure)***

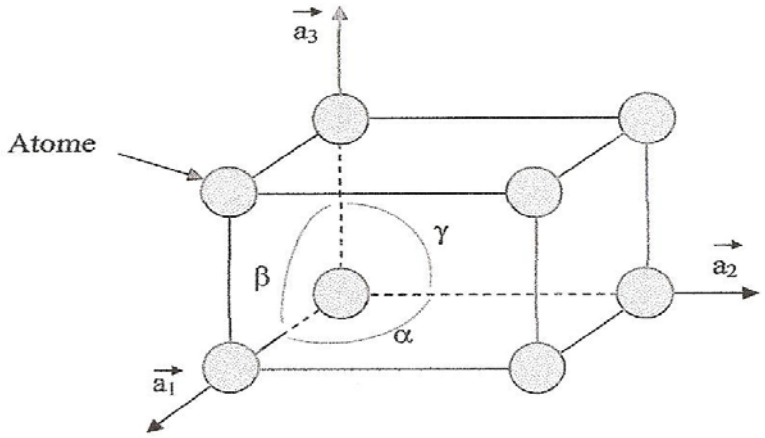


Figure **:** *Maille primitive*

La structure chalcopyrite :

Dans cette structure un atome de cuivre ou d'indium est entouré par quatre atomes de sélénium alors que chaque atome de sélénium a deux voisins de cuivre et de deux voisins d'un ***(figure)*** la maille de la chalcopyrite peut se présenter comme étant deux cubes de paramètres ***(a)*** superposées suivant l'un des axes de symétrie et de sorte que hauteur ***(c)*** de la maille soit proche de 2a ce rapport est appelait la distorsion tétragone

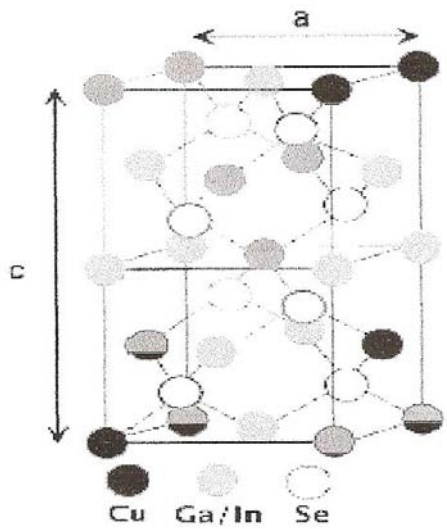


Figure **:** *La structure chalcopyrite*

On peut considérer que la chalcopyrite possède une structure plus ordonnée que celle de la sphalèrite et il est à noter toutefois que la structure chalcopyrite du cis se forme à des températures inférieures à 810ºC [ ].

Une distorsion peut être survenu dans la structure chalcopyrite due à la différence entre les liaisons établies des éléments **I** et **VI** d'une part et **III** et **VI** d'autre part qui est expliqué par la différence d'èlectro-positivitè des éléments de la colonne **I** et **III** cette distorsion peut être combinaison de différents matériaux qui permet la réalisation de cet alliage les composés **I -III-VI$_2$** résultent de la combinaison de deux structures des composés binaires **II-VI** ***(ZnSe)*** ou on remplace les atomes de ***Zn*** par les atomes de ***Cu***,***Ga*** et in dans cette structure les groupes **I** et **III** (métallique) représentent des atomes de cations et les atomes du groupe **VI** (chalcogene) représentent des anions chaque atome de cation est entouré de quatre atomes d'anions ***(Figure)***

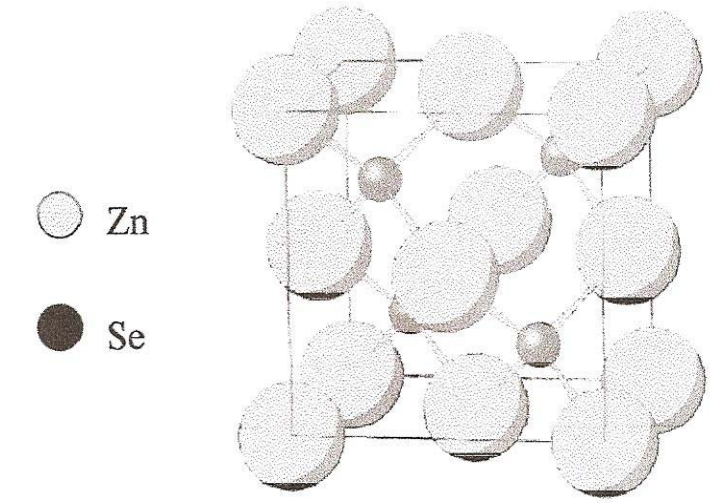


***Figure* :** *Structure du composé binaire ZnSe*

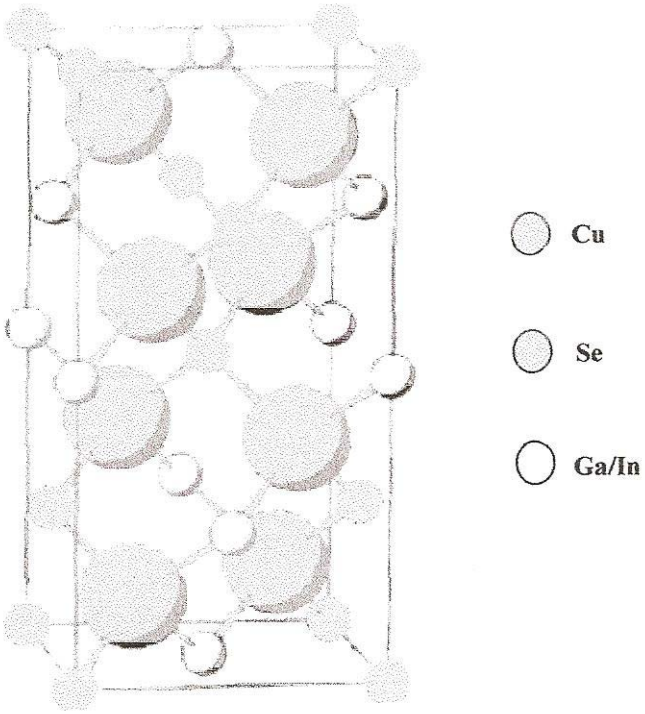


Figure **:** *Structure du composé chalcopyrite Cu (In, Ga) Se2*

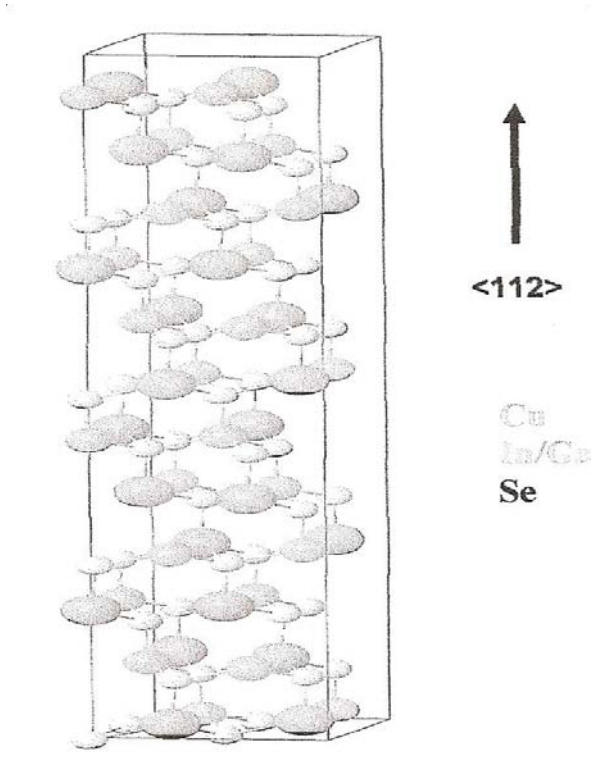


Figure : *Structure du CIGS suivant la direction du plan (112)*

Les composés les plus répandu sont selon le tableau périodique de mendeleiev: **I-III-VI_2** et **II-IV-V_2** d'autres composés ayant une structure tètragonale comme les composés ternaires (pictnides et chalcogenides) ont eux aussi l'appellation de composés chalcopyrites les différents types de ces composés sont représentés dans les ***(Tableaux)***

Les composés	**A (nm)**	**C (nm)**	**Le gap Eg (eV)**
Cu (In, Ga) Se_2	0.5781	1.1614	1.12
Cu (Ag, Ga) Se_2	0.57	1.103	
Cu (In, AI) Se_2	0.575	1.145	1.16
Cu (In, Ga) $_3Te_5$	0.604	1.206	1.06

***Tableaux* :** *Composés quaternaires (chalcopyrites)*

Etude du composé CIGS :

Le composé ***CIGS*** constitue le matériau étudié dans ce travail dans ce cadre nous avons étudié d'une façon approfondie ses propriétés les phases qui apparaissent pendant la croissance et enfin les résultats obtenus par d'autre chercheurs sur ce matériau

Propriétés du ***CIGS***

Les propriétés générales physiques et atomiques du composé ***CIGS*** ont été étudiées et présentés dans le ***(tableau)***

Propriétés générales				
Nom	**Cuivre**	**Indium**	**Gallium**	**Sélénium**
Symbole	Cu	In	Ga	Se
Numéro atomique	29	49	31	34
Configuration atomique	$[Ar]^{10}$ $3d4s^1$	$[Ar]^{10}4d$ $5s^25p^1$	$[Ar]^{10}$ $3d$ $4s^24p^1$	$[Ar]^{10}$ $3d$ $4s^24p^4$
Propriétés physiques				
Densité en phase solide	8.96 $g.cm^{-3}$	7.31 $g.cm^{-3}$	5.91 $g.cm^{-3}$	2.48 a 4.81 $g.cm^{-3}$
Densité en phase liquide	8.02 $g.cm^{-3}$	7.02 $g.cm^{-3}$	6.095 $g.cm^{-3}$	3.99 $g.cm^{-3}$
Point de fusion	1084 º	156.60 º	29.76 º	221 º
Points d'ébullition	2562 º	2072 º	2204 º	958 º
Propriétés atomiques				
Structure cristallin	**Cubique a face centré**	**Tètragonale**	**Orthorhombique**	**Hexagonal**
Le rayon atomique	74pm	76pm	61pm	184pm
Ordre magnétique	Diamagnétique	-	-	-
Rèsisivitè électrique à (20º)	16.78 nΩm	87.7 nΩm	-	-
Conductivité thermiques à c20º)	401 $W.m^{-1}$ K^{-1}	81.8 $W.m^{-1}$ K^{-1}	40.6 $W.m^{-1}$ K^{-1}	0.519 $W.m^{-1}$ K^{-1}

Tableaux **:** *Propriétés générales du Cuivre, Indium, Gallium et Sèlinium*

Les différentes phases du composé *Cu (In, Ga) Se_2* :

Le diagramme de phase qui permet de déterminer les limites de chacune des phases en fonction de la température du composé ***$CuIn_xGa_{1-x}se_2$*** et de la composition ***x*** est illustré par la ***(figure)*** les résultats de ces études ont montrés que l'augmentation de la température de fusion du composé est liée a l'augmentation de la concentration du gallium ***(Figure)***

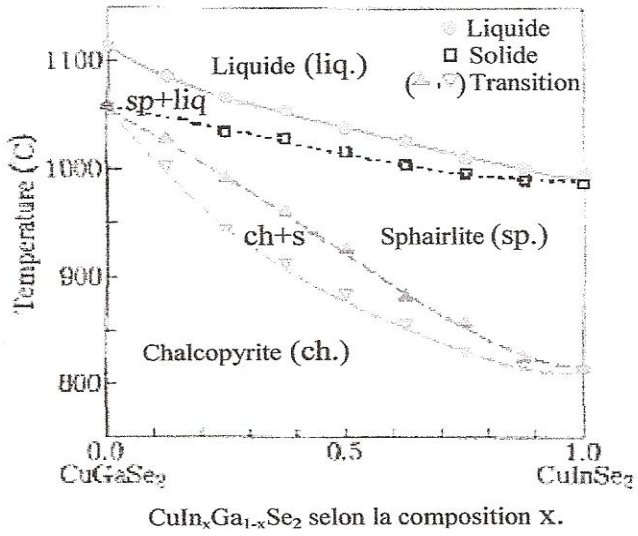


Figure **:** *Diagramme de phase du $CuIn_{-x}Ga_{1-x}Se_2$*

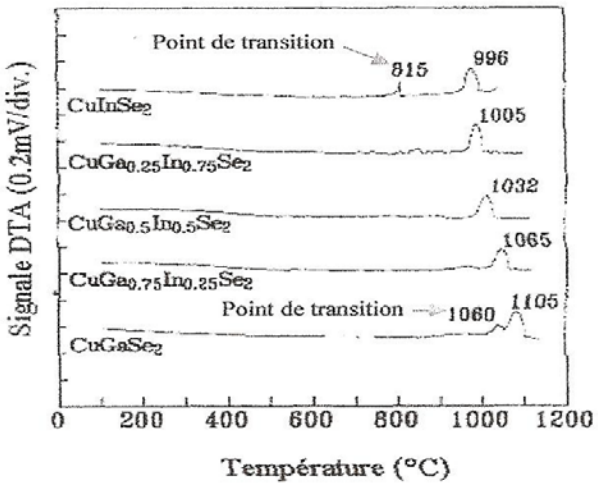


Figure **:** *Courbe réalisée grâce à l'analyse thermique différentielle (DTA) du mélange Cu+ In+ Ga+ Se .les pics représente les températures de fusion*

Propriétés optiques :

Les matériaux semi-conducteurs destinées à la conversion photovoltaïques sont caractérisés par leur coefficient d'absorption qui varie avec l'intensité lumineuse et particulièrement le ***$CuInSe_2$*** qui possède une bande interdite de 1.02 Ev et se distingue par un fort coefficient d'absorption ***$(\alpha)10^5 cm^{-1}$. (Figure)***

Le coefficient d'absorption peut s'écrire dans le cas général en fonction de l'énergie des photons incident selon l'équation suivante:

$$\alpha = \frac{A}{h\nu}\left(h\nu - E_g\right)^m$$

Avec ***A :*** est une constante qui dépend de la densité des états associée aux photons absorbées

Hv: est l'énergie des photons incidents

Eg: l'énergie de la bande interdite ***(eV)***

m: un indice dont la valeur dépend de la nature des transitions optiques misent en œuvre dans le semi-conducteur concernant les transitions directes au bord de l'absorption fondamentale m=½ alors que pour les transitions indirectes m=⅔

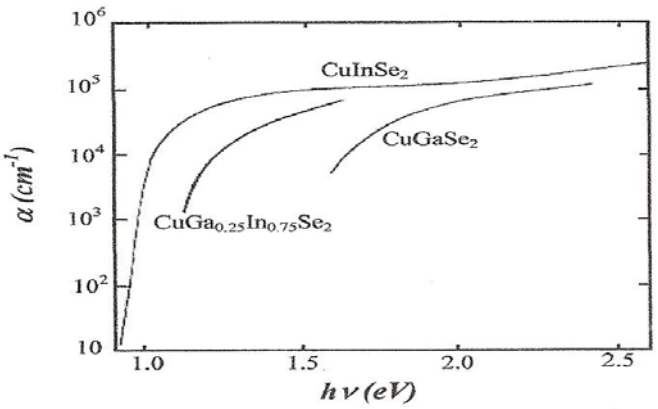


Figure **:** *Spectre des coefficients d'absorption du $CuInSe_2$* [ ] *$CuGa_{0.25}In_{0.75}Se_2$* [ ] *et $CuGaSe_2$* [ ]

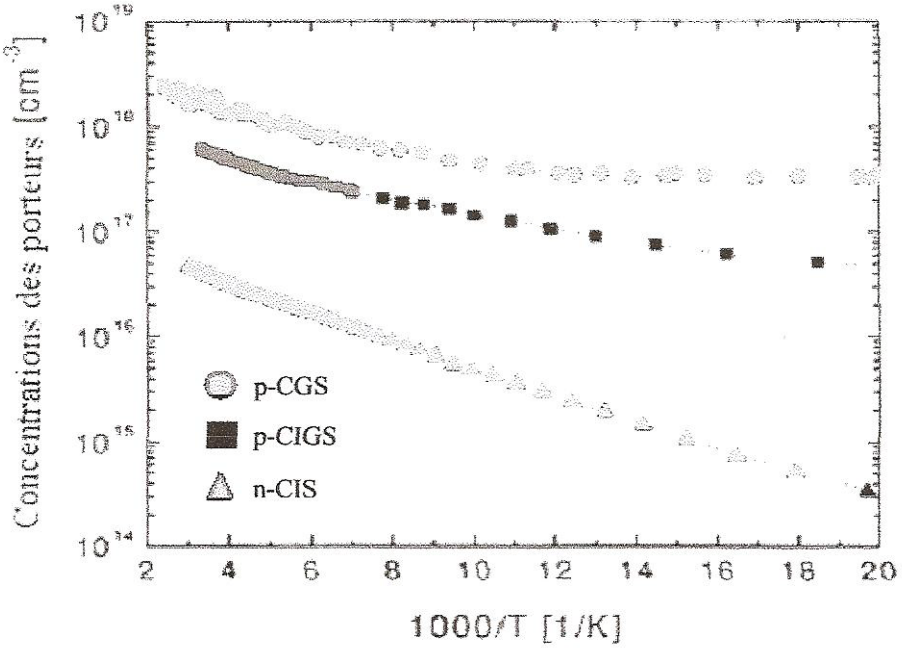


Figure **:** *Concentration des porteurs en fonction de la température pour des monocristaux de CIS, CIGS et CGS réalisés par la méthode CVT*

Les défauts ponctuels les plus importants sont :

Les lacunes ***Cu*** ***(V_{cu})*** qui représentent le niveau accepteur qu'on notera ***(A_1)*** sont liées à une conduction type ***p*** les composés ***CIGS*** et ***CGS*** sont plus favorables à la formation de ces défauts

Les lacunes ***Se*** ***(V_{se})*** qui représentent le niveau de donneurs qu'on notera ***(D_1)*** sont liées à une conduction type ***n*** ces défauts se trouvent surtout dans le composé ***CIS***.

Les défauts complexes sont composés d'interstitielles ***III_{cu}:Ga, In*** et lacunes ***V_{cu}*** ils présentent un deuxième niveau de donneurs ***(D_2)*** ces défauts sont aussi présents le plus souvent dans le composé ***CIS.***

Ces défauts et leurs énergies d'activation sont donnés dans le ***(Tableau)***

	EA_1 (meV) V_{cu}	**ED_1 (meV) V_{se}**	**ED_2 (meV) V_{cu}-III_{cu}**	**Eg (eV)**
CuInSe2	45	60	25	1.044
CuIn0.5Ga0.5 Se2	50	70	110	1.490
CuGaSe2	60	80	130	1.735

Tableau **:** *Energie de formation des défauts ponctuels dans les monocristallins CIS, CIGS, et CGS*

On constate que les niveaux de défauts qui dominent dans le ***($CuIIISe_2$)*** sont ***(A_1,D_1,D_2)***.pour le niveau de ***D_2*** les défauts ***III_{cu}*** se forment plus facilement dans le composé ***CIS*** cela est due d'une part au gap du ***CIS*** plus petit par rapport à celui du ***CIGS*** ce qui diminue la probabilité de formation de ce type de défaut dans les composés ***CIGS*** d'autre part la différence entre la taille des atomes du ***Ga*** qui sont plus petites que les atomes de in la compression des mailles élémentaires augmente le niveau de la bande de conduction dans le composé ***CIGS*** [ ] ceci ce traduit par une conduction de type ***p*** dans ce composé notons enfin que l'énergie d'activation des défauts varie en fonction de la composition du gallium ***(Figure)***

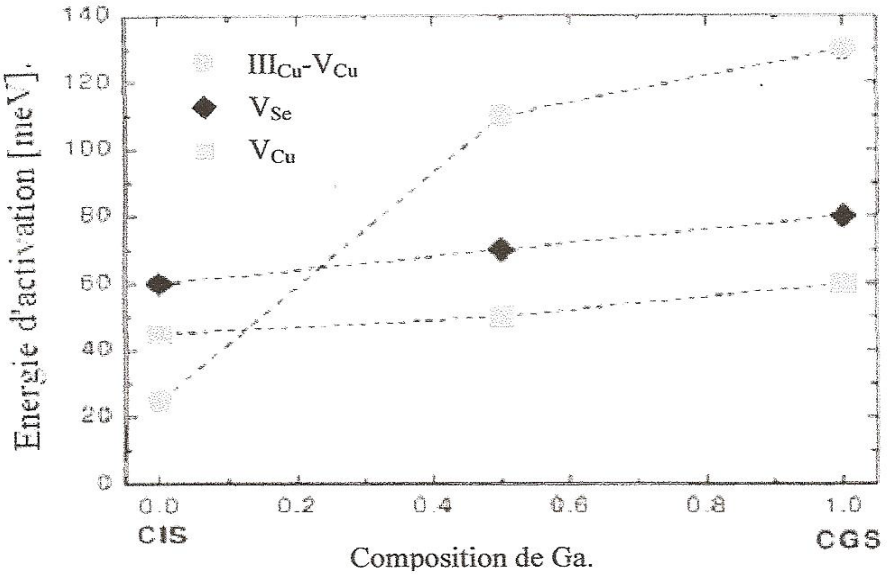


Figure **:** *Energie d'activation des défauts dominants dans un monocristal de $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ en fonction de la composition de Ga*

A. Rochette [ ] a noté que les défauts liés au sélénium ont une énergie d'activation plus grande que les défauts de types métalliques ***(Figure et Figure)*** par aille les défauts de types interstitielles Ga^{+2}_{cu} ont une énergie d'activation supérieure à celle du In^{+2}_{cu}, mais leur effet le même sur les propriétés électriques du composé [ ]

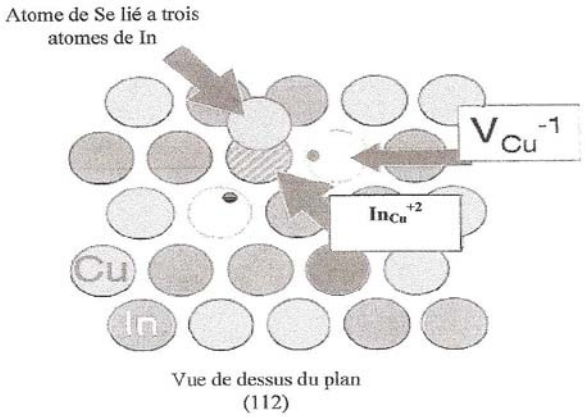


Figure **:** *Arrangement des défauts ponctuels (V^1_{cu} In^{+2}_{cu} V^1_{cu})*

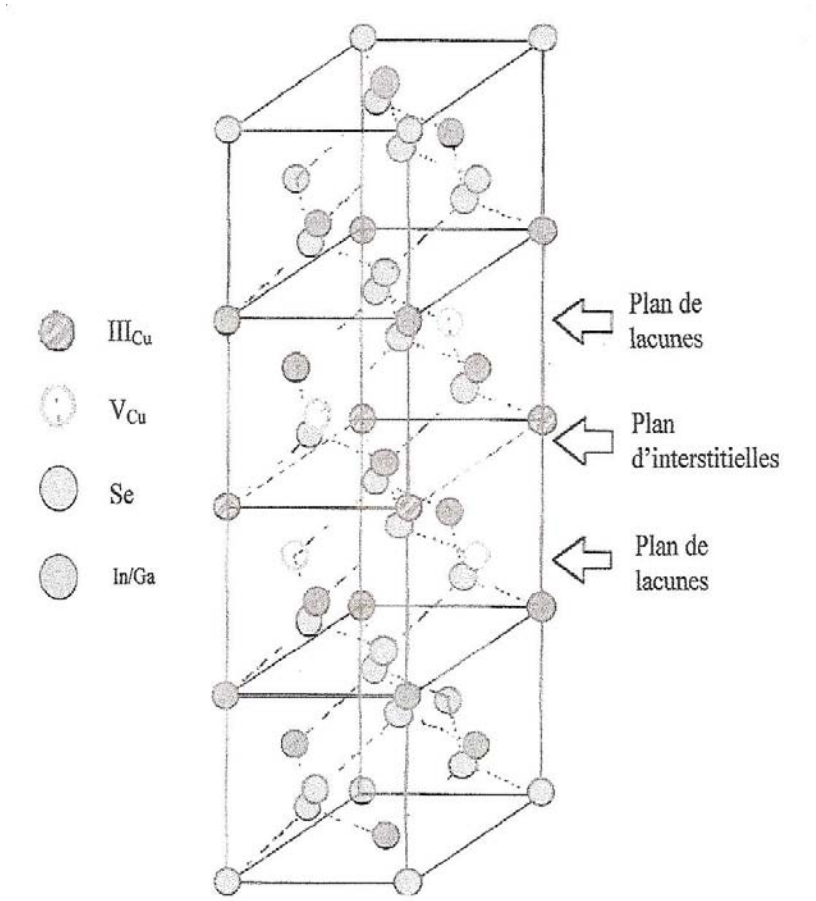


Figure **:** *Un plan des défauts ponctuels $III_{cu}V_{cu}$ organisé selon une structure chalcopyrites et électriquement neutre*

Conclusion :

La compréhension des différents réactions au cours de la formation des composés chalcopyrites est très importantes lors de la préparation des échantillons sachant que les différentes réactions qui se déroulent dans les deux ternaires ***CIS*** et ***CGS*** existent aussi lors de l'élaboration du quaternaire ***CIGS*** le dosage des différentes compositions de matériau est un facteur déterminant non seulement dans les étapes de réalisation des échantillons mais aussi dans la détermination du type de conduction dominante

INTRODUCTION GENERALE

Aujourd'hui, les cellules à base de si cristallins, faibles et aux bonnes performances, assurent l'essentiel (>90%) de la production photovoltaïque. Le principal sein à leur développement reste leur coût trop élevé. Supérieur a 2,5 € / Wc

A plus long terme, le développement du ***pv*** ne peut reposer que sur un saut technologique portant, soit sur la réalisation de dispositifs beaucoup plus performants, soit sur l'utilisation de procèdes et de matériaux à coûts extrêmement faibles, c'est cette dernière approche que cette présentation va discuter.

La filière photovoltaïque à base composé ***CuInSe (CIS)*** en particulier de ses alliages quaternaires avec le gallium ***Cu (In,Ga) Se2 (CIGS)*** ou le soufre $CuIn(Se,S)_2$ et même penteraires $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$, est actuellement en émergence sur le plan industriel. Wurth solar, Showa shell, Avencis (Shell+Saint-Gobain), Houda, sont des entreprises installant actuellement les premières lignes de production avec une capacité de près de 100 MWp annoncée en 2007

Le **premier chapitre** de ce mémoire fait le point sur l'énergie photovoltaïque. Il sera tout d'abord accentuée sur l'histoire de cette forme d'énergie et les différentes filières technologiques associées.

Nous nous intéresserons ensuite aux Concepts chimiques et physiques liés aux semi-conducteurs sont ensuite détaillés. Enfin, le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque est expliqué, avec une synthèse bibliographique sur le système quaternaire, les différentes structures utilisées, le digramme d'équilibre ainsi les propriétés…….

Après avoir montré l'intérêt des matériaux chalcogénides dans le domaine de la conversion de l'énergie solaire le **chapitre II** est dédié à une revue de l'état de l'art concernant ces matériaux et des différentes stratégies d'élaboration des monocristaux. Ce chapitre pose également la problématique du projet de recherche.

Le **chapitre III** sera beaucoup plus axée quant à lui à la synthèse des lingots quaternaires $CuIn_{0.25}Ga_{0.75}Se_2$ par fusion sous vide et de poudres broyées par mécano synthèse Ces matériaux obtenus sont ensuite caractérisés à travers deux études. La première consiste à évaluer l'influence sur ses caractéristiques. La seconde porte sur l'effet sur ses performances en cellule photovoltaïque organique.

Le quatrième chapitre et dernier partie nous présenterons la caractérisation de Ces matériaux sont ensuite caractérisés afin de déterminer leurs propriétés physiques (optiques, thermiques, électrochimiques), et d'évaluer leur potentiel dans l'application photovoltaïque. Il vise à étudier ces nouveaux matériaux dans les dispositifs photovoltaïques lorsqu'ils sont utilisés comme couche active ,ce chapitre est aussi suivi par une conclusion générale.

Enfin, ce mémoire se conclut par la partie expérimentale, qui détaille les modes opératoires des différentes synthèses, les techniques de caractérisation des matériaux, ainsi que la fabrication et la caractérisation des dispositifs électroniques organiques.

I.1- GÉNERALITÉS SUR L'ÉNERGIE PHOTOVOLTAÏQUE

I.1.1- Contexte énergétique mondial

Toutes les études menées jusqu'à présent prévoient que les besoins mondiaux en énergie primaire vont augmenter de 55 % entre 2005 et 2030, ceci dû notamment à la forte croissance des pays émergents1. Face à cette demande toujours croissante et à l'épuisement des énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon) qui restent néanmoins actuellement les sources primaires majoritaires de production d'électricité dans le monde (60 %), le recours aux énergies alternatives est devenu une priorité. L'énergie nucléaire a été également très fortement développée, où elle représentait encore en 2009 une part non négligeable dans la production d'électricité.

Cependant, les catastrophes survenues à travers le monde ainsi que les problèmes associées au retraitement 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. Les énergies renouvelables se définissent comme des énergies produites par un processus naturel (rayonnement solaire, marées, vent…) et qui, contrairement aux énergies fossiles, sont inépuisables et n'émettent pas de gaz à effet de serre.

Parmi ces énergies renouvelables, on peut citer par exemple l'énergie éolienne, l'énergie marémotrice, la géothermie ou encore l'énergie solaire photovoltaïque dont fait l'objet ce travail de recherche.

Contrairement aux autres énergies renouvelables, l'énergie solaire ne souffre pas de problème de gisement et est disponible partout sur notre planète. Le soleil permet à chaque seconde de transformer 720 millions de tonnes d'hydrogène, par réaction de fusion atomique, ce qui correspond à une énergie égale à 386 milliards de milliards de mégawatts, Sous forme de rayonnement électromagnétique, une partie de cette énergie atteinte la surface de la terre. 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 au sol dépend donc de l'épaisseur de l'atmosphère traversée par les rayons lumineux et n'est donc pas homogène sur toute la surface de la Terre.

I.1.2- PROBLEMATIQUE DE L'ALGERIE

Les premiers panneaux solaires photovoltaïques made in Algeria viennent d'être mis sur le marché par l'entreprise nationale des industries électroniques ***(ENIE)*** basée a Sidi bel-abbès Précisant que les panneaux solaires actuellement commercialisés sont d'une puissance de ***500 kw*** et seront suivis dans deux ans par la production d'autres dispositifs de 4 mega matts.

Les premiers équipements d'éclairage public à partir de lampes photovoltaïques également signés ***(ENIE)*** sont dèja installés à sidi bel-abbès
un nouveau programme est en outre tracé en vue de la fourniture et pose de lampadaires solaires photovoltaïques au niveau des cinq carrefours principaux de la capitale de la mekerra de la future rocade nord rnètre la cité sidi djillali et la commune de sidi lahcène distante de 5 kilomètres la même source a affirmé que plusieurs wilayas du pays ont manifesté leur intérêt pour l'installation ce type d'éclairage et de signalisation.

Dans notre pays les premières expériences sont apparues avec le programme d'électrification rurale solaire qui a concernè 20 villages repartis dans les 04 wilayas du sud Tamanrasset TIndouf Illizi et Adrar.

Wilaya	puissance (KW)
Tamanrasset	149 703
Illizi	23813
Tindouf	85882
Adrar	25145
Total	284543

Tableau I.1: *Puissance photovoltaïque installée dans le grand sud*

L'ambition de l'Algérie de produire 5%de son électricité à partir de l'énergie solaire d'ici à 2015 devrait être réalisable grâce à sa coopération avec l'Allemagne selon une étude prospective effectuée par l'agence spatiale allemande (*dlr*) notre pays dispose d'une énergie photovoltaïques de ***13.90 twl /an*** et pour se la notre pays compte se tourner vers les énergies renouvelables afin d'économiser ses ressources en hydrocarbures a affirmé Mme Aicha Adamou responsable à Neal l'objectif de l'Algérie a-t-ell précisé est de produire ***500 mw*** d'électricité à partir de 2010 et d'atteindre ***1000 mw*** en 2015 avec une part d'exportation de 400mw nous comptons à long terme exporter vers l'Europe notamment l'Allemagne l'Italie et l'Espagne a-t-elle encore affirmé.

I.2- THEORIE DE BASE DES CELLULAIRES SOLAIRES

I.2.1 - INTRODUCTION :

Une cellule photovoltaïque est un dispositif qui transforme l'énergie lumineuse en courant électrique. Actuellement ils existent des semi-conducteurs comme le silicium **(*Si*)**, l'arsenic de gallium **(*GaAs*)**. Le ternaires **(*$CulnSe_2$*)** et quaternaires **(*CuInGaSe2*)**. L'énergie photovoltaïque a été découverte par Aîexandre-Edmond Becquerel [ ], qui a étudié le spectre solaire, le magnétisme-l'électricité, et les systèmes optiques.

En 1839 il a découvert l'effet photovoltaïque, il a mis les fondements de base de l'énergie photovoltaïque, ses travaux ont permis d'ouvrir définitivement la voie de l'industrialisation de ce type d'énergie.

Malheureusement, ce concept d'énergie ne trouva pas d'écho dans l'esprit des scientifiques de l'époque. Il a fallut l'arrivé d'Einstein en 1904 et l'apparition de la mécanique quantique pour expliquer le phénomène photovoltaïque. Vingt années ont été nécessaires pour que la première véritable utilisation de l'énergie photovoltaïque soit faite grâce à Carl Fuller, et c'était la naissance de !a première cellule solaire, En 1954 c'était le début d'un véritable projet de cellules solaires au sein de la société Bell a haut rendement (environ 6%) [ ].

Cependant, le prix très élevé de ces cellules a limité leur utilisation dans le domaine spatial- L'intérêt de l'humanité envers cette énergie renouvelable s'est ressenti au début des années 70 après le premier choc pétrolier, c'est à ce moment que l'utilisation des cellules solaires s'est développée partout dans le monde.

Dans ce chapitre nous donnerons un aperçu sur la physique des photopiles et leur principe de fonctionnement.

I.2.2- L'EFFET PHOTOVOLTAIQUE

La conversion photovoltaïque utilise la transformation de l'énergie du photon en électricité grâce à un processus d'absorption de la lumière par le matériau semi conducteur. En effet, sous l'effet du bombardement du matériau par des photons, les électrons qui forment les couches de valence sont arrachés. Si l'électron revient à son état initial, cela se traduit par un échauffement du matériau. Par contre, dans une cellule photovoltaïque une partie des électrons ne reviennent pas à leur état initial créant ainsi un courant électrique faible.

C'est l'effet photovoltaïque -La conversion photovoltaïque est la récupération d'une partie de cette énergie des photons sous forme électrique, en séparant les paires « électron - trou » grâce a un champ électrique externe dû au fait que les électrons et les trous ont des charges de signes opposés **(-q ; +q) (*Figure I.1*)**. Ces charges sont canalisées dans un circuit extérieur pour être utilisées comme source d'électricité. Dès que la cellule est éclairée par une énergie du photon supérieur au gap **($hv > E_g$)**, elle génère un courant électrique à ses bornes.

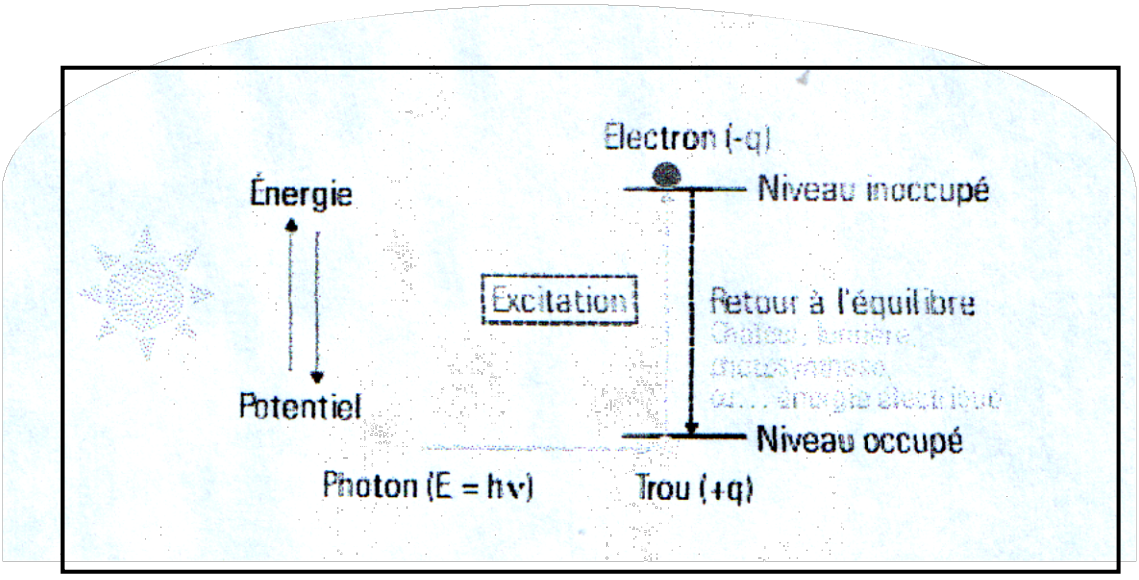


Figure I .1: *Processus d'absorption de la lumière dans un semi-conducteur*

I.2.3- PRINCIPE DE LA CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE

I.2.3.1-L'absorption et le rayonnement solaire

Lorsqu'un semi conducteur est exposé au rayonnement solaire, seul les photons ayant une énergie supérieure ou gale à la largeur de la bande interdite, vont réagir avec le réseau, et cette interaction s'exprime par le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. L'absorption de la lumière dans un matériau suit une loi exponentielle décroissante en fonction de la profondeur de pénétration [ ] :

$$\mathbf{I\,(x) = I_{.0.e}^{-\alpha.x}}$$

Avec : **I :** intensité de la lumière présente à une profondeur x.

I_o: intensité incidente pour x = 0.

α [cm^{-1}]: coefficient d'absorption

X [cm]: profondeur de pénétration.

Le coefficient d'absorption dépend de la longueur d'onde du photon incident. A partir de cette relation, on détermine la profondeur d'absorption de chaque longueur d'onde dans le matériau. L'absorption est une propriété physique du matériau.

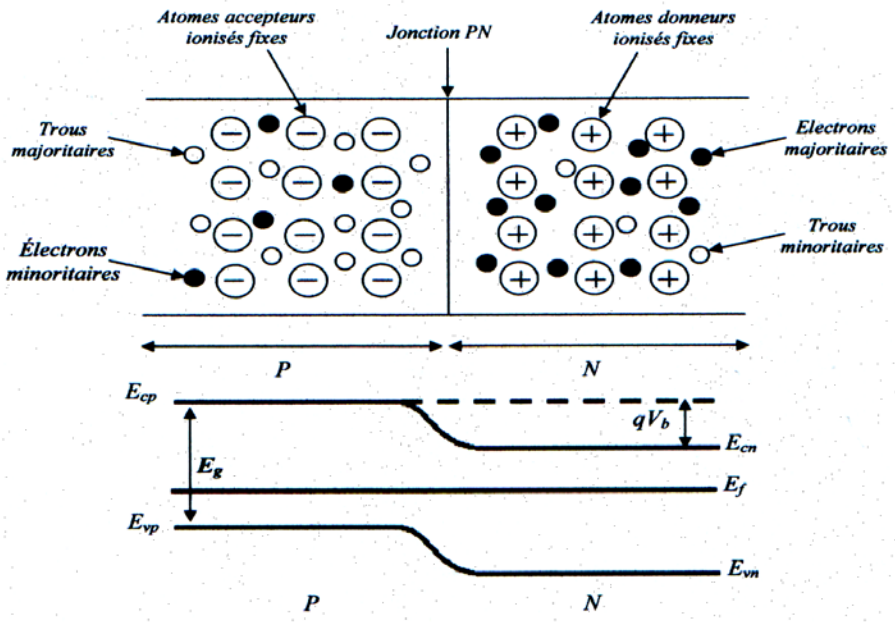
I.2.3.2- Cellule photo voltaïque

L'énergie solaire est convertie en courant électrique par l'intermédiaire de photopiles. Une cellule photovoltaïque est un composant électronique à semi-conducteur et son fonctionnement est basé sur les propriétés du matériau semi conducteur appelé absorbent.

La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique repose sur l'effet photovoltaïque, c'est-à-dire sur la capacité des photons à créer des porteurs de charge (électrons et trous) dans un matériau. Lorsqu'un semi-conducteur est exposé à un rayonnement, l'énergie des photons absorbés permet des transitions électroniques depuis la bande de valence vers la bande de conduction du semi-conducteur, créant ainsi des paires électron trou. Pour éviter la recombinaison, il faut les séparer grâce à un champ électrique, la méthode la plus utilisé pour créer ce champ est celle du dopage.

Le dopage est l'introduction d'atomes étrangers (impuretés) dans un cristal semi-conducteur, et ces atomes dopant peuvent être tri ou pentavalent. Dans le premier cas où l'on place dans le cristal des atomes auxquels il manque un électron de valence appelés accepteurs, il va manquer un électron pour assurer toutes les liaisons.On parle donc d'un semi-conducteur **type *P*** (déficitaires en électrons); le niveau de Fermi est situé tout prés de la bande de valence et on a alors une conduction par trous. Dans le second cas, l'atome apporte un électron de plus que nécessaire pour réaliser les liaisons cristallines normales et remplir les bandes d'énergie du semi-conducteur, cet atome est appelé atome électron. On parle alors de semi-conducteur **type *N*** (excédentaires en électrons), on a donc une conduction par électrons et le niveau de Fermi dans ce cas est situé tout près de la bande de conduction.

En juxtaposant dans un même matériau semi-conducteur deux zones, une **type *P*** et l'autre **type *N***, on réalise une jonction ***PN (Figure I.2)***, qui se traduit sous deux formes : l'homo jonction qui est le résultat d'un contact de deux zones différemment dopé d'un même semi-conducteur et l'hétérojonction qui est la jonction formée entre deux différent matériaux qui a été étudiée afin d'optimiser le rendement, et en particulier pour les capteurs solaires dans le but d'obtenir un gap plus large.



FigureI.2: *Schéma et diagramme énergétique d'une jonction PN à l'équilibre*

Autour de la jonction ***PN***, les électrons libres qui ont une concentration très élevée dans la région ***N*** diffusent vers la région ***P*** où ils ont une concentration très faible, il en résulte la création autour de la jonction ***PN*** d'une zone dans laquelle il n'y a plus de porteurs de charges mobiles, il ne reste que des ions fixes positifs du coté ***N*** et négatifs du coté ***P***. cette zone est appelée zone de transition, zone de déplétion ou zone de charge d'espace **(*Zce*)**.

Lorsqu'un électron quitte la zone ***N*** pour diffuser dans la zone ***P*** laissant derrière lui une charge fixe positive, il en résulte une barrière de potentiel $\mathbf{qV_b}$ qui s'oppose à un champ électrique qu'on appel le champ de diffusion ***Ed***.

En d'autres termes, les électrons diffusent jusqu'à ce que le champ ***Ed*** de la zone de charge d'espace créé par les atomes donneurs soit devenu tellement

important qu'il empêche les électrons de continuer à diffuser, par l'établissement d'une barrière de potentiel.

Sous l'effet du champ électrique créé par le dopage, les électrons sont acheminés vers la face avant de la jonction. Les trous issus du déplacement des électrons traversent la jonction pour retrouver les électrons dans la zone dopée **P** et se recombiner. De cette manière un déplacement ordonné apparaît et un courant électrique est généré.

Une telle jonction **P-N** constitue la base d'une cellule photovoltaïque. La zone de porteur de charges libres négatives ***(zone N)*** est appelée également émetteur et la zone de porteurs de charges libres positives ***(zone P)*** porte le nom de base. Les Connections électrique en face avant et arrière ont pour rôle de récupérer les charges ***(Figure I.3)***

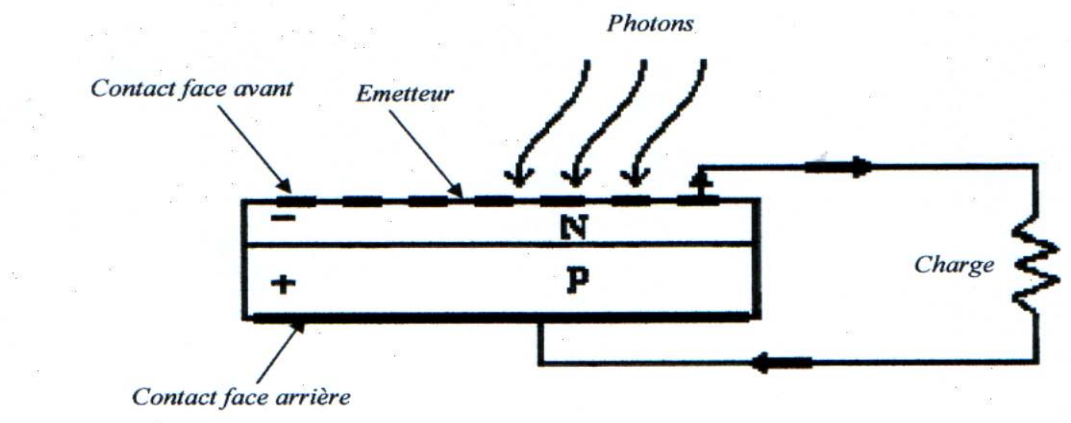


Figure I .3: *Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.*

La zone de charges d'espace ***(Zce)*** est caractérisé par sa largeur qui s'accorde inversement avec la température et qui varie en suivant la concentration des dopants, notamment il y a un facteur important qui vari !a barrière de potentiel et la

largeur de la zone de charges d'espace appelé la polarisation qui se transforme sous deux formes : polarisation directe et inverse selon le signe de la polarisation.

I.3- LES CARACTERISTIQUES D'UNE PHOTOPILE SOLAIRE

Une cellule solaire est caractérisée par un courant de court circuit $\mathbf{I_{cc}}$, Une tension à circuit ouvert $\boldsymbol{V_{co}}$ un facteur de fonne ***FF*** et un rendement de conversion $\boldsymbol{\eta}$. selon ces paramètres on peut comparer différentes cellules éclairées. La mesure de la courbe courant- tension sous illumination ***(Figure I.4)***,c'est-à-dire la densité de courant ou le courant en fonction de la tension permet d'obtenir ces paramètres [ ].

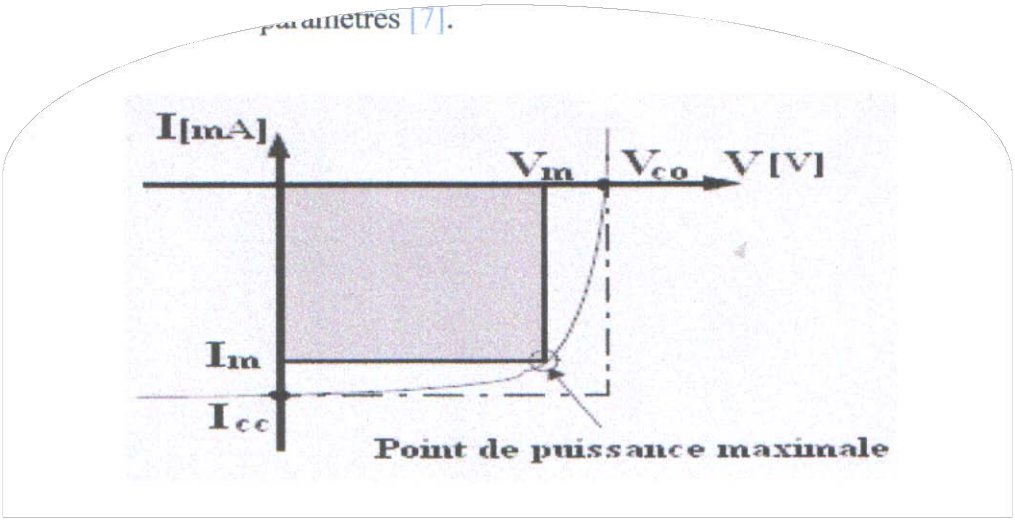


Figure I .4*: Courbe d'une cellule solaire sous éclairement*

- **Le courant de court circuit $\mathbf{I_{cc}}$:**

  C'est le courant qui circule à travers la jonction sous illumination sans application d'une tension ***(V=0)***. Il croît linéairement avec l'intensité d'illumination de la cellule et dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs et de la température.

- **La tension à circuit ouvert V_{co}** :

  C'est la tension mesurée lorsque aucun courant ne circule dans le dispositif photo voltaïque, elle dépend de la barrière d'énergie et de la résistance shunt. Elle décroît avec la température et varie peu avec l'intensité lumineuse.

$$V_{co} = nkt / qln\ (1+I/I_S)$$

- **Le facteur déforme FF :**

  La puissance fournie au circuit extérieur par une cellule photovoltaïque sous éclairement dépend de la résistance de charge (résistance externe placée aux bornes de la cellule).cette puissance est maximale pour un point de fonctionnement P_{max} de la courbe courant tension correspondant au deux valeurs : I_m le courant compris entre θ et V_{co}, et V_m la tension comprise entre θ et V_{co}

$$P_{max} = V_m . I_m$$

  Le facteur de forme ou de remplissage (Fill Factor), est défini par le rapport :

$$FF = P_{max} \ / \ V_{CO} . I_{CC} = V_m I_m \ / \ V_{CO} . I_{CC}$$

  Plus ce paramètre est élevé, meilleure est l'efficacité de conversion

- **Le rendement η :**

  Le rendement photovoltaïque est un facteur très important pour les composants photovoltaïque, il se définie comme étant le taux de conversion d'énergie des piles solaires.le rendement est aussi le pourcentage de l'énergie solaire qui est convertie en électricité par l'intermédiaire d'une cellule solaire. Il caractérise ces composants et définit leur performance.

  Le rendement de conversion photovoltaïque η est alors obtenu par la formule suivante:

$$\eta = P_{max} / Pi = FF \times V_{CO} \times I_{CC} / Pi$$

Où ***Pi*** est la puissance luminance incidente ***(W/cm$_3$)*** le rendement, souvent expèrimè en pourcent.

Le schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque est représenté sur la ***(Figure II.5)***

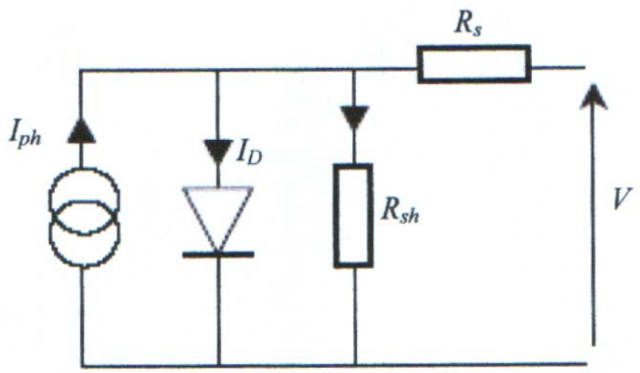


Figure I .5*: Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque*

I_{ph} : La photo courante.

R_s : Est une résistance série liée à la résistivité volumique et à l'impédance des électrodes et des matériaux. La pente de la courbe courant tension au point ***Vco*** représente l'inverse de la résistance série ***(I/R_S.)***

R_{sh} : Est une résistance shunt liée aux effets de bord et aux recombinaisons volumiques.

La pente de la courbe courant tension au point Icc représente l'inverse de la résistance shunt ***($1/R_{Sh}$)***

I.4 - FILIERES TECHNOLOGIQUES DU PHOTO VOLTAÏQUE

Une cellule monocristalline est effectivement composée d'un seul cristal divisé en deux couches, ces cellules souffrent néanmoins de deux inconvénients : d'une part leur prix élevé, d'autre part une durée d'amortissement de l'investissement en énergie élevée (durée d'amortissement est le temps durant lequel

une cellule solaire doit produire de l'énergie pour rembourser l'énergie qui a été nécessaire à sa production). Les cellules poly cristallines sont composées d'un agglomérat de cristaux, leur rendement est un peu plus bas que celui des cellules monocristallines mais sont caractérisées par un coût moindre. De plus, la production de telles cellules nécessite moins d'énergie. Notamment, le rendement des cellules amorphes ou à couches minces est plus bas que celui des cellules cristallines.

I.4.1- La filière du silicium cristallin

Représente la majorité de la production mondiale des cellules photovoltaïques. Cette filière se divise dans les sous filières suivantes :

I.4.1.1- Le Silicium monocristallin

Ce type de cellules est produit à partir d'un lingot de silicium monocristal fabriqué selon le procédé de croissance Czochralski, celui-ci est obtenu par fusion et étirement à basse vitesse. Le rendement moyen des cellules est relativement élevé : entre 16% et 18% pour une température de cellule de 25°C (version commerciale) et environ 24% pour le meilleur rendement obtenu en laboratoire.

I.4.1.2- Le Silicium poly cristallin

Ce type de cellules est produit à partir d'un lingot de silicium poly cristallin refroidis axialement découpés en plaquettes minces par des scies à fil. La cellule de laboratoire la plus performante atteint cependant 19.8% de rendement [ ] et l'efficacité des modules commerciaux tourne autour de 10-12%.

I.4.2- La filière des couches minces

La fabrication se réalise dans un long tunnel sous vide où les dépôts de couches et les connexions se réalisent automatiquement. Une tendance est aux multicouches associant deux semi-conducteurs de sensibilité spectrale complémentaire pour augmenter les rendements. La filière des couches minces présente également plusieurs sous filières :

I.4.2.1- Le silicium amorphe (a-Si)

Ce matériau possède une bande interdite de l'ordre de ***1.8 eV,*** qui peut être réduite en implantant de l'hydrogène. Leur rendement actuel atteint 6 à 9% à une température de cellule de 25°C (11% en laboratoire). Concernant les cellules à doubles et triples jonctions, les rendements atteint les 20% en laboratoire. La technologie au silicium amorphe permet de fabriquer des cellules semi transparentes qui laissent passer 10 à 20% du rayonnement incident ***(Figure I.6)***.

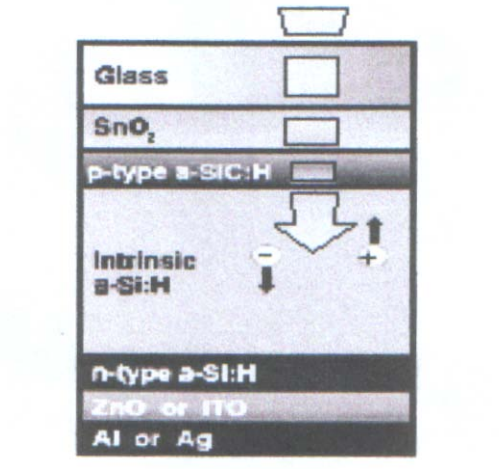


Figure I .6: *Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque*

Cellule de silicium amorphe de type p-i-n

I.4.2.2- Tellurure de Cadmium (CdTe)

Ce matériau poly cristallin à couches minces ***(1 à 2 µm)***, réalisé par électro-déposition, brumérisation et évaporation, tient la promesse d'une production à faible coût. Ce matériau présente un fort coefficient d'absorption qui lui permet d'absorber 90% des photons incidents. Les meilleurs rendements obtenus en laboratoire, notamment au *NREL*, atteignent 16,5% ***(Figure I.7)***.

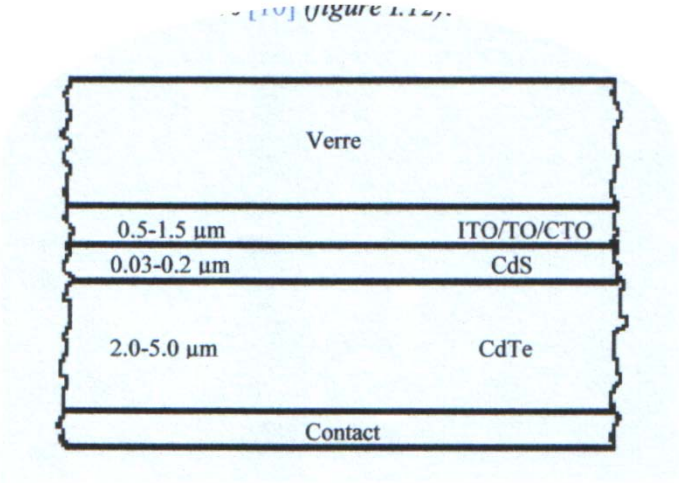


Figure I .7*: Schéma des différentes couches composant une cellule CdTe classique.*

I.4.2.3- L'arséniure de gallium (GaAs}

Ce composé est pour des cellules photovoltaïques à très haut rendement (25% à 28%). Le procédé multi-jonction du ***GaAs*** permet de dépasser une efficacité de 30%.

I.4.2.4- Les cellules CIS et CIGS

Matériau poly cristallin obtenu à partir d'un empilement de couches minces **(*Figure 1.8*)**. En laboratoire, les meilleurs rendements publiés atteignent 19.2%, et les cellules testées se sont avérées stables sur une période d'au moins 10 ans [ ]. La difficulté de cette technologie est liée au procédé d fabrication pour éviter l'apparition de défauts lors de la phase de déposition du diséléniure de cuivre et former une couche aussi uniforme que possible.

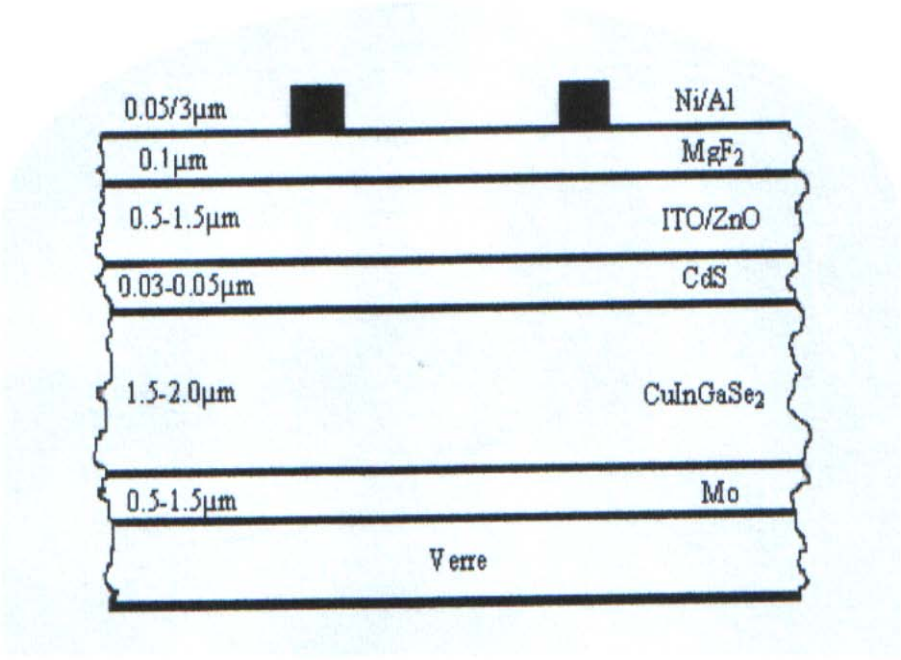


***Figure 1.8**: Schéma des différentes couches composant une cellule CIGS classique.*

Le tableau suivant illustre quelques caractéristiques de différentes structures chalcopyrites.

Matériau	a (nm)	c (nm)	Eg	Rendement %
$CuGaSe_2$	0.560	1.099	1.67	8.3
$CuInS_2$	0.551	1.106	1.53	11.4
Cu (In, AI) Se_2	0.575	1.145	1.16	16.9
$CuInSe_2$	0.577	1.155	1.02	15.4
Cu (In, Ga) Se_2	0.572	1.143	1.12	18.8

Tableau I.2: *Caractéristiques des couches absorbantes chalcopyrites*

I.5-LES CELLULES SOLAIRES A BASE DES COMPOSES CHALCOPYRITES

Les cellules solaires à base des composés à structure chalcopyrite **(*CIS*** ou ***CIGS*)** ont été découvertes grâce aux efforts des chercheurs du laboratoire de Bell [ ] qui en 1974-1975 ont effectué un dépôt de ***$CuGaSe_2$ /CdS*** avec un rendement photovoltaïque de 12%. Ensuite en 1977, ***N***. Roméo et al [ ], ont réalisés la première cellule photovoltaïque à base de $CuInSe_2$ monocristallin avec un rendement de plus de 5%. La première cellule à base de u$InSe_2$ en couche mince a été réalisée au laboratoire de Boeing en 1985 avec un rendement de 11.9% [ ].

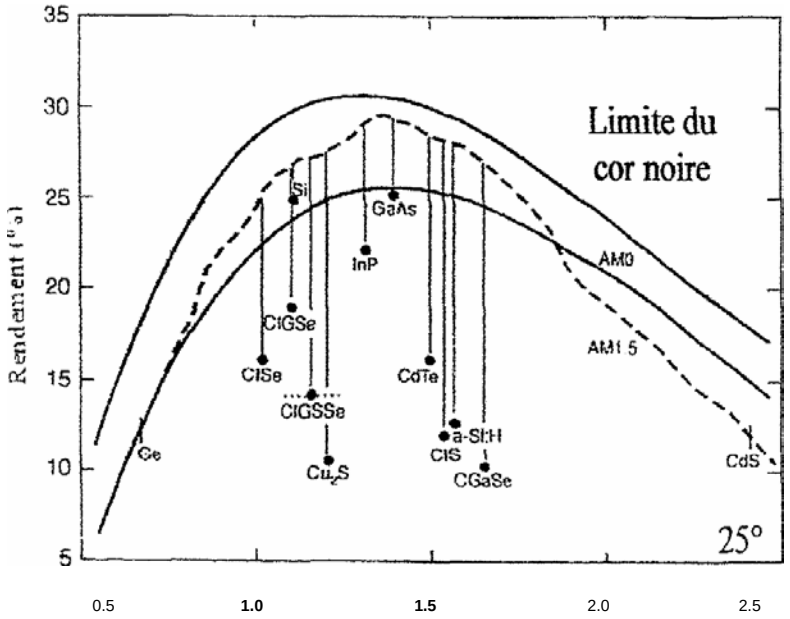
Cependant, d'autres types de matériaux chalcopyrites en couches minces ont été utilisés comme le ***$CuInGaSe_2$***, avec des rendements équivalents ou supérieurs aux rendements obtenus par les cellules à base de ***$CuInSe_2$***.

En effet, dès que le premier composé ***CIS*** a été réalisé, la recherche en énergie solaire a continué pour les différentes filières- Cette recherche concerne plus particulièrement l'amélioration du rendement et le coût de production des dispositifs de conversion ***(Tableau I.2)***.

Les cellules	**Rendement (%)**	**Année de réalisation**
n-CdS/p-$CuInSe_2$ monocristallin	12	1974-1975
n-CdS/p-$CuGaSe_2$ monocristallin	7	1977
n-ZnCdS/p-$CuInSe_2$ couche mince	11.9	1985
n-ZnCdS/p-CumGaSe2 monocristallin	7	1980
n-ZnCdS/p-$CuInGaSe_2$ couche mince	17.7	1996
Zn/n-CdS/p-$CuInGaSe_2$ monocristal lin	10	1998
n-CdS/p-$CuInGaSe_2$ couche mince	18.8	1999
n-CdS/p-$CuInGae_2$ couche mince	19.2	2003

Tableau I.3: *Rendements des cellules solaires utilisant une couche absorbante à structure chalcopyrite.*

Les cellules solaires à base de matériaux chalcopyrites se démarquent par une épaisseur de couche absorbante ne dépassant pas ***2um***, mais suffisantes pour absorber la partie utile du spectre solaire. Ceci se traduit par un faible prix de revient et un rendement acceptable comparativement aux cellules à base de Silicium, qui nécessitent une couche absorbante de ***100 µm*** d'épaisseur ***(figure I.9)***.



Le gap Eg

Figure I.9:*Rendement de différents matériaux.*

Le ***(Tableau I.3)***, donne une comparaison des différentes cellules solaires réalisées à base de différents matériaux semi-conducteurs.

Matériaux	Observation
CIGS	- Grand rendement. - Faible coût. - Grande flexibilité. - Possibilité d'amélioration du rendement.
Si amorphe	-Des performances modérées. - Instable. - Des prix de réalisations élevées. - Une incertitude d'amélioration du rendement dans le futur
Si amorphe Multi jonctions	- Propriétés similaires au Silicium Amorphe.
CdTe	- Pas de recherche d'amélioration du rendement dans le futur.
Si monocristallin	- Une technologie largement maîtrisée et très évoluée. - Un coût de fabrication très élevé.
Si poly cristallin	- Propriétés similaires au monocristallin. - Coût moins élevé que le Si monocristallin.

Tableau I.4: *Les différentes filières des cellules solaires.*

I.6- LES CELLULES A BASE DE CIGS

L'utilisation du composé ternaire ***CIS*** dans la fabrication des cellules solaires a donné des rendements de 12 à 15%. Cependant, le rajout du gallium pour l'obtention du quaternaire **(*CIGS*)** augmente le rendement à 18%. En effet. Le gallium joue un rôle important dans l'amélioration des dispositifs à base de ***CIGS***, il permet l'élargissement du gap et l'augmentation de la tension de circuit ouvert de manière significative [ ] Seulement, la quantité de gallium ajoutée doit être connue avec précision, car au delà de 50% de Ga dans le ***CIGS***, les performances des dispositifs diminuent brusquement [ ].

Schroeder et al [ ] ont démontré que les monocristaux de type ***Cu (In_1-xGa_x) Se2*** avec **θ < x < 1** présentent une augmentation dramatique des accepteurs ***(figure I.10)*** à partir de ***x = 0.5***, cela engendre une perte de performances des dispositifs. Ceci montre que le gallium affecte le rapport des donneurs par rapport aux accepteurs en fonction de sa proportion dans le ***CIGS***. *Il* agit sur les paramètres de maille ***(a, c)*** en affectant la taille moyenne des grains qui va donc diminuer au profit des joints de grains, qui sont la cause principale de la limitation du rendement de conversion du matériau poly cristallin ***(Figure I.10)***.

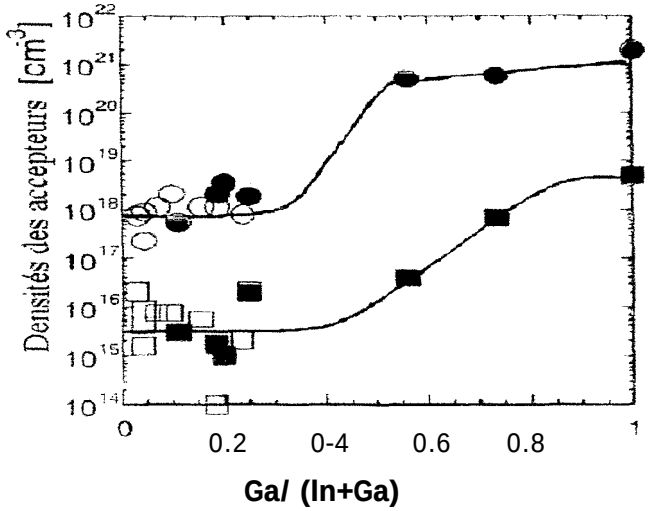


Figure I.10: *Densités des accepteurs en fonction de la composition de gallium dans les monocristaux ($CuIn_{1-X}$ Ga_xSe_2).*

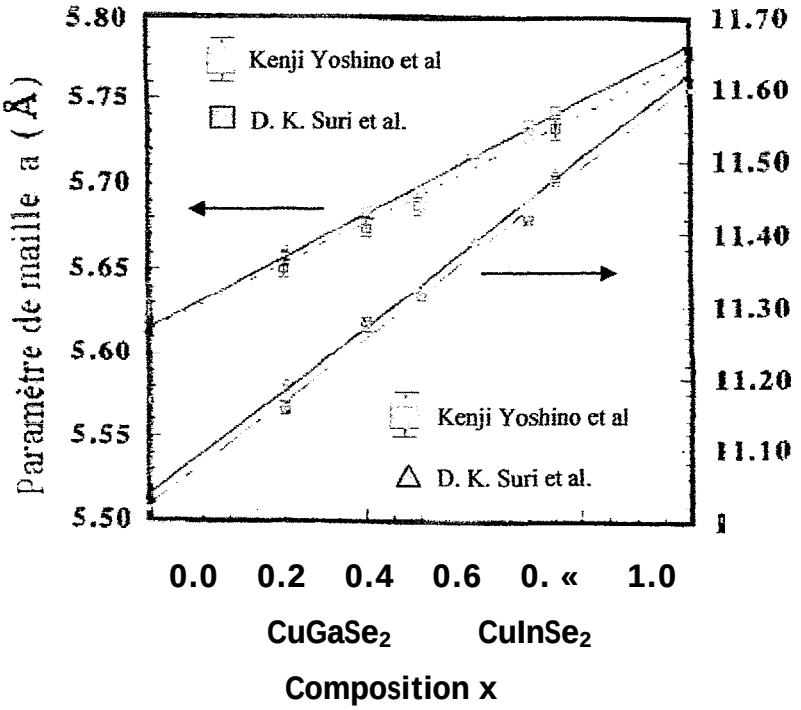


Figure I.11: *Paramètres de maille (a, c) en fonction de la composition x dans des échantillons de $CuIn_{1}$-x $Ga_{X}Se_{2}$.*

Le dopage élevé des joints de grains par rapport aux grains permet la réduction de la perte des porteurs minoritaires [ ]. Ceci se traduit par une augmentation de la valeur du gap Eg et de la tension de circuit ouvert V_{oc}. Cependant, l'augmentation de V_{oc} n'est valable que pour une composition ***x*** de gallium ne dépassant pas 0.3. En effet, pour des compositions supérieures à 0.3, la valeur de V_{oc} diminue de manière significative ; car, la différence $Eg - qV_{oc}$ augmente, cela est dû aux recombinaisons au niveau des défauts de la couche ***CIGS***, qui se situent à une grande distance de la jonction [ ]. Pour des valeurs encore plus grande de x, on note un gap élevé et l'écart $Eg - qV_{oc}$ va être plus grand, cela est du à la recombinaison par effet tunnel [ ].

I.7- LES PRINCIPALES COMPOSANTES DE LA CELLULE A BASE DE CIGS

La cellule se divise en six couches principales ***(Figure I.12)*** :

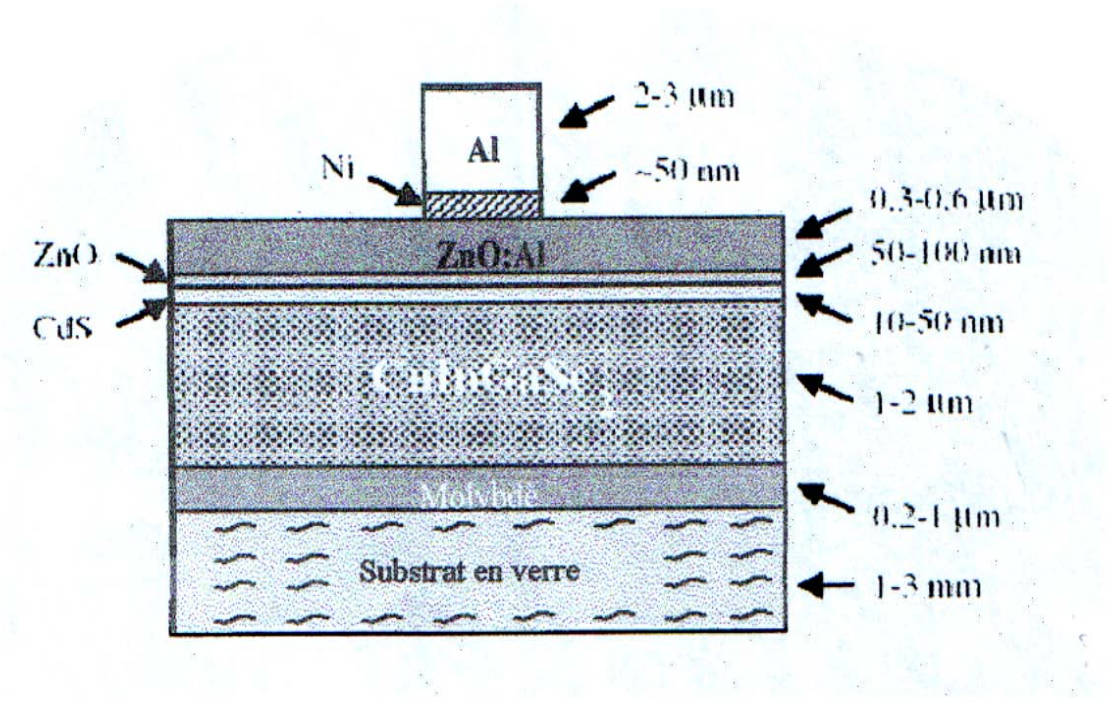


Figure I.12 : *Les différents composants d'une cellule solaire.*

1) Le substrat sur lequel sont déposées les différentes couches, peut être en verre ou en matériaux flexibles (Polyimide) [ ], [ ].
2) Un contact ohmique en molybdène ***(Mo)***.
3) La couche absorbante utilisant un matériau ayant un grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible qui doit satisfaire aux conditions suivantes :
   - Une bande interdite directe ***(1,1 < Eg < 1,7) eV***.
   - Une conductivité $\sigma = 10^{-2}\ (\Omega cm)^{-1}$
   - La conductivité doit être de type ***p***

4) La couche tampon en ***CdS*** de type ***n***, qui une fois déposée sur la couche absorbante crée la jonction ***P-N***. Le remplacement de cette couche par une couche ***ZnS*** donne une meilleur protection de ***V*** environnement, et des rendements de 18.8% ont été atteint [ ], [ ]. ***V***. Gowrishankar et al [ ] ont réalisés une couche tampon en matériaux polymères et les recherches sont en cours pour améliorer le rendement qui est de l'ordre de 6%.
5) Une couche d'oxyde transparent conducteur ***(OTC)***, cette couche a la qualité d'être transparente et conductrice, elle est fabriquée par les matériaux ***SnO_2, Sn_2O_3 ou ZnO*** dopé ***Al***.
6) La couche tampon ***ZnO*** qui a pour rôle d'améliorer et d'optimiser le rendement de la cellule, car le contact direct de la couche ***OTC*** et de la couche ***CIGS*** donne une jonction ***P-N*** avec un faible rendement ; ceci est dû à l'inadaptation des bandes interdites des deux couches. Actuellement, la couche ***ZnO*** intrinsèque permet d'isoler la couche absorbante et les contacts extérieurs. Cela évite de créer un courant de faite entre ces deux couches, et permet de réaliser une transition souple entre le ***CIGS*** et la couche d'oxyde transparent conducteur ***(OTC)***.
7) Un contact ohmique supérieur

Dans ces conditions les niveaux d'énergies de ces couches qui composent la cellule solaire sont donnés par la ***(Figure I.13)***

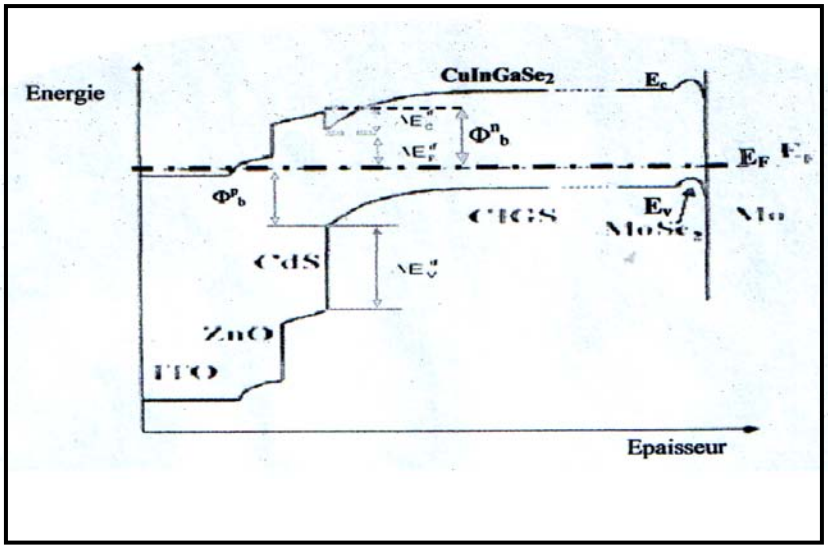


Figure I.13: *Diagramme des bandes d'énergies d'une cellule à base de $CuInGaSe_2$*

Sur la ***(Figure I.13)***, on désigne par :

$\Delta E^{if}v$ et ΔE^{if} c : la discontinuité des bandes [ ] et [ ]

ΔE^{if}_F : la distance entre la bande de conduction et le niveau de fermi

Φ^n_b : l'énergie fournie par les électrons pour participer à la conduction [ ].

Φ^p_b : l'énergie que doit fournir les trous pour participer à la conduction au niveau de la jonction ***CdS***/couche absorbante [ ].

Les cellules solaires à base de matériaux absorbants ***CIGS*** peuvent atteindre des rendements élevés même sans couches antireflets. Ainsi le ***(Tableau I.3)*** donne le rendement des cellules à base de ***CIGS*** réalisées dans différents laboratoires.

Laboratoire	***N %***	***Année***
Uppsala Univ	9.1	2000
Matsushita/Ryukoku Univ	12.4	2001
ZSW	11.7	2001
IEC, Univ, Delaware	12.8	1997
ETH	13.8	2004
Uppsala Univ.	14.3	2000
IEC, Univ, Delaware	13.5	1997
ZSW	14.1	2001
ETH	Î4.4	2004
Ryukoku Univ. / Matsushita	14.8	2000
[d] : avec une couche antireflet-		

Tableau 1.5: *Rendement de cellules solaires à base de CIGS réalisées dans différents Laboratoires.*

II. 1. INTRODUCTION

Diverses méthodes ont été développées pour l'élaboration des matériaux semi-conducteurs destinés à être utilise comme substrats, composants électroniques ou comme cellules solaires. La croissance du matériau pourra peut être réalisée sous haute pression, sous vide, sous atmosphère contrôlée ou en ampoule scellée.

II. 2. ELABORATION DES MONOCRISTAUX

Les cristaux semi-conducteurs sont obtenus à partir de la solidification orientée d'un matériau fondu au moyen d'un germe, Parmi les méthodes d'élaboration des monocristaux, on peut citer : la méthode de Bridgman, la méthode de ***Czchralski*** et la méthode de la zone fondue.

II. 2. 1. Méthode de Bridgman

Dans ce procédé, on distingue deux types de technique

II. 2. 1. 1. Technique de Bridgman verticale

Le métal est fondu dans un creuset scellé fait de verre ou de quartz. L'ampoule se déplace dans un four dans lequel un gradient de température est établi. Elle passe ainsi progressivement d'une zone chaude au dessus du point de fusion ***Tf*** vers une zone froide au dessous du point de fusion. Le composé est solidifié progressivement à partir de l'extrémité inférieure de l'ampoule. En pratique, on utilise un four tubulaire vertical à deux zones de chauffage éventuellement séparées par un déflecteur thermique ***(Figure II.1)***

.

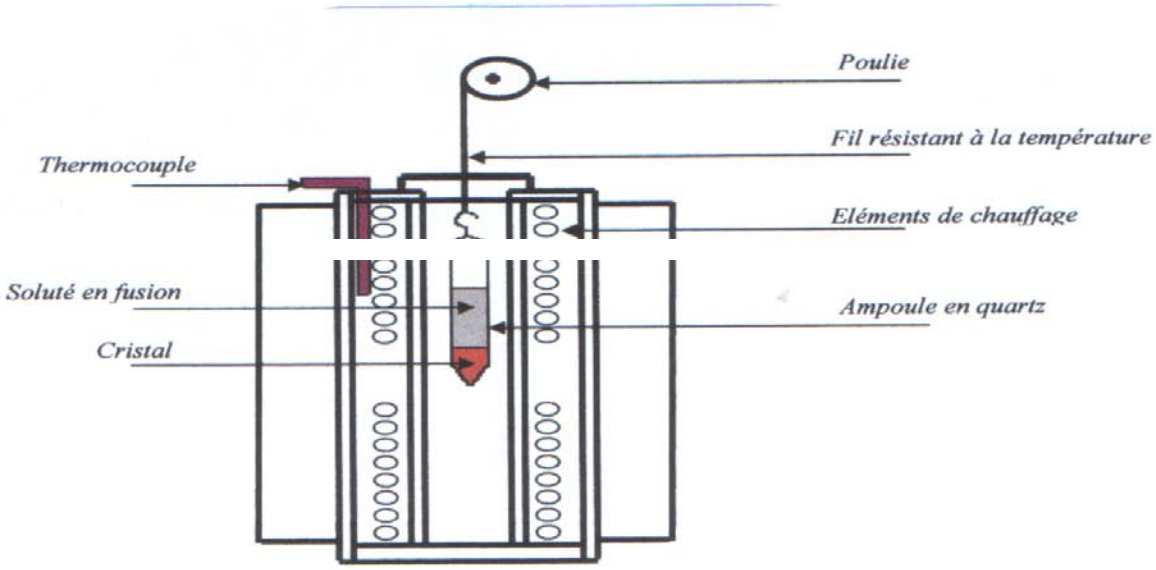


Figure II. 1: *Tirage d'un lingot par la méthode de Bridgman verticale.*

II. 2. 1. 2. Technique de Bridgman horizontale

Le principe de la technique de Bridgman horizontale est semblable à celui de la technique verticale. Le matériau en fusion est contenu dans un creuset en forme de "bateau allongé" ***(Figure II.2)***, IL *est* progressivement solidifié à partir d'une extrémité. Cette technique est utilisée, par exemple, pour la production industrielle de monocristaux d'arsenic de gallium ***(GaAs)*** dont le diamètre peut atteindre plusieurs centimètres.

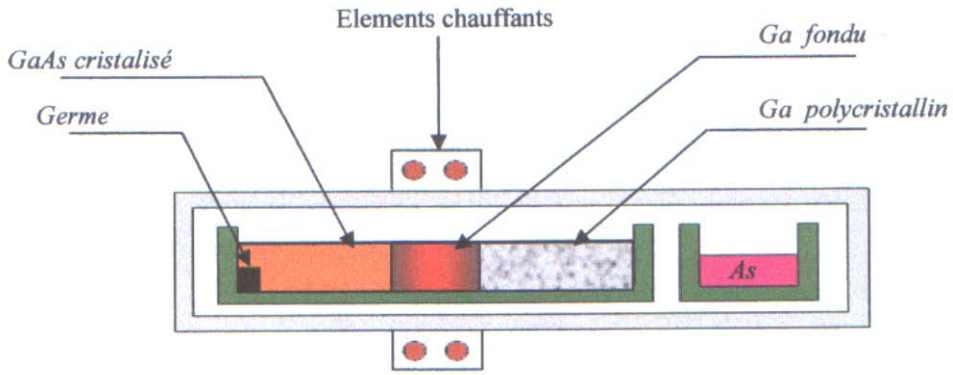


Figure II. 2:*Tirage d'un lingot par la méthode de Bridgman horizontale*

II. 2. 2. Procédé Czchralski

La méthode ***Czchralski*** est une technique de synthèse de monocristaux par tirage à partir d'un bain en fusion ***(Figure II.3)***. Cette technique haute température, est particulièrement bien adaptée à la croissance de composés semi-conducteurs. C'est une méthode employée industriellement pour le tirage du silicium et du germanium. Cette technique, permet la croissance de cristaux de grande dimension et de très bonne qualité optique avec des vitesses de croissance élevées.

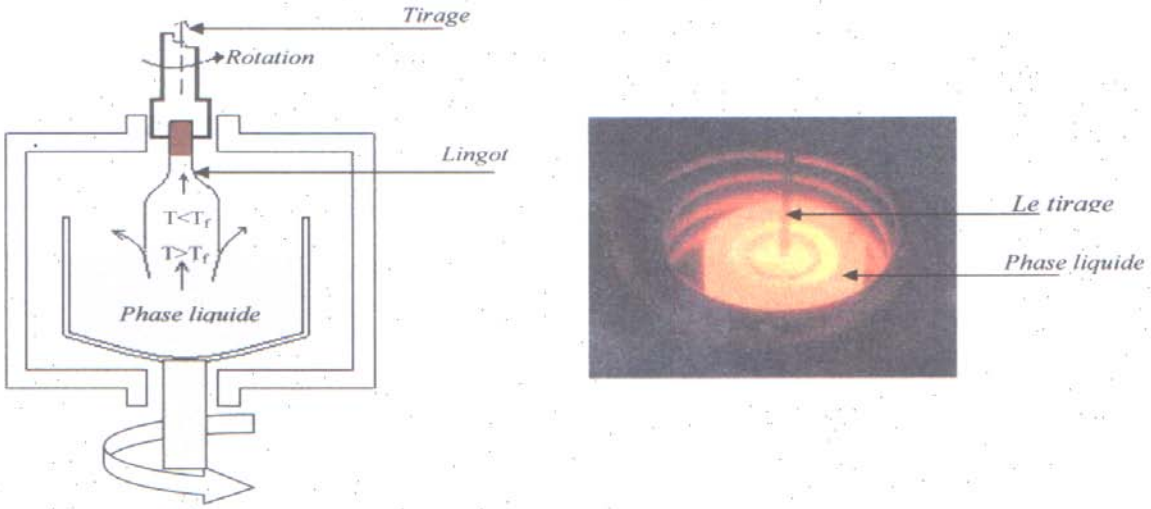


Figure.II.3 : *Principe et tirage par la méthode de* ***CZOCHRALSKI***

II. 3. Procédé de la zone flottante

Parmi les méthodes de croissance cristalline, le procédé de la "zone flottante" permet la fabrication de monocristaux d'une très grande pureté. Dans cette technique, une zone fluide, obtenue par fusion, est maintenue en place par sa propre tension superficielle, entre deux barreaux solides, verticaux et colinéaires. Le cylindre supérieur est un solide polycristallin alors que le cylindre inférieur est un monocristal (en générai du silicium) qui croit au fur et a mesure que la zone fondue recristallise ***(Figure II.4)***. II suffit alors *de* déplacer lentement cette *zone* fondue d'une extrémité du barreau à l'autre en déplaçant la bobine ***HP*** pour transporter essentiel des

impuretés à l'extrémité du barreau- En procédant à plusieurs balayages successifs, os aboutit progressivement un barreau de pureté convenable- L'extrémité impure est évidemment éliminée.

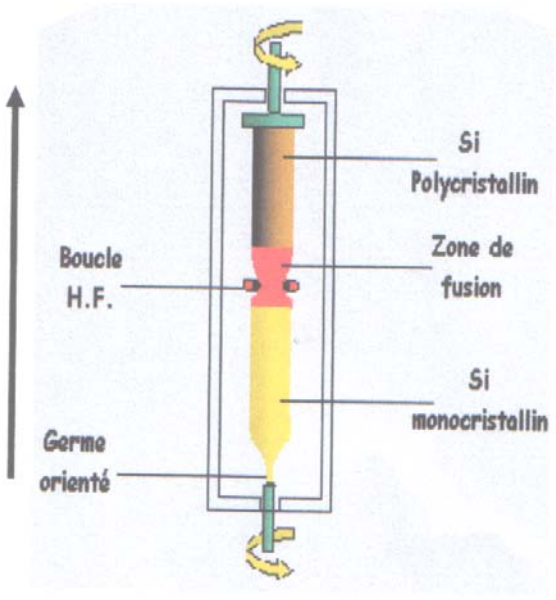


Figure II. 4:*Principe de tirage par la méthode de la zone fondue*

II. 4. Mécanosynthèse

II. 4. 1. Principe

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

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

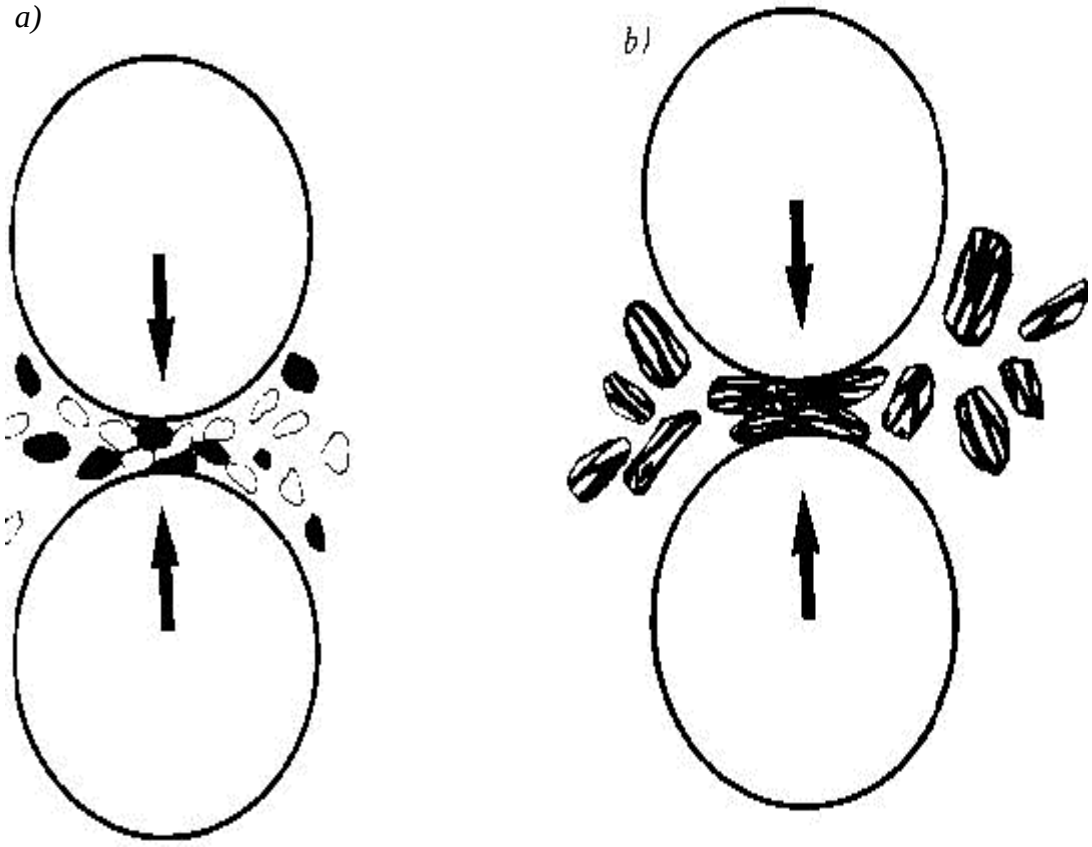


Figure II.5: *Fragmentation et ressoudage des poudres lors du broyage*

II. 4. 2. Mécanisme de broyage à haute énergie

Les ***(Figures II.5 II.6)*** montrent les différentes étapes de formation d'une solution solide pendant le broyage. Le broyage des particules à grande vitesse entraîne un processus répété de fracture et de soudage, qui donne naissance à une structure lamellaire, puis progressivement à une structure équiaxe avec une orientation aléatoire des lamelles.

Après un certain temps de broyage, une solution solide se forme avec des structures désordonnées et/ou cristallines.

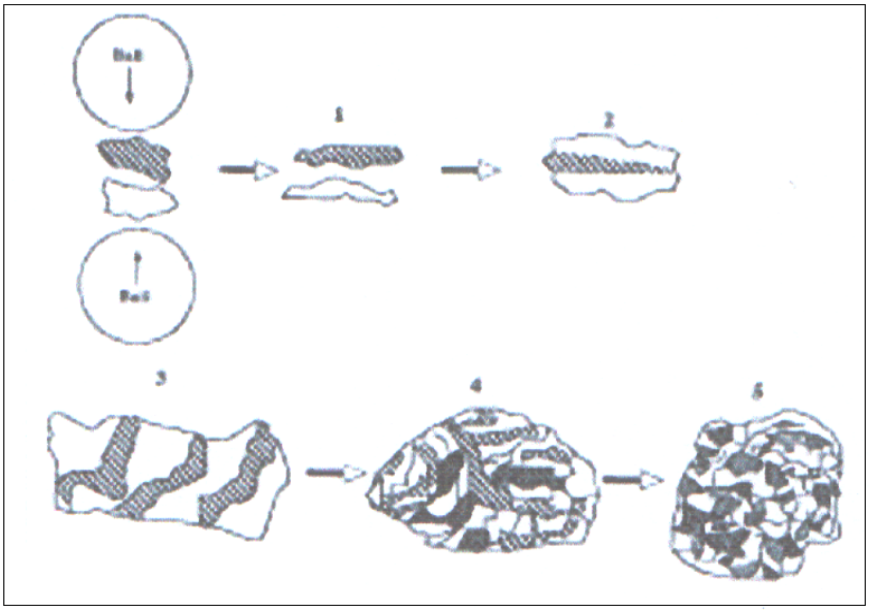


Figure II.6:*Cinq étapes de l'évolution de la poudre durant la mécanothérapie.*

II 4. 3. Les différents types de broyeurs

Le broyage à haute énergie s'effectue généralement sous atmosphère contrôlée dans différents types de broyage.

II.4. 3. 1. Broyeur attriteur

Ce type de broyeur ***(Figure II.7)*** a des applications industrielles. Il utilise un mouvement relatif entre les billes et les poudres. Un tel broyeur permet d'obtenir une quantité relativement faible de poudre (de 0.5 à 100 *kg)*.

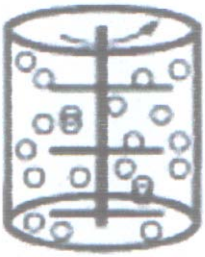


Figure II.7: *Broyeur attriteur*

II.4. 3. 2. Broyeur planétaire

Le principe de fonctionnement d'un broyeur planétaire est caractérisé par deux mouvements de rotation opposés celui du plateau et celui de plusieurs jarres. Ainsi sous l'effet des forces centrifuges, les poudres sont soumises à des effets de friction et de chocs, il existe au moins deux types de broyeur planétaire :le G5 et le G7 constitués respectivement de quatre et deux jarres.la ***(Figure II,8)*** représente le fonctionnement d'un broyeur planétaire.

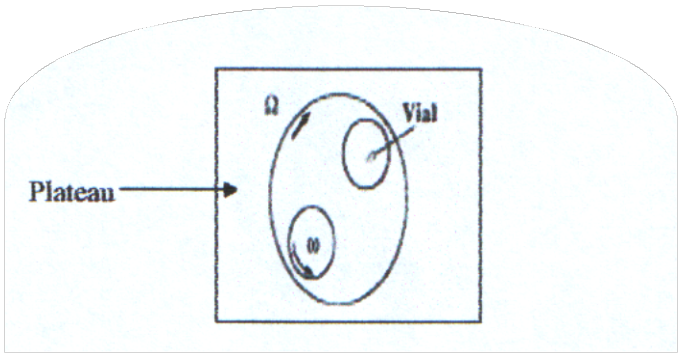


Figure II.8: *Principe de fonctionnement d'un broyeur planétaire Ω : Vitesse de rotation de plateau*

II 4. 3. 3. Broyeur vibratoire (Spex 8000)

Ce broyeur est contrôlé par un champ magnétique extérieur. Conçu par Calka et Radlinski [ ], il a une capacité plus faible (10 cm^3) mais est plus énergétique que le broyeur planétaire. II est basé sur un mouvement de vibration haute fréquence (de l'ordre de 20 *Hz*) de la jarre dans trois directions orthogonales.

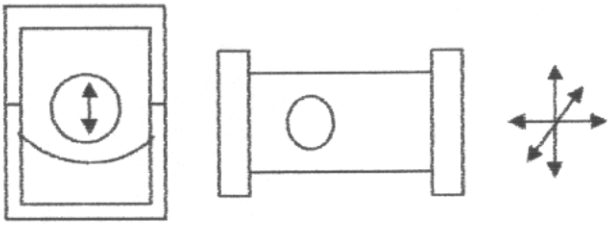


Figure II.9: *Broyeur vibratoire*

II. 4. 4. Paramètres influençant la nature du produit obtenu par broyage à haute énergie :

Le broyage à haute énergie est un processus complexe et implique une optimisation des différents paramètres pour obtenir le produit final.

II 4. 4. 1. Paramètres contrôlables

Certains de ces paramètres contrôlable on peut en indiquer quelques uns comme :

- ✓ Géométrie des jarres (volume et diamètre).
- ✓ Géométrie des billes (diamètre et masse).
- ✓ Nombre des billes.
- ✓ Le rapport masse/masse poudre
- ✓ Nature de broyage (attriteur. planétaire....
- ✓ Nature des poudres.

II 4. 4. 2. Paramètres difficilement contrôlables

a. **Atmosphère.** En général, le broyage se fait sous atmosphère contrôlée (gaz inerte) pour éviter la contamination de la poudre. Ainsi, les jarres nettoyées et dégazées dans une boîte à gants sont scellées sous argon Ensuite elles sont fermées et transférées de la boite à gants vers le broyeur.

b. **Contamination de la poudre.** Les processus répétés de fracture et soudage au cours du broyage peuvent provoquer une contamination provenant des outils de broyage, car à chaque impact des billes sur les parois des jarres, des matériaux peuvent se disloquer et s'incorporer dans le produit final. Pour éviter ce cas- il est préférable d'utiliser des jarres et des billes de même nature que la poudre. Généralement, les jarres et les billes sont choisis en acier inox, carbure de tungstène, ou zirconium en fonction de la poudre à broyer.

c. **Température.** La température de broyage est un phénomène très important car elle favorise la diffusion des atomes et par conséquent provoque la formation d'alliage. L'élévation de la température lors du broyage est due à deux effets liés à la quantité de chaleur dégagée par les outils de broyage (jarres+ billes). L'élévation de la température au niveau de l'impact du choc. Celui ci concerne directement les particules des poudres qui subissent des déformations plastiques. Dans certains cas. on a observé la cristallisation de produits amorphes (rubans métalliques) [ ] sous l'action conjuguée de *ces* deux effets- II est donc utile de limiter l'effet d'élévation de la température en imposant un temps de repos entre deux broyages successifs de courte durée

II. 4. 5. Mélange et combinaison des métaux

Le broyage à haute énergie peut être réalisé sur trois combinaisons de métaux.

Mélange ductile-ductile. Le broyage d'un mélange des poudres ductiles forme au cours des premiers temps de broyage une structure-inter lamellaire [ ]. Lorsque le temps de broyage augmente les distances de diffusion lamellaire diminuent et la densité de défaut augmente. Pour des temps broyage encore plus longs, on a une formation d'une solution solide, ou d'une phase intermétallique ou amorphe,en fonction du système binaire et des paramètres du broyage.

Mélange ductile-fragile. Au cours du broyage, les particules ductiles sont aplaties par les collisions bille/poudre/ bille. De plus les particules fragiles se fragmentent Cette fragmentation des particules fragiles facilite sa diffusion à courte distance et permet une solubilité du composé fragile dans la matrice ductile.

Mélange fragile-fragile. Dans ce cas, le processus de fragmentation est facilité, et la taille des particules diminue en fonction du temps de broyage. A la fin du broyage, on a formation d'une solution solide.

II. 6. Techniques des caractérisations

II. 6. 1. Diffraction des rayons X

Le principal outil utilisé pour la détermination de la cristallinité des matériaux est la diffraction des rayons ***X***. Lorsqu'un faisceau de rayons ***X*** frappe un cristal sous un angle ***θ (Figure II.10)***, des interférences constructives et un pic dans l'intensité de réflexion sont observés si la loi de Bragg est vérifiée. Cette loi relie la distance ***d*** entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde λ des rayons et l'angle ***θ*** par :

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

- ***d :*** Distance inter réticulaire ou distance entre deux plans cristallographiques.
- ***θ:*** Demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur.
- ***n :*** Ordre de réflexion (nombre entier).
- ***λ:*** Longueur d'onde des rayons ***X.***

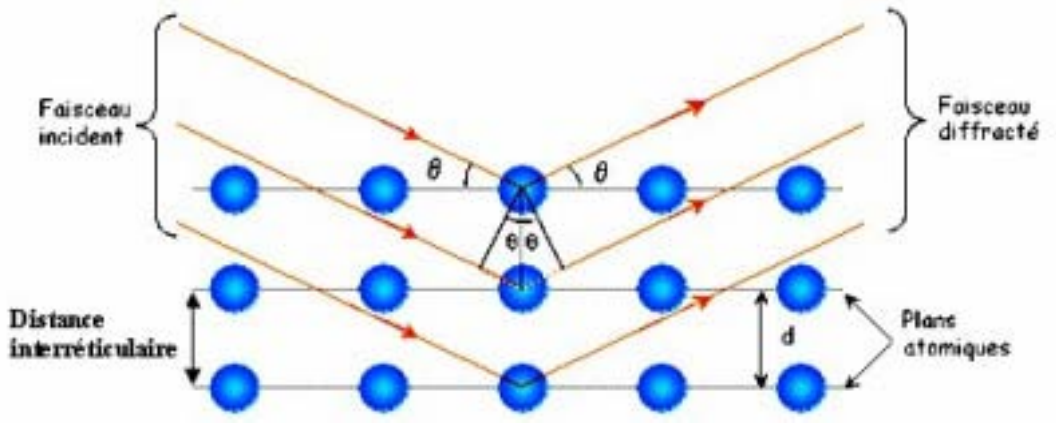


Figure II.10*: Diffraction des rayons X*

Le matériau bombardé par un faisceau d'électrons, produit grâce à une anticathode de cuivre des rayons ***X*** monochromatiques parallèles de longueur d'onde connue. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes et de fenêtres situées avant et après l'échantillon.

Le cristal analysé est étalé sous forme de poudre sur une lame de verre qui tourne avec un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans donnant lieu à la diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter. Ces faisceaux forment des cônes de Demi-angle au sommet 2θ. Un détecteur ou compteur mesure l'intensité du rayonnement ***X*** diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence θ, l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc 2θ. Un diaphragme à couteau permet d'éliminer l'effet parasite du faisceau incident dans les petits angles ***(2 θ < 10°)***. L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons ***X*** diffractés en fonction des angles de diffraction ***(Figure II.11)***.

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ***ASTM*** (American Society for Testing and Materials) faisant correspondre les distances interrèticulaires ***(d)*** aux 2θ enregistrés

L'analyse des spectres de rayons *X* permet d'obtenir des informations sur :

- ✓ La ou les phases cristallines (position des pics):
- ✓ La taille des cristallites et/ou le stress interne (largeur des pics à mi-hauteur);
- ✓ Les défauts d'empilement (forme des pics);
- ✓ L'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).

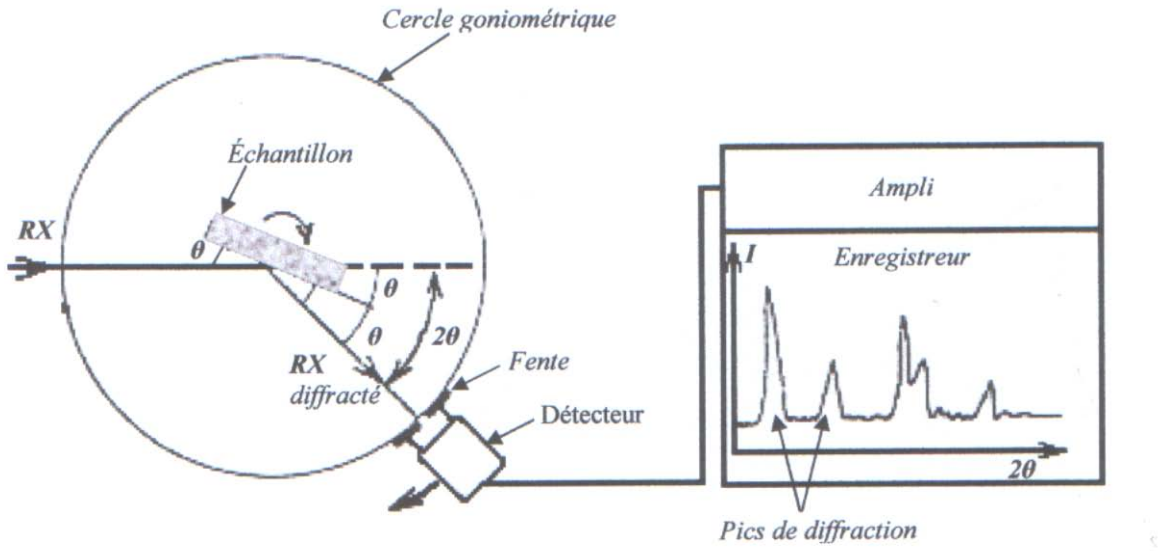


Figure II.11:*Schéma de principe du diffractomètre.*

II.6. 2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage ***(MEB)*** est une technique traditionnellement utilisée dans l'analyse des surfaces. Elle permet d'analyser la morphologie de la surface et la composition chimique de la plupart des matériaux solides. Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon (électrons secondaires et rétro diffusés) ***(Figure II.12)***. Un faisceau primaire d'électrons de diamètre compris entre 5 et 20 nm et d'énergie allant de quelques ***KeV*** à 50 ***KeV*** est focalisé sur l'échantillon (sous vide). Ce faisceau est balayé sur la surface à étudier par un système de déflexion ***(Figure)***. Les électrons émis par l'échantillon sont détectés par un scintillateur couplé à un photomultiplicateur. Le signal obtenu est amplifié et sert à moduler l'intensité du faisceau d'un oscilloscope dont le balayage est synchrone avec celui du faisceau primaire.

A chaque point de la zone balayée sur l'échantillon correspond donc un point sur l'écran de visualisation. L'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons.

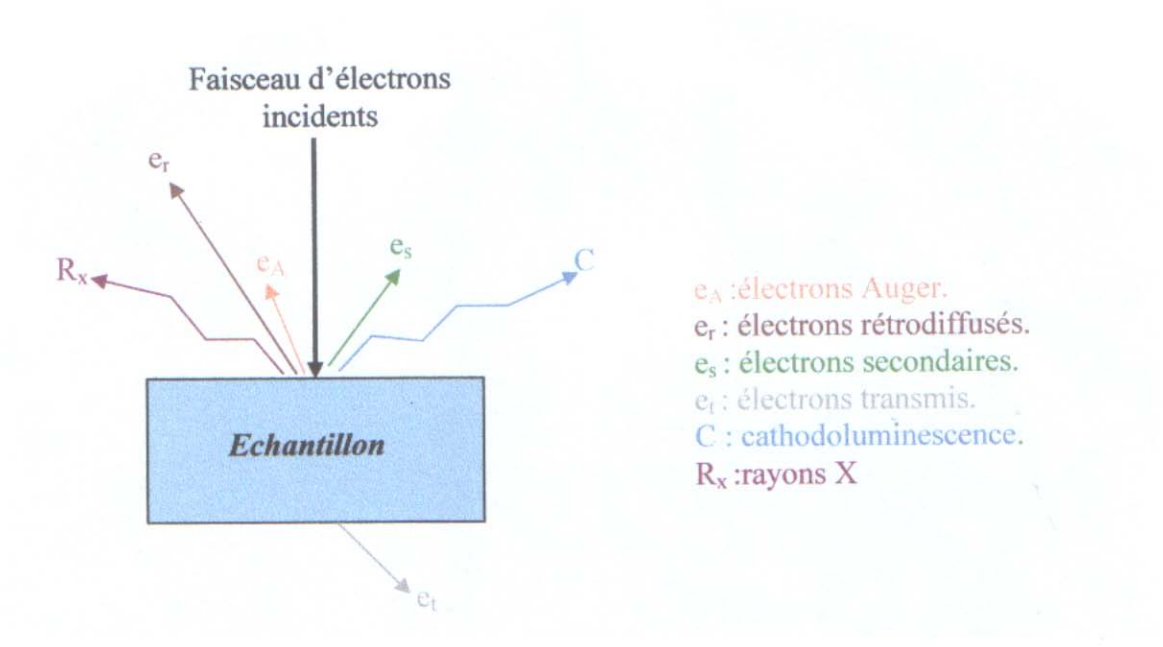


Figure II.12: *Schéma de l'interaction des électrons avec l'échantillon*

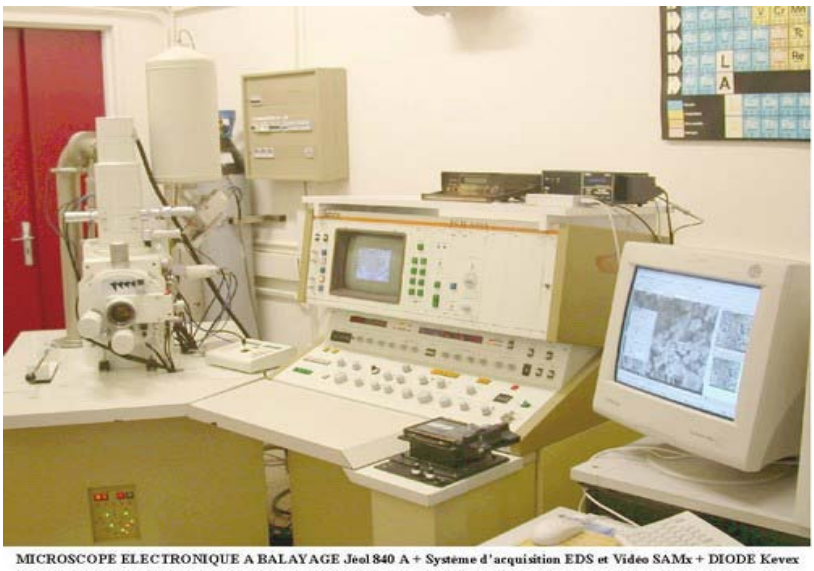


Figure II.13 (a) : *Principe du microscope électronique à balayage*

II 6. 3. Mesures optiques

Concernant l'étude des propriétés optiques, des mesures de transmission ***(T)*** ont été réalisées à température ambiante au moyen d'un spectrophotomètre Perlin Elmer Lambda ***9 (UV-VIS-PIR)*** travaillant dans la gamme des longueurs d'ondes comprises entre 400 nm et 2200 nm. Pour la ligne de base de la transmission nous avons pris comme référence un verre transparent afin de disposer d'une ligne à 100% de transmission. Le système n'étant pas équipé d'une sphère d'intégration, aussi il nous a été impossible de faire des mesures de réflexion. Un système d'acquisition automatique a été installé afin de permettre un traitement rapide des valeurs obtenues

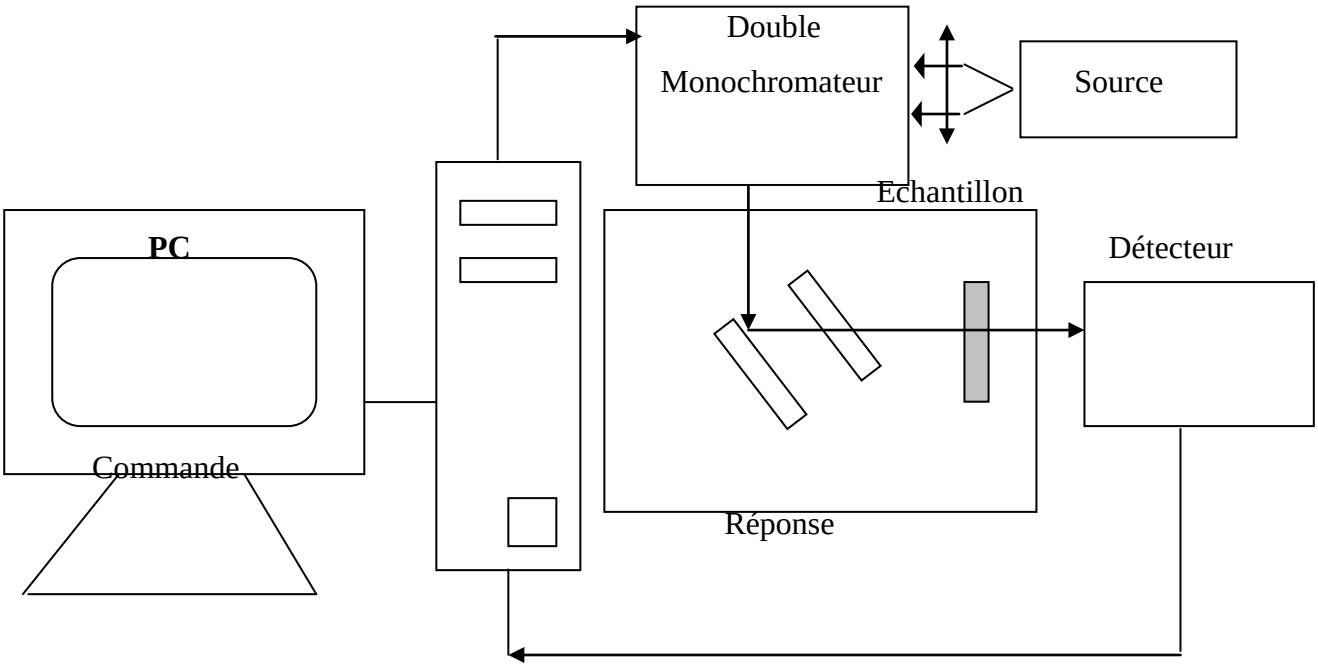


Figure II. 14: *Schéma simplifié d'un spectrophotomètre Perkin Elmer*

III.1. INTRODUCTION

Dans le but d'optimisation des paramètres d'élaboration du composé ***$CuGaInSe_2$***, plusieurs recherches ont été nécessaires afin de bien comprendre l'étape de cristallisation des lingots de ***CIGS***. Pour cela, nous avons fait une recherche bibliographique sur les techniques de croissance du ***CIGS***, tout en mettant l'accent sur les changements dans les modes d'élaboration et d'optimisation qui ont été apportés par différents chercheurs dans ce domaine. Ces études montrent que la plupart des méthodes d'élaboration de ce composé rencontrent des problèmes de gradient de température, donnant ainsi des échantillons fissurés. Cependant, il est possible d'éviter ce problème en réalisant un gradient de température linéaire. A cette fin, plusieurs expériences ont été faites dans le but d'aboutir au schéma théorique du cycle thermique. Il en résulte quatre étapes déterminantes à l'optimisation : échauffement, fusion, cristallisation et refroidissement. Les étapes seront détaillées dans la suite de ce travail.
Les bases constituant le composé ***CIGS*** sont résumés dans le ***(Tableau III.1)*** suivant :

Grandeurs	Cu	Ga	In	Se
Masse atomique (g)	63.546	69.723	114.82	78.96
Densité à 300 K (g/cm^3)	8.96	5.907	7.31	4.79
Température de fusion (°C)	1084	29.9	156.76	221
Température d'ébullition (°C)	2567	2403	2073	685
Conductivité électrique (10^6 /cmΩ	0.596	0.0678	0.116	10^{-12}

Tableau : III.1: *Valeur des grandeurs physico-chimiques des éléments*

Echantillon	Masses théoriques (g)	Pesées expérimentales (g)

III.2. Pesée des éléments

Le dosage des éléments utilisé dans l'élaboration du composé est un facteur déterminant dans la qualité finale des échantillons .la pesée des éléments qui rentre dans la formation du composé $\boldsymbol{CuInGaSe_2}$ est une étape cruciale avant le passage au four . En effet, la diminution de la qualité de gallium risque de donner des échantillons de quaternaire très fragile [ ], [ ] ce qui cause des problèmes lors des étapes d'analyse et de manipulation des échantillons dans notre travail, la composition moléculaire des éléments de base est : calculées en respectant des propositions molaires de 1/0,25/0,75/2 qui nous assurent la stochiométrie $\boldsymbol{CuGa_xIn_{1-x}Se_2}$ .Les pesées ont été réalisées avec une balance électronique d'une grande précision de 10^{-4} g. Pour la pesée, on a fixé la masse du cuivre comme référence, car le cuivre est un élément facile à manipuler et à peser ; le calcule de la masse des autres éléments se fait de la manière suivante :

$$m_{Cu} = x(g) = 2g \qquad (1)$$

$$m_{Se} = 2.m_{Cu}.\frac{M_{Se}}{M_{Cu}} \qquad (2)$$

$$m_{In} = 0.25..m_{Cu}.\frac{M_{In}}{M_{Cu}} \qquad (3)$$

$$m_{Ga} = 0.75.m_{Cu}.\frac{M_{Ga}}{M_{Cu}} \qquad (4)$$

Ou : $\boldsymbol{M_{se}}$, $\boldsymbol{M_{cu}}$, $\boldsymbol{M_{In}}$, $\boldsymbol{M_{Ga}}$ sont respectivement les masses atomiques du Sélénium Cuivre, Indium et Gallium. Les résultats de la mesure sont regroupés dans le tableau :

	m Ga	m Se	mCu	m In	m Ga	m Se	m Cu	m In
$CuInGaSe_2$	1.645	4.953	2	0.903	1.64 54	4. 958	2.0005	0.9066

Tableau : III.2:*Résultat de la pesée des éléments*

III. 3. Synthèse des lingots par fusion directe

Des lingots de $CuIn_{0.25}Ga_{0.75}Se_2$ ont été élaborés avec succès par fusion dans une ampoule scellée sous vide. Lors de ce procède, les trois constituants à savoir le cuivre, l'indium et le sélénium sont introduits dans des proportions stoechiométriques dans une ampoule de quartz , préalablement nettoyée avec de l'acide fluorhydrique, rincée avec de l'acétone , de l'eau distillée et enfin étuvée à 200c° pendant 3 heures. L'ensemble est scelle sous un vide secondaire de l'ordre de 4.10^{-6} torr et porté lentement vers 1100 C° dans un four jusqu'au point fixe préalablement par l'étalonnage .Un mouvement mécanique du tube est nécessaire afin d'homogénéiser le mélange .Dans le cas de cette technique , la formation du composé binaire In_2Se_3 étant très exothermique, certaines précautions sont nécessaires pour ne pas avoir des échantillons fissurés cependant, il est possible d'éviter ce problème en réalisant un gardaient de température linéaire , à cette fin plusieurs expériences ont été faites dans le but d'aboutir au schéma théorique du cycle thermique, il en résulte quatre étapes déterminantes à l'optimisation :

Échauffement, fusion, cristallisation et refroidissement. Une fois le lingot est prêt, il sera broyé dans un mortier en céramique pour être réduit en poudre fine.

Un refroidissement trop rapide et brutal risque de donné des échantillons fragiles.Pour éviter cela, nous avons réduit la vitesse de refroidissement de 10 à 1 C°/mn. Les échantillons obtenus dans ces conditions sont de bonnes qualité et sont comparables à d'autres composés ***CIGS*** élaborés par d'autre méthode [ ] .Ainsi, le cycle thermique nécessaire à l'élaboration du ***CIGS*** est présenté par la ***(Figure III. 1)***.

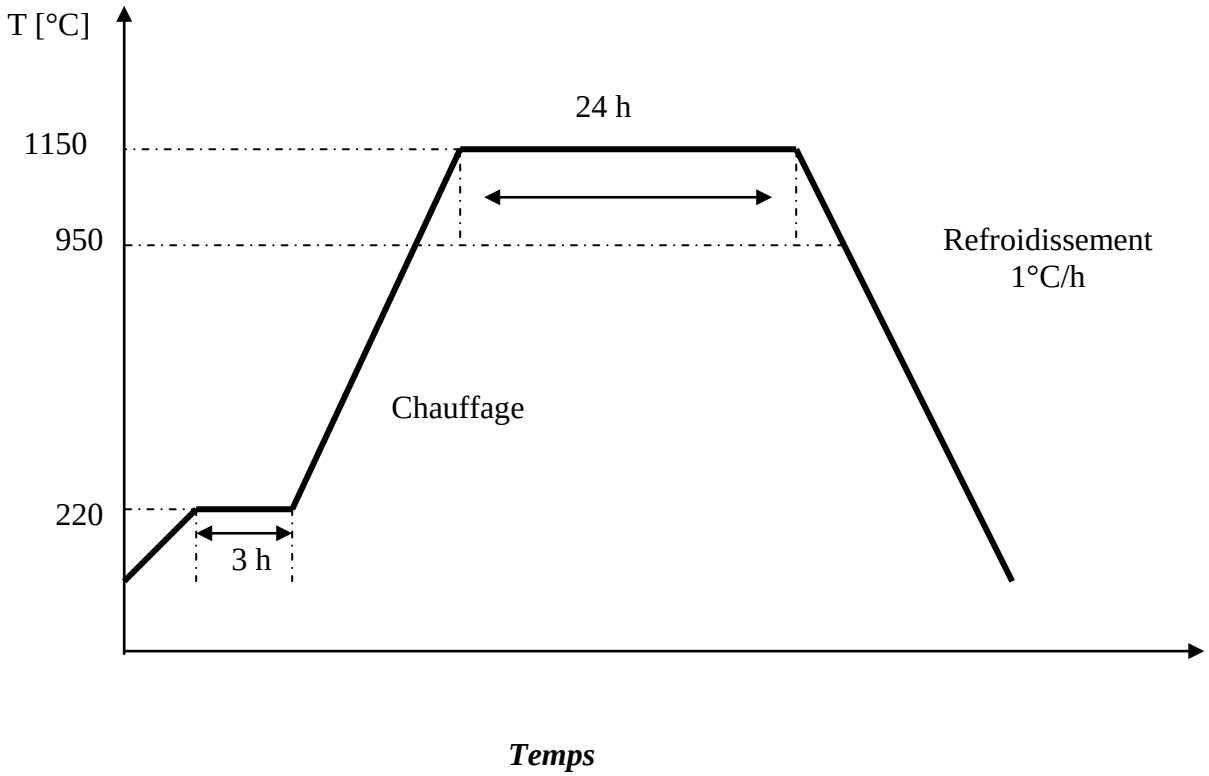


Figure III. 1: *Schéma du cycle de température en fonction du temps Optimisé pour la réalisation d'échantillon chalcopyrite Quaternaire* $CuInGaSe_2$

- On réduit au maximum la valeur de la vitesse, de refroidissement, en la faisant passé de 10 à 1 °C/mn, en gardant tous les autres paramètres d'expérimentation.

- A la fin du cycle, on sort le tube en quartz, du four es on récupère le produit formé. Les échantillons élaborés ainsi, présentent une solidification complète et une bonne morphologie.

- Après une série d'expériences, on est arrivé à L'optimisation des paramètres d'élaboration du composé ***Cu In G_a Se_2*** où le cycle thermique correspondant est constitué de sept étapes.

✓ **Etape 1:** Echauffement progressif de la température ambiante jusqu'à 22O °C à la vitesse de 1 °C/mn:

✓ **Etape 2 :** palier à 220 °C pendant heures pour permettre la réduction de l'instabilité du sélénium et l'influence des réactions de formation des binaires au cours de la montée en température;

✓ **Etape 3 :** Echauffement progressif jusqu'à 1150 °C avec -une vitesse de 1 °C/mn.

✓ **Etape 4 :** Maintien à 1150 °C pendant 25 heures pour permettre la fusion complète des quatre éléments.

✓ **Etape 5 :** Refroidissent à la vitesse de 1 ° C /mn jusqu'a la température ambiante

III.4. Broyage

Le mélange de 2 grammes relevés du lingot de ***Cu In Ga Se_2*** a été broyé à sec dans une jarre en acier à l'aide d'un broyeur planétaire à une position (pulvérisette 6) ***(Figure)*** la vitesse de 300 Tr/m à été retenue en raison de la basse température de fusion de l'indium (156 C°) .Après des essaies préliminaires, nous avons fixé les conditions optimales de manipulation qui sont en particulier celles montrées dans le tableau ***(A)***.

III. 4. 1. Description du broyeur planétaire

C'est un broyeur constitué d'un plateau animé d'un mouvement de rotation sur lequel on dépose une jarre tournant dans le sens opposé du mouvement de plateau .les forces centrifuges résultantes de ces mouvement agissent sur le contenu de la jarre en produisant des effets à très haute énergie de chocs et de frottements des billes sur les parois des jarres .Ce procédé particulièrement efficace permet ainsi d'obtenir des poudres nano structurées métastables ; ***(La Figure III.3)*** montre un broyeur planétaire avec 2 jarres, par contre la ***(Figure III.2)*** représente son principe de fonctionnement.

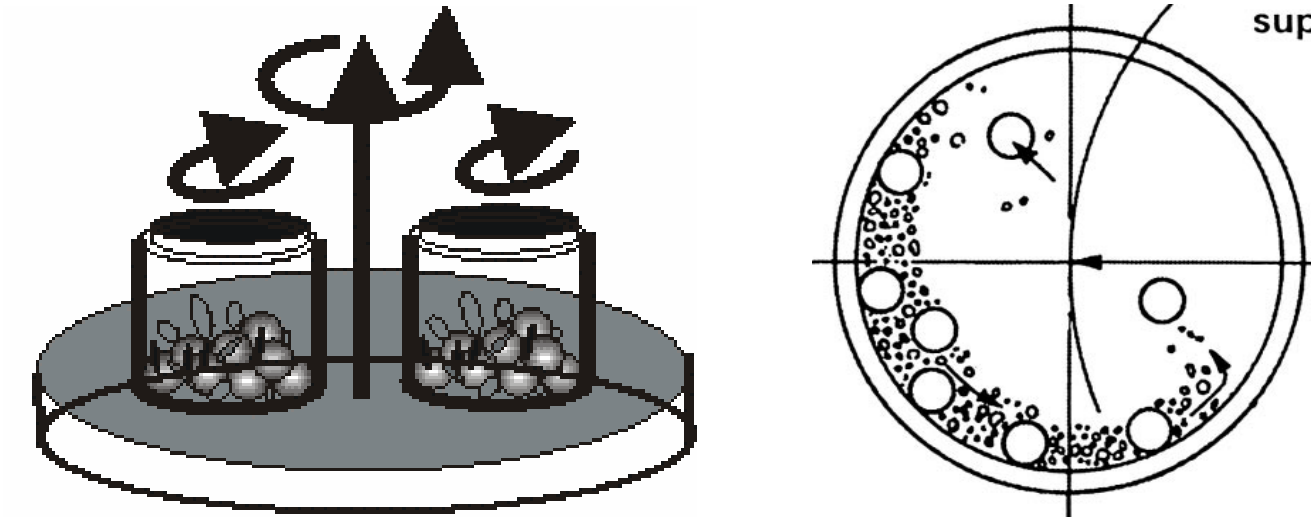


Figure III. 2: *Principe de mise en rotation des jarres (a) et mouvement des billes à l'intérieur des jarres (b)*



Figure III. 3 : *Broyeur planétaire*

III.4. 2. Paramètres de broyage

- ✓ Une jarre en acier inoxydable de 60 ml
- ✓ 6 billes du même type d'acier de diamètre 12 mm
- ✓ Les masses des poudres des alliages sont fixées à 1.5 g de tel sorte que le rapport masse bille /masse poudre est égale à 1/30.
- ✓ les broyages ont été réalisés avec différents temps : 1h, 3h correspondants à une vitesse de rotation égale à 300 tours/min, avec un temps de repos de 15 mi

Le tableau résume les paramètres de broyage des poudres

Poudres	Jarres et billes	Nombres de billes	Atmosphère de travail	Rapport masse bille /masse poudre	Vitesse de broyage	Temps de broyage
	Acier	06	Argon	1/30	300 trs /min	1 h
	Acier	06	Argon	1/30	300 trs/min	3 h

Tableau III. 3: *Paramètre de broyage des poudres*

III.5. Compactage

Les poudres sont compactées à froid uni axialement dans une presse ***(NOSHOK Germanie)*** (12 tonnes). La matrice utilisée est cylindrique avec un contre poinçon *et* un poinçon en acier inoxydable. I'ensemble est placé dans la presse unie axiale où se fait la compaction en exerçant un effort sur le poinçon supérieur ; les dimensions des échantillons sont mesurées avec précision de 1.01 mm (pied à coulisse).

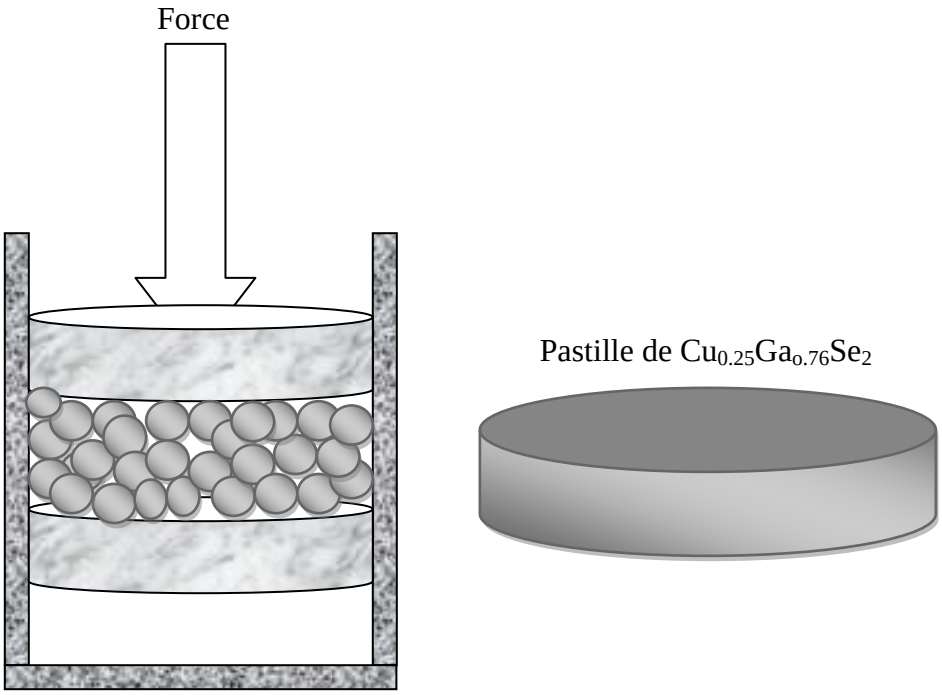


Figure III. 4 : *Principe du compactage à froid*

IV.1. Analyses structurales

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de la caractérisation des poudres de ***$CuIn_{0.25}Ga_{0.75}Se_2$*** obtenue par broyage mécanique à haute énergie. Afin de suivre le mécanisme de formation de la phase chalcopyrite et son évolution, des diagrammes de diffraction des rayons ***X*** ont été pris après chaque temps de broyage comme la montre les ***(Figures V.1).***

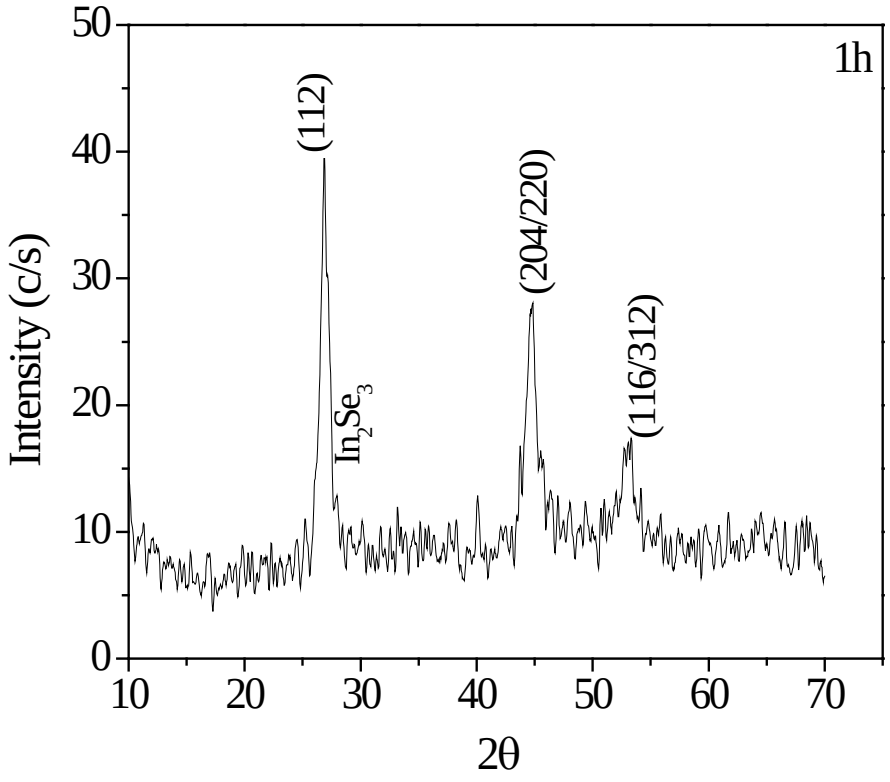


Figure IV. 1: *Spectres de diffraction des rayons X de poudres de $CuIn_{0.25}Ga_{0.75}Se_2$ (Après 1h de temps)*

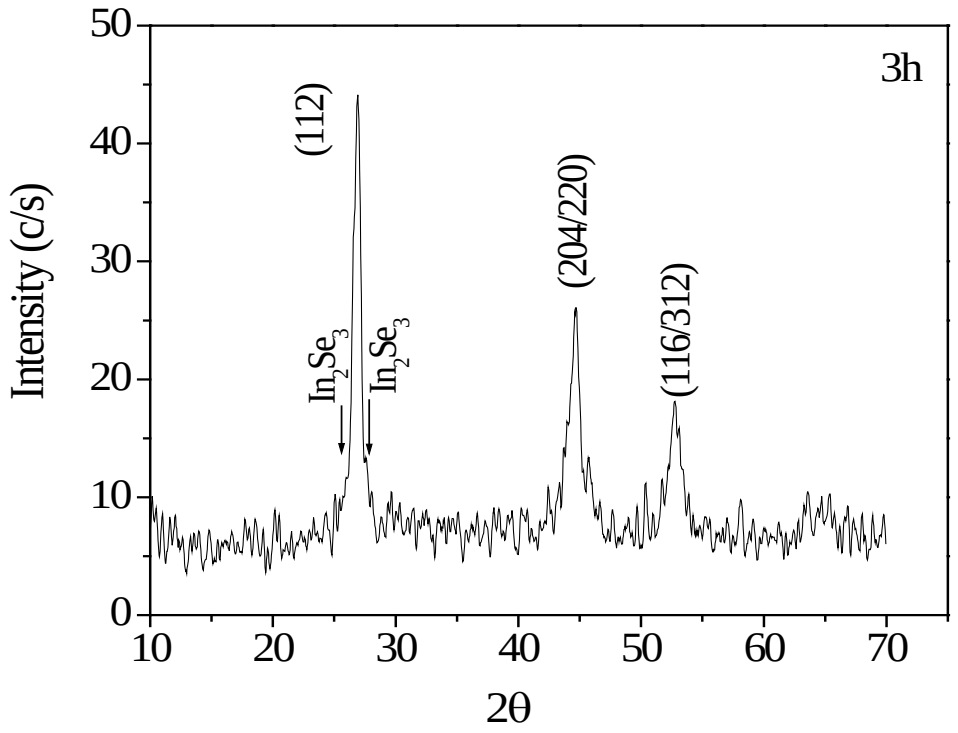


Figure IV. 2: *Spectres de diffraction des rayons X de poudres de* $CuIn_{0.25}Ga_{0.75}Se_2$ *(Après 3h de temps)*

Les spectres de diffraction ont été ensuite analysés en considérant que les grains sont isotropes et au moyen des fiches ***ASTM***, nous avons pu indexer les différents pics présents sur les spectres. Les pics principaux caractéristiques de la phase chalcopyrite à savoir : (112), (220/204), (116/312) apparaissent clairement sue les clichés. De nouveaux pics de faibles intensités sont également visibles sur les spectres attribués à la présence de phases binaires en l'occurrence le binaire $\boldsymbol{In_2Se_3}$. La présence de cette phase est due au temps assez court du broyage et pour l'éliminer il est nécessaire d'opter pour des temps plus importants. L'analyse détaillée montre une forte intensité de la raie (112) situé autour de l'angle 26.23° et un examen plus attentif de ce pic des deux spectres (1h et 3h) montre une légère augmentation de l'intensité qui passe de 40% à

45% pour les poudres broyées durant 3h. Cette augmentation est due à recristallisation qui commence à apparaitre à mesure que le temps de broyage augmente. Les spectres représentés sur la ***(Figure III. 2),*** font apparaître aussi un léger décalage de ce pic vers les grands angles de 26.88° (1 heure) à 26.92° (3 heures).

Nous avons également représenté l'évolution en détail des raies correspondant au pic (112). La superposition des raies montre un élargissement accompagné d'.un léger décalage vers les faibles angles, ce qui traduit une légère augmentation des distances interatomiques (et des paramètres de maille) lorsque le temps de broyage augmente.

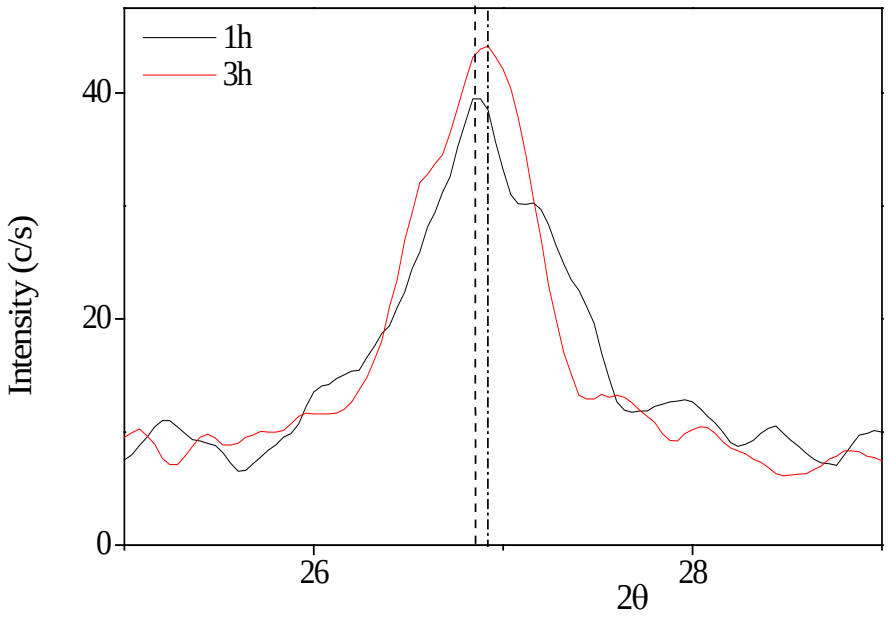


Figure IV.3: *Evolution du diffractogramme du pic 112 en fonction du temps de broyage*

Ce déplacement se traduit par une légère diminution des paramètres de la maille ***a*** et ***c*** et de la distance inter atomique. Ces variations sont le fait de la réduction de la taille des cristallites et l'effet conjugué des microdéformations plastiques suite au phénomène répété de fracture et soudage sans omettre le rôle

des défauts durant le processus de broyage ainsi que les chocs répétés. Dans le but de comparer quantitativement les changements dans la qualité des échantillons élaborés, nous avons calculé le maximum de la largeur à mi-hauteur θ des deux poudres en prenant la raie (112) d'intensité maximale comme pic de travail. Les résultats des calculs sont reportés sur le ***(Tableau V.2)***. On remarque que cette largeur à mi-hauteur β croit graduellement passant de 0.194 pour 1 heure à 0.374 pour 3 heures. Ce phénomène est significatif d'une réduction de la taille des cristallites

IV.1. 1. Calcul des paramètres cristallins

Pour déterminer les paramètres cristallins ***a*** et ***c*** du matériau de composition de départ $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$, nous avons utilisé les valeurs des paramètres de réseau des composés $CuInSe_2$ **(x = 0)** et $CuGaSe_2$ **(x = 1)**, $CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se_2$ **(x = 0.3),** $CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se_2$ **(x = 0.5)** et $CuIn_{0.4}Ga_{0.6}Se_2$ **(x = 0.6)** prélevées des fiche ***ASTM*** et que nous présentons dans le ***(Tableau V.1)***.

Matériau	**ASTM**	
	a (nm)	**c (nm)**
$CuInSe_2$	5.78	11.61
$CuGaSe_2$	5.61	11.02
$CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se_2$	5.73	11.44
$CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se_2$	5.69	11.32
$CuIn_{0.4}Ga_{0.6}Se_2$	5.68	11.26

Tableau IV. 1: *Paramètres cristallins de matériaux Chalcopyrites obtenues de fiches ASTM*

Les variations des paramètres ***a*** et ***c*** en fonction de ***x*** sont régies par les équations suivantes :

$$a = - 0.1715\ x + 5.7837$$

$$c = - 0.58113\ x + 11.6115$$

Les courbes de variation de a et c en fonction de x sont reportées sur les figures ***V.2*** et ***V.4***. Les courbes obtenues sont des droites de la forme $y = a.x + b$

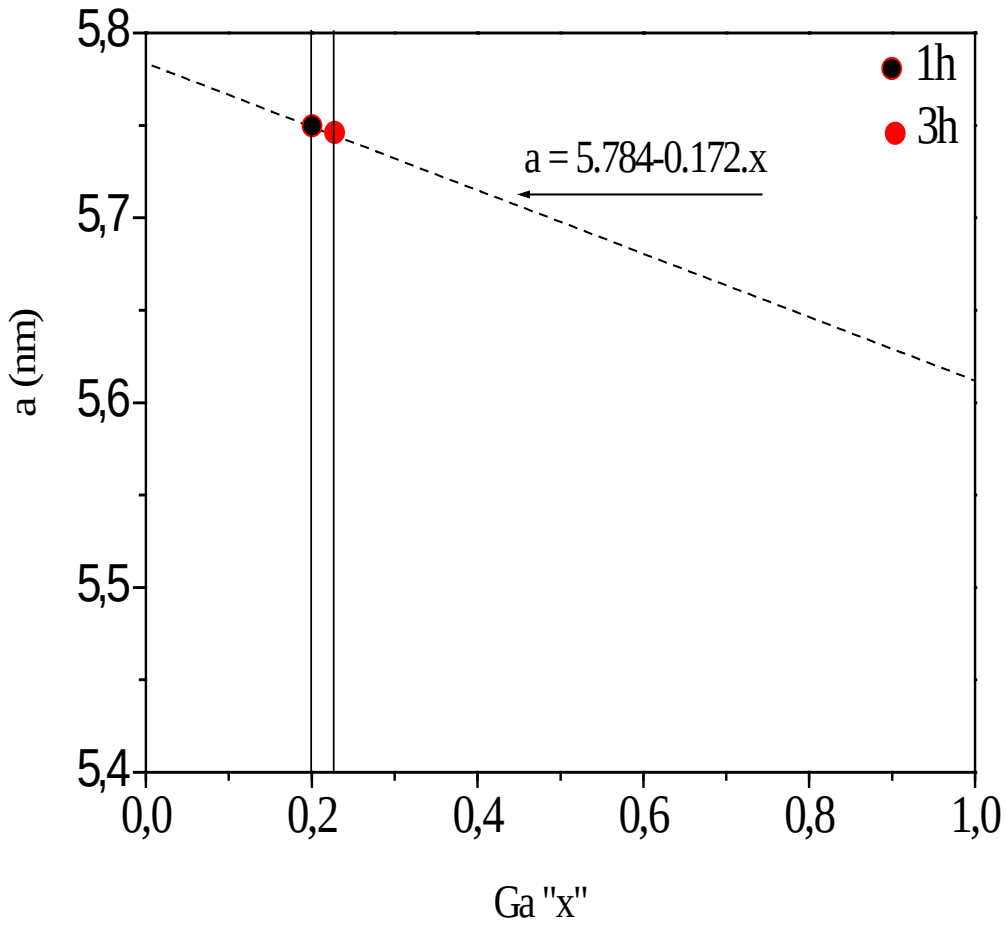


Figure IV.4:*Variation du paramètre de réseau a en fonction de x*

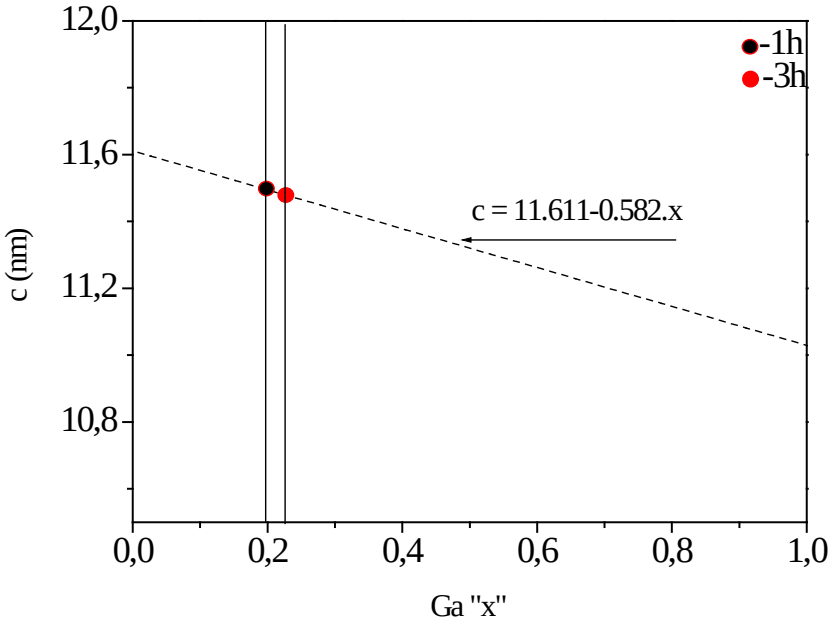


Figure IV.5: *Variation du paramètre de réseau c en fonction de x*

IV.1. 2. Effet de taille et microdéformations

En effet, il existe deux catégories d'imperfections structurales ou effets susceptibles de modifier de façon significative le profil de diffraction :

★ L'effet de taille.

La conséquence de l'effet de taille finie de cristallite à l.intérieur des particules premier, c.est l'élargissement des raies. En général la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'.intensité maximale de la formule de Scherrer [ ] en première approximation donnée ci dessous.

★ L'.effet de distorsion

La deuxième cause est l'effet de distorsion. Cet effet a plusieurs origines : la présence de défauts cristallins (dislocations, lacunes, fautes d'empilement), dilatations ou contractions thermiques. Ainsi leur présence se traduit par un élargissement des pics de diffraction. En général, les deux effets de taille et microdéformations provoquent un élargissement symétrique.

Des mesures de composition obtenues à partir des analyses ***(EDS)***, nous avons établi les valeurs de x égales à 0.20 et 0.22 respectivement pour 1 heure et 3heures de broyage. A partir des courbes présentées sur les ***(Figures III. 3 et III.4***), nous avons déterminé les valeurs de a et c pour les vitesses de rotation de 1h et 3h.

L'évolution des paramètres du réseau ***a*** et ***c*** du composé $Cu_{0.25}Ga_{0.75}Se_2$ obtenue par broyage à haute énergie en fonction du temps de broyage est présentée sur la ***(Figure)***.

pic principal (112)						
T (h)	**2θ (°)**	**δ (°)**	**D (nm)**	**A (nm)**	**C (nm)**	**V(nm^3)**
0						
1	26.88	0.194	42	5.751	11.498	380.285
3	26.92	0.374	22	5.748	11.480	379.293

Tableau IV.2:*Résultats des analyses des rayons X des poudres de* $CuIn_{0.25}Ga_{0.75}Se_2$

Le tracé des paramètres ***a*** et ***c*** des poudres en fonction du temps de broyage tel que rapport sur ***(Figure)***, indique que les paramètres du réseau croient durant le premier stage du broyage et cette croissance dans les valeurs des paramètres du réseau trouve son origine probablement dans le désordre du composé quaternaire. A mesure que l'opération du broyage continue les valeurs des deux paramètres décroissent graduellement.

Cette décroissance est une conséquence des déformations importantes des poudres durant la compaction. On montre clairement que les poudres traitées au delà de 1 heure présente une structure typiquement fragile.

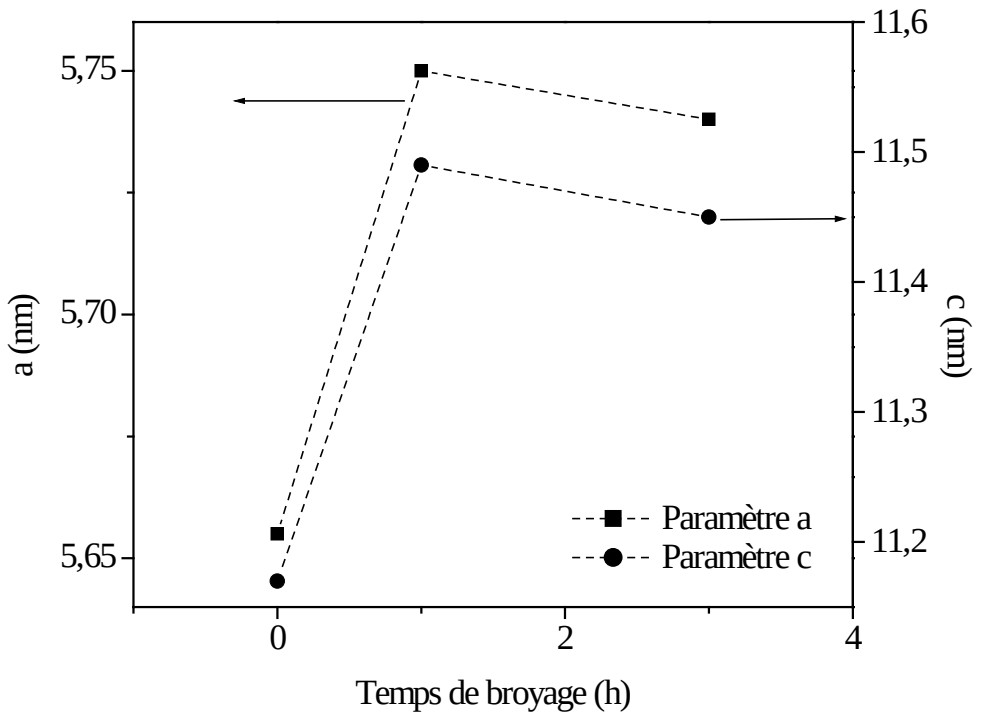


Figure V.6: *Variations des paramètres de réseau a et c en fonction du temps de broyage*

La taille des particules été estimée à partir de la largeur à mi-hauteur ***(FWHM)*** du pic de diffraction (112) en utilisant la formule de Scherrer :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\delta.\cos\theta}$$

D : Taille de la cristallite.

λ **:** Longueur d'onde de la radiation **X** utilisée.

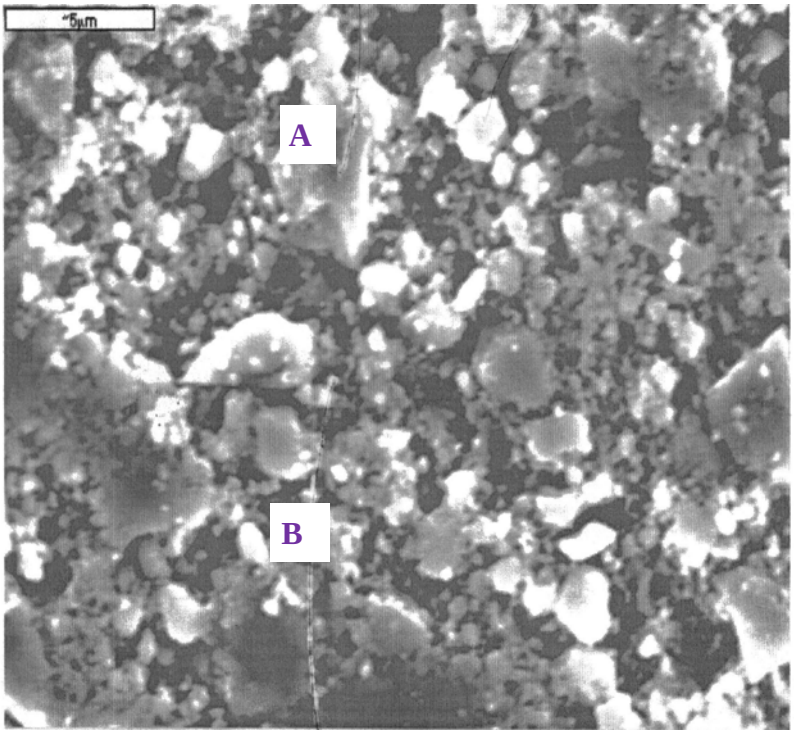
δ *:* Largeur à mi-hauteur du pic d'intensité maximale.

θ **:** Angle de Bragg ou position du pic.

L'analyse des profils de diffraction a permis d'estimer la taille des cristallites. Au début du broyage, la taille des grains qui était de 42 nm commence à décroître tandis que les micros contraintes augmentent. A partir de trois heures de broyage, on observe chute rapide des dimensions des cristallites dont la taille avoisine 22 nm. On est bien en présence de nano cristallites de $CuIn_{0.25}Ga_{0.75}Se_2$

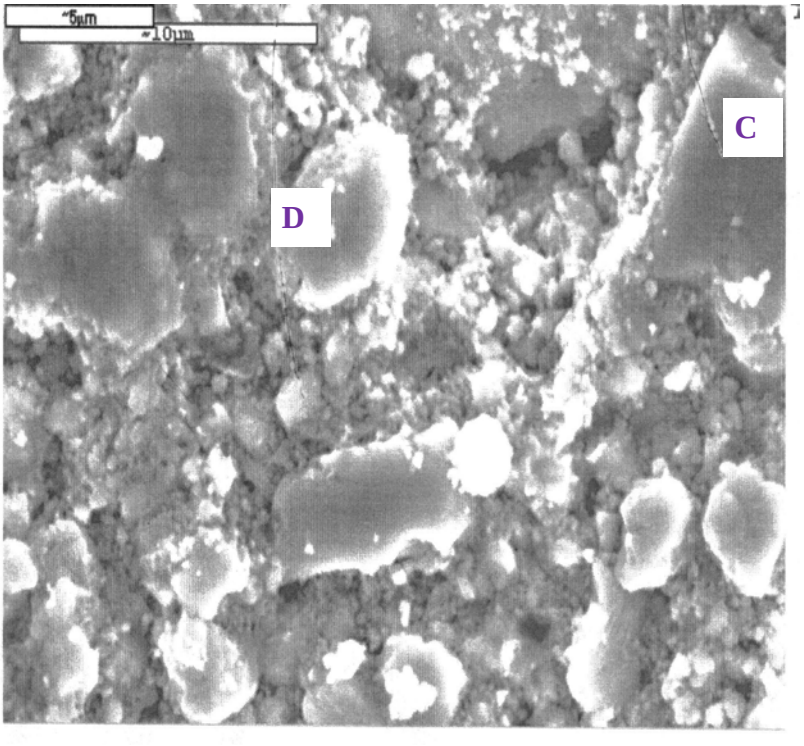
IV.2. Analyse morphologique

Des images de la structure de spécimens de $CuIn_{0.25}Ga_{0.75}Se_2$ broyés et compactés prises au moyen du microscope électronique à balayage avec un grossissement 5000 sont représentées sur la ***(Figure V.6)***.



A

Figure IV.7: *Photographies MEB de poudres broyées durant 1h (a)*



B

Figure IV.8: *Photographie MEB de poudres broyées durant 3h (b)*

Une comparaison entre les deux photographies fait apparaitre des différences significatives au niveau de la morphologie et de la taille des grains durant les étapes du broyage mécanique. On remarque que le broyage initial de 1 heure conduit à des poudres broyée non homogènes constituées de petites et grosses particules dispersées à cause d'une mauvaise soudabilité et dont la taille varie entre 0.1 μm et 10 μm. La plus petite particule a une dimension de 0.1 μm alors que la plus grande a une taille de 10 μm. Ce type de morphologie résulte de la compétition entre les phénomènes de fracture et de soudage. Les particules ductiles sont aplaties par les collisions bille-poudre, bille - bille, poudre – paroi de la jarre par un processus de microforage. Ce dernier entraîne un changement de la forme des particules. Le processus de soudage est prédominant par rapport au processus de fracture.

Suite au phénomène très intense de fracture et du soudage à froid, des particules commencent à se former pour des temps courts de broyage et à mesure que le temps augmente, ces particules formées présentent des formes plates comme présenté sur la ***(Figure V.8. b)***.

On remarque une amélioration de la structure suite aux chocs répétés au phénomène de fracture et les actions du soudage. Pour un temps de broyage de 3 heures, on remarque une réduction du nombre des petites particules et leur agglomération conduit à la formation de larges particules aplaties et sans contours définis à cause d'une meilleure soudabilité. La taille des particules variant de 0.2 μm à 9 μm apparaissent plus larges que celles de poudres broyées pendant 1 heure.

IV.3. Analyse de composition

Les mesures de composition effectuées par spectroscopie en énergie dispersive ***(EDS)*** montrent que la composition globale de la poudre de $CuIn_{0.25}Ga_{0.75}Se_2$ broyée pendant 1 heure est ***Cu: In: Ga: Se: O = 28.06%: 15.64%: 5.02%: 37.75%: 13.53%*** alors que pour 3 heures cette composition est ***Cu: In: Ga: Se: O = 34.57%: 15.09%: 5.65: 35.18: 9.51%***. Nous avons remarqué que pour les deux poudres, la composition présentait une déviation par rapport à la stœchiométrie idéale. De 1 heure à 3 heures, les valeurs ont montré un accroissement de la quantité de cuivre et une diminution du sélénium alors les teneurs en indium et en galium sont restées pratiquement constantes. Afin de vérifier l'homogénéité de la composition, nous avons focalisé la sonde électronique sur différentes particules préalablement sélectionnées et que nous avons indexées par des lettres ***A, B, C*** et ***D*** telles que présentées sur la ***(Figure)***.

La composition chimique des différents constituants représentée sur le ***(Tableau III. 3)***, montre que la composition élémentaire diffère d'une particule à une autre. Ainsi, il apparait que les temps de broyage de 2 h et 3 h sont jugés insuffisants et que des périodes plus longues sont nécessaires.

La présence d'impuretés assignées à l'oxygène a été également révélée par les analyses ***EDS***. Les analyses de composition au moyen de la micro sonde montre que la teneur en oxygène content décroit aussi bien pour la composition globale que la composition ponctuelle pour des temps de broyage assez prolongés. La présence de cet élément dans les poudres est que le lingot de départ est oxydé.

1h - composition (%)						**1h - composition (%)**					
particule	[Cu]	[In]	[Ga]	[Se]	[O]	**particule**	[Cu]	[In]	[Ga]	[Se]	[O]
A	28.06	***15.64***	***5.02***	***27.75***	***13.33***	***C***	***27.31***	***13.85***	***6.45***	***40.68***	***11.71***
B	***26.89***	***15.96***	***7.47***	***48.40***	***1.35***	***D***	***50.23***	***18.08***	***2.95***	***24.43***	***4.80***

Tableau IV.3: *Résultats de la composition des particules*

IV.4. Mesures optiques

Le coefficient d'absorption α et le gap ***Eg*** ont été déterminés à partir des mesures de transmission ***(T).*** L'analyse des valeurs obtenues montre que la relation décrivant le spectre d'absorption au voisinage du gap s'écrit de la sorte:

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

D'étant l'épaisseur des échantillons analysés.

Comme énoncé précédemment, le spectrophotomètre que nous avons utilisé n'était pas équipé d'une sphère d'intégration. Aussi le coefficient de réflexion

(R) présent dans l'expression de α a été pris égal à 0.26 [ ] pour le compose ***$CuInGaSe_2$***.

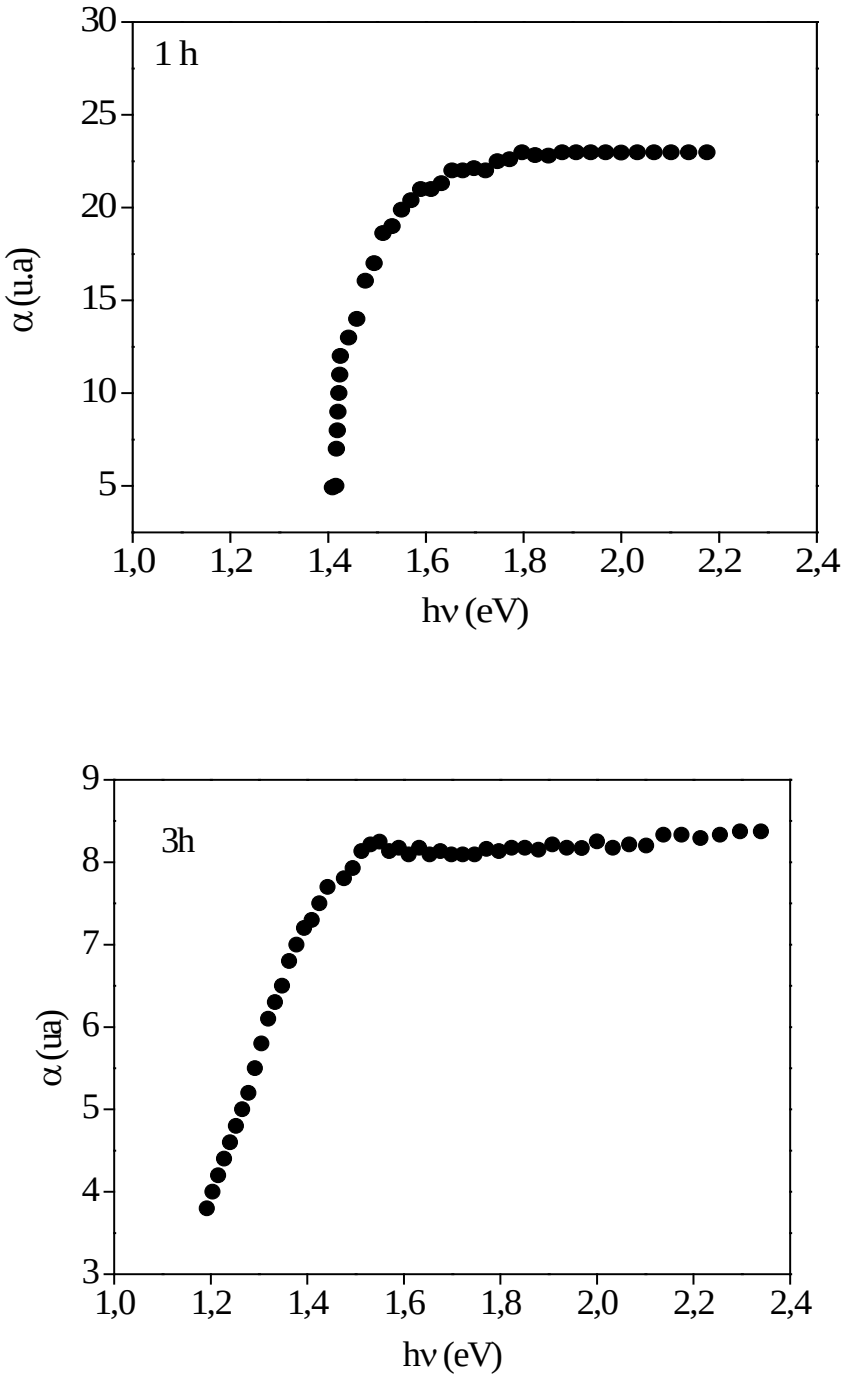


Figure IV.9: *Spectres du coefficient d'absorption d'une poudre de $CuIn_{0.25}Ga_{0.75}Se_2$ broyée durant 3h.*

Le matériau ***CIGS*** est un semi-conducteur caractérisé par une énergie de transition directe, l'énergie du gap est calculée au moyen de l'expression suivante:

$$(\alpha h\nu)^2 = (h\nu - E_g) \qquad (\ )$$

A partir des valeurs de α, les valeurs du gap Eg ont été obtenues de l'intersection de la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ avec l'axe des énergies $h\nu$. Les deux tracés de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ suivent des lignes droites au voisinage de l'absorption fondamentale.

Pour les poudres broyées pendant 1h, nous avons obtenu un gap de l'ordre de 1.18 eV tel que indiqué sur la ***(Figure)*** alors que pour les spécimens broyées sous une période de rotation de 3h, cette énergie de transition décroit jusqu'à la valeur de 1.10 eV. Les valeurs de ***Eg*** sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature.

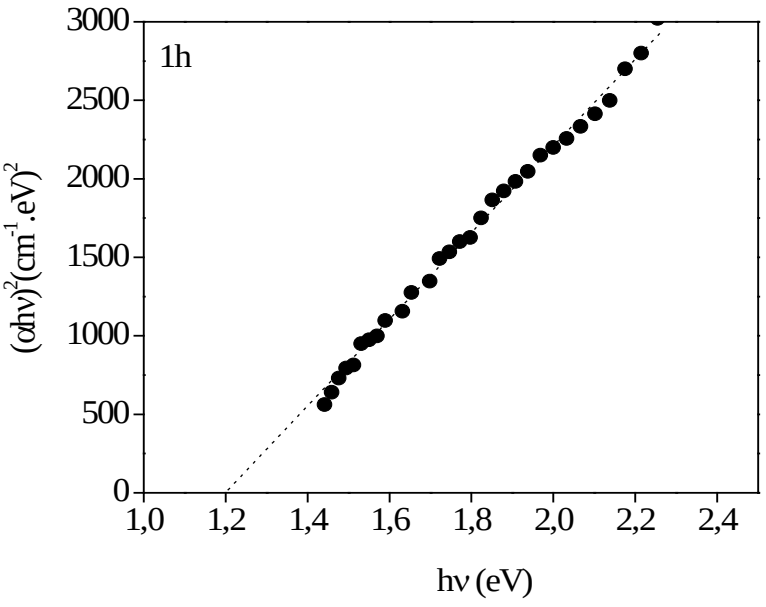


Figure IV.10:*Variations de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons $h\nu$ de $CuIn_{0.25}Ga_{0.75}Se_2$*

Préparé pour une périodes de broyage de 1h.

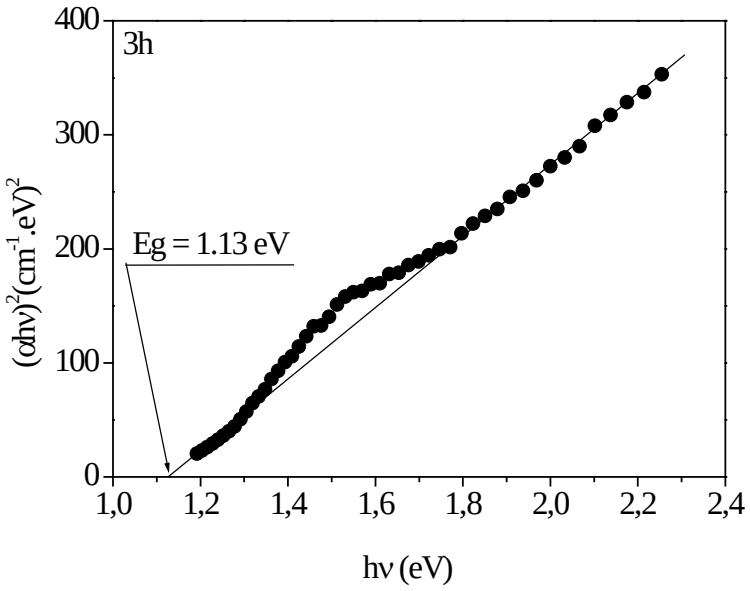


Figure IV.11:*Variations de* $(\alpha h\nu)^2$ *en fonction de l'énergie des photons* $h\nu$ *de* $CuIn_{0.25}Ga_{0.75}Se_2$

Préparé pour une périodes de broyage de 3h.

Conclusion générale

Le travail réalisé au cours de ce mémoire de Magister entre dans le cadre des études destinées à développer des absorbeurs semi-conducteurs de structure chalcopyrite à base de Cuivre pour la conversion photovoltaïque.

Les différentes études de caractérisation que nous avons utilisées, ont permit de mettre en évidence l'impact de la méthode d'élaboration de poudres nanostructurées de $CuIn_{0.25}Ga_{0.75}Se_2$ au moyen de la mécanosynthèse; sur les propriétés physico-chimiques du matériau. Dans les grandes lignes, deux techniques ont été utilisées pour la préparation des échantillons ; la fusion sous vide pour le lingot et le broyage à différents périodes pour les poudres.

Ce travail a été consacré à l'étude des propriétés structurales et l'identification des phases présentes. L'analyse par diifraction des rayons X a révélé la prédominance de la chalcopyrite en plus de la présence de composés binaires InSe et In_2Se_3. Une augmentation du temps de broyage a révélé une expansion de la maille tétragonale et une réduction de la taille des particules à mesure que la période de broyage augmnete.

Les analyses de composition par microanalyse EDS ont fait apparaître une déviation par rapport à la stoechiométrie idéale. D'un autre côté, une distribution inhomogène des elements constituants a été mise en evidence sur des grains localisés des poudres-

Les mesures de transmission ont montré que les poudres analysées sont des semi-conducteurs à gap direct. Des analyses optiques indiquent un déplacement du gap vers les hautes energies pour des temps de broyage importants. Les mesures de l'absorption ont permis d'évaluer les énergies du matériau et dont la valeur passe de de 1.20 eV à l'état de dépôt et à 1.24 eV respectivement pour 1 heure et 3 heures.

Références

[1] – Markus Gloeckler. Thèse (Degree of Doctor of Philosophy) Colorado State University (2005).

[2] – J. Zhao, A. Wang, F. Yun, G Zhang, D. M. Roche, S. R Wenham, M. A. Green. 20,000 PERL silicon cells for the '1996World Solar Challenge' solar car race, Progress in Photovoltaics 5 (1997) 269.

[3] – J. Zhao, A. Wang, M. A. Green, F. Ferrazza. Applied Physics Letters 73 (1998)1991.

[4]- O. Shultz, S. W. Glunz, J. C. Goldschmidt, H. Lautenschlager, A. Leimenstoll, E. Scheiderlochner, G. P. Willeke. 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, June (2004).

[5] - King DL, Schubert WK, Hund TD. World's first 15% efficiency multicrystalline silicon modules. Conference Record, 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Hawaii, December (1994) 1660.

[6] – J. Meier, J. Sitznagel, U. Kroll, C. Bucher, S. Fay, T. Moriarty, A. Shah. Potential of amorphous and microcrystalline silicon solar cells. Thin Solid Films 451–452 (2004) 518.

[7] –

[8] - A very recent review of CI(G)S, CdTe, and a-Si cells can be found in articles, respectively by Shafarman and Stolt, McCandless and Sites, and by Deng and Schiff, in Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, ed by A. Luque and S. Hegedus, Wiley, (2003).

[9] – G. J. Bauhuis, P. Mulder, J. J. Schermer, E. J. HaverKamp, J. van Deelen, P. K. Larsen. High efficiency thin film GaAs solar cells with improved radiation hardness. 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, June (2005) 468.

[10] - K. Ramanathan, M.A. Contreras, CL. Perkins, S. Asher, F.S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward, A. Duda. Properties of 19.2% efficiency

ZnO/CdS/CuInGaSe2 thin-film solar cells. Progress in Photovoltaics: Research and Applications 11 (2003) 225.

[11] – J. L. Shay, S. Wagner, H. M. Kasper, AppL Phys. Lett., 27 (1975) 89

[12] – N. Romeo, G. Sberveglieri, L. Tarricone, C. Paorici, Appl. Phys. Lett. 30 (1977)

[13] – B. J. Stanbery, W. S. Chen and R. A. Mickelsen, G. J. Collins, K. A. Emery, J. J. Rocca, L. R. Thompson. Solar Cells Volume 14, Issue 3, July (1985) 289.

[14] – M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan et al. :Progress toward 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se_2 polycristalline thin film solar cells. Progress in Photovoltaics 7 (1999) 311.

[15] – T. Dullweber, G. Hanna, W. Shams-Kolahi, A. Schwartzlander, M.A. Contreras, R. Noufi, H. W. Schock. Thin Solid Films 361–362 (2000) 478.

[16] – A. A. L. Al-Bassam. J. King Saud Univ, 10/2 (1998) 141.

[17] – D. J. Schroeder, J. L. Herberholz, A. A. Rockett. 11th Int. Conf. on Ternary and Multinary Compounds (1999). 749752.

[18]- D. Lincot, J. F. Guillemoles Reflets phys. 5 (2007) 16.

[19]-

[20] – A. Pudov, J. Sites, T. Nakada. Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) L672.

[21] – V. Gowrishankar, et al., Appl. Phys. Lett. 89, 252102 (2006)

[22] – C. Paorici, L. Zanotti, N. Romeo, G. Sberveglieri, L. Tarrieone, Solar Energy Materials, 1 (1979) 3.

[23]- T. Tinoeo, C. Rine6n, M. Quintero, G. S. Pérez, Phys. Stat. Sol. (a), 124 (1991) 427.

[24]- T.F. Ciszek, J. Crystal Growth, 79 (1986) 689.

[25]- H. Miyake, T. Haginoya, K. Sugiyama, Solar Energy Materials and Solar Cells 50 (1998) 51.

[26]- R. S. Ullal, K. Zweibel, B. Von Roedem, Proc. 26th IEEE Photovoltaic Speeialists Conf., (1997) 301.

[27]- M. L. Fearheiley. Solar Cells 16 (1986) 91

[28]- M. Benabdeslem. Thèse de Doctorat. Université d'Annaba (2005)

[29]-

[30]- G. Masse, E. Redjai. Journal of Applied Physic. 56/4 (1094) 1154

[31]-- A. Maasmi, Thèse de Magister. Université d'Annaba (1992)

[32]- J. S. Benjamin, Metall. Trans. **1**, 2943 (1970)

[33]- A. Calka, A. P. Radlinski, Mater. Sci. Eng. A118 (1989) 131

[34]- C. Suryanarayana. Progress in Materials Science 46 (2001) 1±184

[35]- T. Otani, M. Motoki, K. Koh, K. Ohshima, Mater. Res. Bull. 30 (1995) 14

[36]- C. Suryanarayana, E. Ivanov, R. Noufi, M. A. Contreras, J. J. Moore, J. Mater. Res. 14 (1999) 377

[37]- T. Wada, H. Kinoshita, S. Kawata, Thin Solid Films 431/432 (2003) 11.

[38]- C. Suryanarayana, E. Ivanov, R. Noufi, M. A. Contreras, J. J. Moore, J. Mater. Res. 14 (1999) 377

[39]- M. Abdel Rafea, N. Roushdy, Chalcogenide Letters. 5/10 (2008) 219

[40]- B. A. Mansour, I. K. El Zawwawi, H. Shaban, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 14 (2003) 63.

[41]- A. N. Deeva, R. G. Valeeva, F. Z. Gil'Mutdinova, D. E. Gaia, Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 1/1 (2007) 40.

[42]- N. Benslim, S. Mehdaoui, O. Aissaoui, M. Benabdeslem, A. Bouasla, L. Bechiri, A. Otmani, X. Portier. Journal of Alloys and Compounds 489 (2010) 437.

[43]- T. Wada , Y. Matsuo, S. Nomura, Y. Nakamura, A. Miyamura, Y. Chiba, A. Yamada, M. Konaga. Physica Status Solidi (a) 203/11 (2006) 2593.

[44]-S.Wu, Y.Xue, Z. Zhang. Journal of Alloys and Compounds 491 (2010) 456.

[45]- L.S. Yip. Development of high-efficiency solar cells on $CuInSe_2$ single crystals. Ph.D. Thesis, McGill University (1996)

[46]- C. Suryanarayana. Journal of Materials Science Letters **20**, (2001) 2179.

[47]- T. S. Moss, Semiconductor Optoelectronics, Butterworths, London (1973) pp. 48

[48]-

[49]- J. I. Pankove, Optical Process in Semiconductors, Dover publications, New York, 197

[50]- N. Benslim, P. Cowache, M. Benabdeslem, L. Bechiri, L. Madjoubi. Semicond. Sci. Technol (2002)

[51]- T. Dullweber, G. Hanna, W. Shams-Kolahi, A. Schwartzlander, M. A. Contreras, R. Noufi, H. W. Schock, Thin Solid Films 361/362 (2000) 478

[52]- O. Aissaoui, L. Bechiri, S. Mehdaoui, N. Benslim, M. Benabdeslem, X. Portier, H. Lei, J. L. Doualan, G. Nouet, A. Otmani. Thin Solid Films 517 (2009) 2171.