

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR  
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار - عنابة-  
Année / 2023

Faculté des Sciences  
Département de Physique

## Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

## DOCTORAT

Laboratoire d'Etude des Surfaces et Interfaces de la Matière Solide  
(LESIMS)

*Synthèse et Caractérisations des nanomatériaux à base  
de Cuivre pour des applications photovoltaïques*

Présentée par :

**REKKACHE Hadjer**

Directeur de thèse: **BECHIRI Lakhdar**

Prof. Univ.BADJI Mokhtar – Annaba

Devant le jury :

Président : **BELKHIR Hafid**

Prof. Univ.BADJI Mokhtar – Annaba

Examineurs : **OTHMANI Amara**

Prof. Univ. 20 Août1955- Skikda

**GHERS Mokhtar**

Prof. Univ.BADJI Mokhtar – Annaba

**YANJDJAH Louardi**

M.C.A. Univ. M<sup>ed</sup> Cherrif Messaâdia - Souk Ahras

Membre invité: **BENSLIM Noureddine**

Prof. Univ.BADJI Mokhtar – Annaba

# *Remerciements*

**Un très grand merci à Dieu pour sa protection et sa guidance.**

Mon initiation au monde de la recherche a été marquée par ma rencontre avec Monsieur **BECHIRI Lakhdar**, Professeur au département de physique de la Faculté des sciences à l'université BADJI Mokhtar Annaba. Un sincère merci, Monsieur, pour votre investissement en temps et votre disponibilité. Durant ces cinq années, j'ai bénéficié d'un encadrement exceptionnel. Je suis reconnaissante pour son intuition scientifique, ses compétences, sa bienveillance rassurante et ses conseils généreux qui m'ont permis de surmonter de nombreuses difficultés.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire LESIMS du département de physique de l'Université Badji Mokhtar d'Annaba, dirigé par le Professeur **BELKHEIR Hafid**. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant l'honneur de présider le jury de ma soutenance.

Mes remerciements les plus sincères vont également à Monsieur **OTHMANI Amara**, Professeur à l'Université de Skikda, à Monsieur **YANJAH Louardi**, Professeur à l'Université de Souk Ahras, et à Monsieur **GHERS Mokhtar**, Professeur à l'Université de Annaba, pour avoir accepté de juger ce travail en tant qu'examinateurs.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **BENSLIM Nouredine**, Professeur au département de physique de la Faculté des sciences d'Annaba, qui soit vivement remercié pour avoir accepté de siéger à la commission d'examen. Je lui suis reconnaissante pour son aide, ses conseils et sa disponibilité.

Je tiens également à exprimer ma gratitude envers **ALLEG Safia**, Professeur au département de physique de l'Université d'Annaba, pour son soutien dans la préparation des poudres.

Le succès de ce travail de recherche repose sur de nombreuses collaborations fructueuses et chaleureuses. J'aimerais exprimer ma profonde gratitude et mon amitié sincère envers plusieurs professeurs.

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma gratitude envers **PORTIER Xavier** et **PHILIPPE Marie**, tous deux professeurs au CIMAP (Centre de recherche sur les ions, les matériaux et la

photonique). Leur expertise et leur implication dans ce projet, notamment dans les domaines de la microscopie électronique en transmission et de la spectroscopie par ellipsométrie, ont été d'une grande valeur.

De plus, je souhaite exprimer ma gratitude à **CHATEIGNER Daniel** et **EL MENDILI Yassine**, professeurs au CRISMAT (Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux). Leurs compétences en analyse par diffraction des rayons X et en spectrométrie Raman ont été essentielles pour la caractérisation approfondie de nos échantillons.

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude à **GASCOIN Stéphanie**, ingénieur d'études au Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux (CRISMAT) de l'ENSICAEN à l'Université de Normandie. Son enthousiasme et son dévouement à l'analyse par diffraction des rayons X ainsi qu'à l'observation de nos échantillons par microscopie électronique à balayage ont grandement contribué à l'avancement de notre étude.

Je tiens aussi à remercier toutes les professeures du département de physique, en particulier l'ensemble des membres du laboratoire (LESIMS), qui par leur aide et leur bonne humeur ont rendu ces années plus agréables.

Un grand merci à mes collègues qui m'ont accompagnée sur les marches d'escaliers pendant ces années de thèse et à tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin.

Mes remerciements s'étendent également à ma mère **Ouarda** et à mon père **Noureddine**. Je tiens à exprimer toute ma gratitude, mon respect et ma reconnaissance envers eux pour le soutien indéfectible, la tendresse et l'affection qu'ils m'ont prodigués tout au long de mon parcours. Leur présence et leur encouragement ont été inestimables dans mon cheminement.

*« Sans vous, je n'aurais jamais été la personne que je le suis aujourd'hui. Je suis vraiment chanceuse de vous avoir comme parents »*

Je tiens à exprimer ma gratitude à mon mari **Oussama**, pour son soutien inébranlable, sa patience et son amour constant. Sa présence à mes côtés a été ma principale source de motivation. A ma princesse **Farah**, qui est une source de joie et d'inspiration pour moi. Son rire innocent me remplit de bonheur et me donne la force de continuer.

Enfin, je remercie ma sœur **Anfel**, mon frère **Abderrahmane** et mes grands-parents pour leur soutien indéfectible dans les moments difficiles. Leurs prières m'ont apporté du réconfort et de l'espoir, et m'ont aidé à surmonter mes épreuves.

## *Résumé*

Dans cette étude, nous avons synthétisé des nanopoudres de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  et  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  par broyage mécanique à haute énergie pendant 4h et 3h30, respectivement à l'aide d'un broyeur (Pulverisette 7). Les poudres broyées ont été utilisées pour déposer des couches minces par évaporation thermique sur des substrats en verre corning et en silicium Si(100) dopé bore  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , chauffés à une température de substrats de  $400^\circ\text{C}$  pour CTSe et  $T=300^\circ\text{C}$  pour CFTSe sous un vide d'environ  $10^{-6}$  Torr. Par la suite, les deux semi-conducteurs ont été étudiés par diverses techniques, notamment : La diffraction des rayons X (DRX), qui a montré la présence des raies essentielles de la phase cubique. Le paramètre cristallin déterminé à partir du diagramme de diffraction pour les deux semi-conducteurs est :  $a = 5,68 \text{ \AA}$ . La microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrométrie X en énergie dispersive (EDX) et la microscopie à force atomique (AFM) ont été utilisées pour étudier respectivement la morphologie, la composition chimique et la topographie des matériaux en poudre et en couches minces.

Les propriétés optiques des couches minces ont été étudiées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible-infrarouge (UV-VIS-IR) et d'un ellipsomètre. Les résultats ont montré que les valeurs de l'énergie du gap sont comprises entre [1,25 et 1,29 eV] pour  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  et 1,60 eV pour  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ . Les coefficients d'absorption sont supérieurs à  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  et supérieurs à  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ . Les propriétés électriques de la première couche CTSe déposée ont révélé que la résistivité, la concentration des trous et les valeurs de mobilité Hall sont respectivement :  $30,49 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $10,04 \times 10^{18} \text{ cm}^{-1}$  et  $94,33 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . La deuxième couche CFTSe a des propriétés électriques suivantes :  $1.399 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $1,646 \times 10^{19} \text{ cm}^{-1}$  et  $2,709 \times 10^2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**Mots clés :**  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  ;  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  ; Semi-conducteurs ; broyage mécanique ; évaporation thermique ; couche mince ; ellipsomètre ; propriétés optiques.

## ***ABSTRACT***

In this study, we synthesized nanopowder of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  and  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  by high-energy mechanical milling for 4 hours and 3.5 hours, respectively using a ball mill (Pulverisette 7). The milled powders were used to deposit thin films by thermal evaporation onto Corning glass and Si (100) boron-doped silicon substrates  $10^{15}\text{cm}^{-3}$ , heated to a substrate temperature of  $400\text{ }^\circ\text{C}$  for  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  and  $300\text{ }^\circ\text{C}$  for  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  under a vacuum of about  $10^{-6}$  Torr. Then, the two semiconductors were studied by various techniques, including: X-ray diffraction (XRD), which showed the presence of the essential lines of the cubic phase. The crystalline parameter determined from the diffraction pattern for the two semiconductors is:  $a = 5.68\text{ \AA}$ . Scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and atomic force microscopy (AFM) were used to study the morphology, chemical composition, and topography of powder and thin film materials, respectively.

The optical properties of the thin films were studied using a UV-visible-infrared (UV-VIS-IR) spectrometer and an ellipsometer. The results showed that the band gap values are between [1.25 and 1.29 eV] for  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  and 1.60 eV for  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ . The absorption coefficients are greater than  $10^4\text{ cm}^{-1}$  for  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  and greater than  $10^3\text{ cm}^{-1}$  for  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ .

The electrical properties of the first deposited CTSe layer revealed that the resistivity, hole concentration and Hall mobility values are respectively:  $30,49 \times 10^{-2}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ ,  $10,04 \times 10^{18}\text{ cm}^{-1}$  and  $94,33\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . The second CFTSe layer has the following electrical properties: :  $1,399 \times 10^{-3}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ ,  $1,646 \times 10^{19}\text{ cm}^{-1}$  and  $2,709 \times 10^2\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

**Keywords:**  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ;  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ ; Semiconductors; mechanical milling; thermal evaporation; thin film; ellipsometer; optical properties.

## الملخص

في هذا العمل قمنا بإعداد مسحوق نانومتري من المركب الثلاثي  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  و المركب الرباعي  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  عن طريق السحق الميكانيكي ذو الطاقة العليا في سحاق من نوع (pulverisette7) لمدة 4 ساعات و 3.5 ساعة على التوالي. تم استخدام المساحيق النانومترية لإنتاج طبقات رقيقة عن طريق التبخر الحراري على مسند زجاجي و مسند من السيليكون (100) المطلية بالبورون  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  وتم تسخينهما إلى درجة حرارة 400 درجة مئوية لـ  $\text{CTSe}$  و  $T = 300$  درجة مئوية لـ  $\text{CFTSe}$  في فراغ يبلغ حوالي  $10^{-6} \text{ Torr}$ . بعد ذلك، تم تشخيص أشباه النواقل باستخدام تقنيات مختلفة، بما في ذلك: التحليل الطيفي بالأشعة السينية (XRD): أظهرت هذه التقنية وجود طور المكعب وسمحت بتحديد ثوابت الشبكة بالإضافة إلى حجم الجسيمات لكلا أشباه الموصلات. ثابت الشبكة الذي تم تحديده من نمط التحليل الطيفي للنصفي الموصلين هو:  $a = 5,68 \text{ \AA}$ ، تم استخدام مقياس التبدد الطيفي والمجهر الإلكتروني (MEB)، و مقياس الأشعة السينية بطاقة الانتشار (EDX)، ومقياس قوة الذرة (AFM) لدراسة الشكل، والتركيب الكيميائي، والتضاريس للمعادن البودرة والأفلام الرقيقة، على التوالي. تم دراسة الخصائص البصرية للطبقات الرقيقة باستخدام مطياف (UV-VIS-IR) وجهاز تحليل الإهليلجومتر. أظهرت النتائج أن قيم الفجوة بين 1.25 و 1.29 eV لـ  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  و 1.60 eV لـ  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ . معامل الامتصاص أكبر من  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  لـ  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  وأكبر من  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  لـ  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ . كشفت الخصائص الكهربائية للطبقة الرقيقة الأولى من  $\text{CTSe}$  التي تم ترسيبها أن قيم المقاومة، وتركيز الثقب وقيم حركة هول على التوالي:  $30,49 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ،  $10,04 \times 10^{18} \text{ cm}^{-1}$ ،  $94,33 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  وتمتلك الطبقة الثانية من  $\text{CFTSe}$  الخصائص الكهربائية التالية.  $1,399 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ،  $1,646 \times 10^{19} \text{ cm}^{-1}$ ،  $2,709 \times 10^2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**الكلمات الرئيسية:**  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ؛  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ ؛ أشباه الموصلات؛ السحق الميكانيكي؛ التبخر الحراري؛ طبقات رقيقة؛ تحليل إهليلجومتر؛ خصائص بصرية.

## *Liste des figures*

Figure	Titre	Page
<b>Chapitre I</b>		
<b>Figure I.1</b>	Expérience électrochimique d'Antoine Becquerel.	03
<b>Figure I.2</b>	Les rendements de conversion photovoltaïque des cellules solaires les plus performantes des laboratoires de recherche du monde entier depuis près de 50 ans pour différents types de cellules solaires sont publiés (NREL) [6].	05
<b>Figure I.3</b>	La composition d'une cellule solaire à couche mince.	06
<b>Figure I.4</b>	Diagramme énergétique d'un semi-conducteur.	07
<b>Figure I.5</b>	Les différentes interactions entre un photon et un semi-conducteur : a) $E_{\text{photon}} < E_g$ , b) $E_{\text{photon}} = E_g$ , c) $E_{\text{photon}} > E_g$ .	08
<b>Figure I.6</b>	Schéma d'une jonction p-n	08
<b>Figure I.7</b>	Le fonctionnement d'une cellule solaire.	09
<b>Figure I.8</b>	Le coût et l'abondance des éléments utilisés dans les absorbeurs de lumière CdTe, CuInSe <sub>2</sub> et Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> pour les cellules solaires à couches minces.	15
<b>Figure I.9</b>	Couche mince.	15
<b>Figure I.10</b>	Différentes techniques de dépôts de couches minces.	17
<b>Figure I.11</b>	Illustration schématique du procédé de pulvérisation cathodique. [28].	18
<b>Figure I.12</b>	Le principe de l'évaporation thermique.	19
<b>Figure I.13</b>	Le principe du processus sol-gel [35].	21
<b>Figure I.14</b>	La structure cristalline de composés Cu <sub>2</sub> SnSe <sub>3</sub> : (a) : Monoclinique avec symétrie Cc, (b) : Cubique avec symétrie $F\bar{4}3m$ , (c) structure cellulaire unitaire et coordination atomique de la CTSe tétragonale.	24
<b>Figure I.15</b>	Diagramme de phases de Cu <sub>2</sub> S-SnSe.	25
<b>Figure I.16</b>	Diagramme de phases de Cu-Se entre 0°C et 600°C.	26
<b>Figure I.17</b>	Diagramme de phases de Sn-Se entre 100°C et 600°C.	27
<b>Figure I.18</b>	Diagramme de phase de Cu <sub>2</sub> Se-SnSe <sub>2</sub> . : (1) L, (2) L+Cu <sub>2</sub> Se, (3) L+SnSe <sub>2</sub> , (4) L+ Cu <sub>2</sub> SnSe <sub>3</sub> , (5) SnSe <sub>2</sub> +Cu <sub>2</sub> SnSe <sub>3</sub> , (6) Cu <sub>2</sub> SnSe <sub>3</sub> +Cu <sub>2</sub> Sn	28

<b>Figure I.19</b>	La structure cristalline de $\text{Cu}_2\text{FeSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ : (a) Kesterite (KS) et (b) Stannite (ST).	29
<b>Figure I.20</b>	Un schéma modèle d'une cellule solaire à base de $(\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 / \text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4)$ .	31
<b>Chapitre II</b>		
<b>Figure II-1</b>	Déférentes étapes dans l'évolution des poudres élémentaires pendant le broyage.	40
<b>Figure II-2</b>	Le broyeur planétaire nanométrique Pulverisette 7.	42
<b>Figure II-3</b>	Les jarres de broyage.	43
<b>Figure II-4</b>	Le fonctionnement du broyeur planétaire.	43
<b>Figure II-5</b>	Facteurs considérés pour une expérience de broyage mécanique.	45
<b>Figure II-6</b>	Les éléments purs utilisés : Cu, Sn, Fe et Se (99,99% Balzers).	46
<b>Figure II-7</b>	Boîte à gants sous atmosphère d'argon.	47
<b>Figure II-8</b>	Nanopoudre obtenu par la mécanosynthèse.	47
<b>Figure II-9</b>	Bâti d'évaporation ((a, d) Système de pompage, (b) Une enceinte à vide, (c) Port substrat).	48
<b>Figure II.10</b>	Creuset en tungstène.	49
<b>Figure II.11</b>	Porte substrats en acier inoxydable.	49
<b>Figure II.12</b>	Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide.	50
<b>Figure II.13</b>	Couches minces.	51
<b>Figure II.14</b>	Diffractomètre de marque Philips Xpert NPD Pro de conception Bragg- Brentano.	53
<b>Figure II.15</b>	Principe de diffraction des rayons X.	53
<b>Figure II.16</b>	Principe de fonctionnement du diffractomètre en mode $(\theta-2\theta)$ .	54
<b>Figure II.17</b>	Réflexion au point de rencontre de deux milieux de Fresnel.	57
<b>Figure II.18</b>	Spectrophotomètre UV-VIS-IR de type 'Lambda 9 Perkin Elmer'.	59
<b>Figure II.19</b>	Spectres de transmission du film $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ pour le calcul de l'épaisseur.	62
<b>Figure II.20</b>	Les radiations résultantes lors de l'interaction des électrons primaires issus de la colonne avec la surface de l'échantillon.	63
<b>Figure II.21</b>	Principe du microscope électronique à balayage [40].	63

<b>Figure II.22</b>	Poire de diffusion des particules réémises d'un échantillon, sous l'effet d'un faisceau d'électrons.	64
<b>Figure II.23</b>	Principe de la microscopie à force atomique.	65
<b>Figure II.24</b>	Schéma d'un microscope électronique à transmission.	66
<b>Figure II.25</b>	Formation de l'image à l'aide d'une lentille convergente illustrant le principe d'imagerie en M.E.T des matériaux cristallins.	67
<b>Figure II.26</b>	Formation du diagramme de diffraction.	68
<b>Figure II.27</b>	Schéma de principe d'un Spectromètre à dispersion en énergie.	69
<b>Figure II.28</b>	Configuration d'une mesure Van der Paw et Effet Hall.	69
<b>Figure II.29</b>	Coefficient correcteur pour la relation entre la résistivité et les résistances de Van Der Pauw.	70
<b>Chapitre III</b>		
<b>Figure III.1</b>	Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .	76
<b>Figure III.2</b>	Digramme de Hall -Williamson pour CTSe en poudre.	78
<b>Figure III.3</b>	Image MEB pour la morphologie de la surface de $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ en poudre.	79
<b>Figure III.4</b>	L'analyse de rayons X par dispersion d'énergie (EDX) de $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ en poudre.	80
<b>Figure III.5</b>	(a) Spectre de diffraction des rayons X de la couche mince de $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , (b) Déconvolution du pic expérimental entre $2\theta = 26^\circ$ et $28^\circ$ .	81
<b>Figure III.6</b>	Digramme de Hall -Williamson pour CTSe en couche mince.	82
<b>Figure III.7</b>	(a) Image MEB pour la morphologie de la surface de la couche mince de $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . (b) Histogrammes de la distribution des cristallites en fonction de la taille cristallite de $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ en couche mince.	83
<b>Figure III.8</b>	Spectres d'analyses quantitatives par EDS de la couche mince CTSe.	84
<b>Figure III.9</b>	Image AFM : (a) 2D et (b) 3D de la couche mince CTSe.	85
<b>Figure III.10</b>	Spectre de transmission et de réflexion en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) d'une couche mince du CTSe.	86
<b>Figure III.11</b>	Coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) en fonction de l'énergie d'une couche mince du CTSe.	86

<b>Figure III.12</b>	Spectres de transmission du film CTSe pour le calcul de l'épaisseur.	87
<b>Figure III.13</b>	L'allure du $(\alpha hv)^2$ en fonction de $(hv)$ du film CTSe.	88
<b>Figure III.14</b>	Variation du coefficient d'extinction (k) en fonction de l'énergie de la couche mince $Cu_2SnSe_3$ .	89
<b>Figure III.15</b>	Variation de l'indice de réfraction (n) en fonction de l'énergie de la couche mince $Cu_2SnSe_3$ .	90
<b>Figure III.16</b>	Variation des paramètres diélectriques $(\epsilon_1, \epsilon_2)$ en fonction de l'énergie de la couche mince $Cu_2SnSe_3$ .	92
<b>Figure III.17</b>	Variation de la conductivité optique ( $\sigma$ ) en fonction de l'énergie pour la couche mince de $Cu_2SnSe_3$ .	93
<b>Figure III.18</b>	Spectre de diffraction de rayons X de $Cu_2FeSnSe_4$ en poudre.	97
<b>Figure III.19</b>	(a) Le diagramme de diffraction d'électrons (SAED) correspondant à la zone sélectionnée, (b) Image en microscopie électronique en transmission de champ clair (TEM), (c) Image TEM en haute résolution d'un grain selon l'axe de zone [011], (d) L'image HREM, analysée par transformation de Fourier confirme la structure cubique du grain.	99
<b>Figure III.20</b>	Le tracé de $(\beta \cos \theta)$ en fonction de $(4 \sin \theta)$ de la poudre $Cu_2FeSnSe_4$ broyée.	100
<b>Figure III.21</b>	(a) Image MEB pour la morphologie de la surface, (b) L'analyse de rayons X par dispersion d'énergie (EDX) de $Cu_2FeSnSe_4$ en poudre.	102
<b>Figure III.22</b>	Spectre de diffraction de rayons X de $Cu_2FeSnSe_4$ en couche mince.	103
<b>Figure III.23</b>	Spectre Raman de $Cu_2FeSnSe_4$ en couche mince.	104
<b>Figure III.24</b>	(a) La morphologie de surface du film mince CFTSe, (b) La taille moyenne des grains, (c) Le spectre EDX du film mince CFTSe.	106
<b>Figure III.25</b>	Variation de l'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (k) en fonction de l'énergie de la couche mince $Cu_2FeSnSe_4$ .	107
<b>Figure III.26</b>	Variation des paramètres diélectriques $(\epsilon_1, \epsilon_2)$ en fonction de l'énergie de la couche mince $Cu_2FeSnSe_4$ .	108

<b>Figure III.27</b>	Variation spectrale de l'absorption ( $\alpha$ ) et de la réflectivité ( $R$ ) à incidence normale en fonction de l'énergie pour les cristaux de $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ .	109
<b>Figure III.28</b>	Variation de la conductivité optique ( $\sigma$ ) du film CFTSe en fonction de l'énergie.	110
<b>Figure III.29</b>	L'allure du $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ du film CFTSe.	111

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau I.1</b>	Les propriétés des principaux matériaux des cellules chalcopyrite.	11
<b>Tableau I.2</b>	Domaines d'applications des couches minces.	16
<b>Tableau I.3</b>	Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments Cu, Fe, Sn et Se.	22
<b>Tableau I.4</b>	Liste des composés rencontrés dans le ternaire $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .	23
<b>Tableau I.5</b>	Les propriétés du ternaire $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .	24
<b>Tableau I.6</b>	Les propriétés physique de CFT(S, Se).	30
<b>Tableau II.1</b>	Synthèse des caractéristiques physiques de certains broyeurs.	41
<b>Tableau II.2</b>	Dureté des matériaux à broyer et des éléments de broyage.	44
<b>Tableau II.3</b>	Formules des pesées expérimentales	45
<b>Tableau II.4</b>	Caractéristiques des MET conventionnel et à haute résolution utilisés.	66
<b>Tableau III.1</b>	Comparaison entre les pics de diffractions observées sur le diffractogramme et la fiche JCPDS de CTSe.	76
<b>Tableau III.2</b>	Valeurs de la taille des grains (D), la densité des dislocations ( $\delta$ ) et La déformation ( $\epsilon$ ) pour la poudre de $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .	78
<b>Tableau III.3</b>	Valeurs de la taille des grains (D), la densité des dislocations ( $\delta$ ) et La déformation ( $\epsilon$ ) pour la couche mince de $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .	82
<b>Tableau III.4</b>	Indice de réfraction (n) et pourcentage de déviation ( $\Delta n$ ) de $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ calculés par différentes méthodes.	91
<b>Tableau III.5</b>	L'élément pur de Fe et leurs propriétés [38].	96
<b>Tableau III.6</b>	Valeurs de la taille des grains(D), la densité des dislocations ( $\delta$ ) et la contrainte ( $\epsilon$ ) étudié par les deux méthodes Scherrer et Hall-Williamson de $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ en poudre.	101
<b>Tableau III.7</b>	Indice de réfraction (n) et pourcentage de déviation ( $\Delta n$ ) de $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ calculés par différentes méthodes.	107

# Sommaire

Introduction Générale .....	1
-----------------------------	---

## Chapitre I : Recherche Bibliographique

I.1. Généralités sur l'effet photovoltaïque .....	3
I.1.1. Histoire du photovoltaïque .....	3
I.1.2. À quoi sert une cellule photovoltaïque ? .....	6
I.1.3. Les différents composants de la cellule photovoltaïque .....	6
I.1.4. Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque .....	6
I.1.5. Générations du photovoltaïque .....	9
I.1.5.a. 1 <sup>ère</sup> génération (Panneaux en Silicium) .....	9
I.1.5.b. 2 <sup>ème</sup> génération (filière couches minces) .....	10
I.1.5.c. 3 <sup>ème</sup> génération .....	11
I.1.6. Les applications de l'énergie photovoltaïque .....	12
I.1.7. Les avantages et les inconvénients du photovoltaïque .....	13
I.1.8. L'impact écologique du photovoltaïque .....	13
I.1.9. Recherche actuelle : est-il possible de réduire les coûts de production d'énergie tout en réduisant son impact environnemental ? .....	14
I.2. Généralités sur les couches minces .....	15
I.2.1. Définition d'une couche mince .....	15
I.2.2. Application des technologies des couches minces .....	16
I.2.3. Méthodes d'élaborations de dépôt des couches minces .....	16
I.2.3.a. Méthodes physiques .....	17
I.2.3.b. Méthodes chimiques .....	19
I.3. Etude bibliographique sur les semi-conducteurs $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ et $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ .....	21
I.3.1. Le semi-conducteur $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .....	22
I.3.1.1. Structures cristallines rencontrées .....	22
I.3.1.2. La Structure $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .....	23
I.3.1.3. Les diagrammes de phases .....	25
✚ Diagramme de phases de $\text{Cu}_2\text{S-SnSe}$ .....	25
✚ Diagramme de phases de $\text{Cu-Se}$ .....	26
✚ Diagramme de phases de $\text{Sn-Se}$ .....	26

✚ Diagramme de phases de $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}_2$ .....	27
I.3.2. Le semi-conducteur $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ .....	28
I.3.2.1. La Structure $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ .....	28
I.3.2.2. Quelques propriétés physiques de CFT(S, Se) .....	30
I.3.3.3. Cellule à base de $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ et $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ .....	30
I.4. Conclusion .....	32
<b>Références bibliographiques</b> .....	33

## **Chapitre II : Procédure expérimentale et techniques de caractérisations**

II.1. Broyage mécanique à haute énergie (la mécanosynthèse) .....	40
II.2. Les différents broyeurs mécaniques .....	41
II.2.1. Les broyeurs planétaires .....	41
II.3. Le fonctionnement des broyeurs planétaires .....	42
II.4. Paramètres influençant la nature du produit obtenu par la mécanosynthèse .....	44
II.5. Synthèse des échantillons $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ et $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ .....	45
II.6. Dépôt de couches minces par évaporation thermique .....	47
II.6.1. Le bâti expérimental .....	47
II.6.2. Principe d'évaporation thermique .....	50
II.6.3. Réalisation de couches minces .....	51
II.7. Les procédures de caractérisations .....	51
II.7.1. Caractérisations structurales .....	51
II.7.1.1. La diffraction des rayons X .....	51
II.7.1.2. Principes de fonctionnement du diffractomètre .....	52
II.7.1.3. Exploitation des spectres DRX .....	54
a) Paramètre de maille .....	54
b) Taille des cristallites (D) et la déformation( $\epsilon$ ) .....	55
c) Nombre de cristallites (N) .....	55
d) La densité dislocation ( $\delta$ ) .....	56
II.7.1.4. Spectroscopie Raman .....	56
II.7.2. Caractérisations optiques .....	56
II.7.2.1. L'ellipsométrie spectroscopique .....	56
II.7.2.1.a. Les paramètres mesures et interprétations .....	57
II.7.2.1.b. Principe de base de l'ellipsométrie .....	57

II.7.2.1.c. Domaines d'applications .....	58
II.7.2.2. La spectrophotométrie .....	58
II.7.2.2.a. Principe de mesure .....	59
II.7.2.2.b. Mesure des propriétés optiques .....	59
✚ Coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) et le coefficient d'extinction ( $k$ ) .....	59
✚ La largeur de la bande interdite ( $E_g$ ) .....	60
✚ L'épaisseur de la couche mince .....	61
II.7.3. Propriétés morphologiques .....	62
II.7.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	62
II.7.3.2. Microscopie à force atomique (AFM) .....	64
II.7.3.3. Microscopie électronique en transmission (MET) .....	65
II.7.3.4. Spectrométrie à sélection d'énergie (EDS-X).....	68
II.7.4. Propriétés électriques .....	69
II.8. Conclusion .....	71
<b>Références chapitre II</b> .....	72

## **Chapitre III : Résultats et discussions**

### *Partie 1 : Le ternaire $Cu_2SnSe_3$*

III.1. Etude de $Cu_2SnSe_3$ en poudre .....	75
III.1.1. Caractérisations structurales .....	75
III.1.2. Détermination du paramètre cristallin: .....	76
III.1.3. Taille des cristallites ( $D$ ) , densité de dislocation ( $\delta$ ) et déformations ( $\epsilon$ ).....	77
✚ Méthode de Scherrer .....	77
✚ Méthode de Hall-Williamson (W-H).....	77
III.1.4 Caractérisations morphologiques .....	78
III.2. Etude de $Cu_2SnSe_3$ en couche mince .....	80
III.2.1. Caractérisations structurales .....	80
III.2.2. Caractérisations morphologiques .....	82
III.3. Caractérisations optiques .....	85
III.3.1. Transmission, Réflexion et Coefficient d'absorption optique ( $\alpha$ ).....	85
III.3.2. L'épaisseur ( $d$ ) de la couche mince $Cu_2SnSe_3$ .....	86
III.3.3. Gap d'énergie ( $E_g$ ) .....	88

III.3.4. Coefficient d'extinction (k) .....	89
III.3.5. Indice de réfraction (n) .....	89
III.3.6. Paramètres diélectriques ( $\epsilon_1, \epsilon_2$ ).....	92
III.3.7. Conductivité optique ( $\sigma$ ) .....	93
III.4. Caractérisations électriques .....	93

## *Partie 2 : Le quaternaire $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$*

III.5. Etude de $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ en poudre .....	96
III.5.1. Caractérisations structurale .....	96
III.5.2. Taille des cristallites(D) et déformation( $\epsilon$ )de la poudre $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ .....	100
✚ Méthode de Scherrer .....	100
✚ Méthode de Hall-Williamson (W-H) .....	100
III.5.3. Caractérisations morphologiques .....	101
III.6. Etude de $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ en couche mince .....	103
III.6.1. Caractérisations structurales .....	103
III.6.2. Caractérisations morphologiques .....	104
III.7. Caractérisations optiques .....	106
III.7.1. Paramètres diélectriques ( $\epsilon_1, \epsilon_2$ ).....	108
III.7.2. Coefficient d'absorption optique ( $\alpha$ ) et Réflectivité (R) .....	108
III.7.3. Conductivité optique ( $\sigma$ ). .....	109
III.7.4. Gap optique ( $E_g$ ) .....	110
III.8. Caractérisations électriques .....	111
II.9. Conclusion .....	112
<b>Références chapitre III</b> .....	113
<b>Conclusion générale</b> .....	118

# ***Introduction générale***

## Introduction générale

---

Depuis très longtemps, l'être humain utilise sa force musculaire comme source d'énergie. Cela s'avère vite insuffisant pour répondre à ses ambitions toujours grandissantes. Aujourd'hui, les énergies fossiles (énergies conventionnelles comme le charbon, le pétrole et le gaz) sont très largement utilisées, non renouvelables, polluantes et constituent une menace sérieuse pour les organismes vivants et l'environnement. Cela rend inévitable le recours aux énergies renouvelables, qui sont également abondantes, propres et émettant moins de gaz à effet de serre que les autres sources d'énergie. L'énergie produite par le soleil est sans aucun doute la plus grande source d'énergie. L'une des technologies les plus prometteuses pour récupérer cette énergie est le solaire photovoltaïque (PV). Son principe est de convertir l'énergie solaire en énergie électrique grâce à des matériaux semi-conducteurs.

Le solaire photovoltaïque (PV), dont la recherche a débuté dans les années 1950, est l'une des techniques les plus prometteuses pour récupérer cette énergie est basé sur les propriétés des semi-conducteurs formant une jonction p-n : les électrons présents sur la bande de valence sont excités dans la bande de conduction par les photons d'énergie supérieure à la bande interdite. Ils sont ensuite collectés sous forme de photo-courant, et sous une tension non nulle, dans le circuit extérieur grâce à l'effet de la jonction p-n conduisant à la production d'énergie électrique. Celle-ci a connu de nombreux développements et plusieurs technologies ont émergé à ce jour. Parmi les semi-conducteurs en couches minces utilisés actuellement et qui dominent entièrement les dispositifs photovoltaïques. On peut citer le silicium et toutes ses formes, CdTe, CIGS, AsIn et CuInSe<sub>2</sub>. Les cellules solaires à base de ce matériau ont donné des rendements très élevés 19 %, elles sont très stables et leur durée de vie est très élevée.

Alors que, les matériaux semiconducteurs à base de cuivre Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> et Cu<sub>2</sub>FeSnSe<sub>4</sub> attirent l'attention des chercheurs depuis une décennie. Ils ont confirmé leurs potentialités dans les applications photovoltaïques. Ils sont considérés comme des matériaux prometteurs dans la fabrication et l'amélioration de la couche absorbante des cellules solaires. Ils sont constitués d'éléments abondants sur la croûte terrestre en comparaison aux éléments des matériaux CIGS et CdTe. Ils ont une largeur de bande interdite proche de celle qui permet une absorption optimale (1,0 à 1,7 eV pour CTSe et 1,0 à 1,5 eV pour CFTSe) et un coefficient d'absorption optique élevé ( $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$  pour CTSe et  $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$  pour CFTSe). Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>, est un matériau prometteur pour une utilisation en acousto-optique dans le domaine infrarouge, avec un point de fusion de (863K ou 869K). Il est également utilisé dans les batteries au lithium, les diodes électroluminescentes et est considéré comme un matériau thermoélectrique à rendement élevé. Il est également le précurseur le plus important pour la croissance des

## Introduction générale

---

cellules solaires en couches minces de  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  à partir de la réaction d'état solide de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  avec Fe. L'objectif de cette étude était de caractériser les couches minces réalisés du  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  et  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  à partir des nanopoudres broyées pendant 4 heures et 3 heures 30 minutes, respectivement dans un broyeur à haute énergie de type Pulverisette 7.

Ce manuscrit est composé de trois chapitres organisés comme suit :

- ❖ Le premier chapitre est consacré à une recherche bibliographique axée principalement sur :
  1. Aperçu de l'énergie solaire, y compris un bref historique des cellules photovoltaïques, de leur fonctionnement et les différentes filières existantes.
  2. Généralités sur le ternaire  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  et le quaternaire  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ .
- ❖ Les différentes techniques expérimentales d'élaboration utilisées pendant la préparation de nos échantillons de CTSe et CFTSe commençons par un broyage mécanique et déposés par évaporation thermique ainsi que les différentes conditions font l'objet du deuxième chapitre.
- ❖ Le troisième chapitre est composé de deux parties :
  1. La première partie est réservée aux résultats expérimentaux obtenus du ternaire  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .
  2. La deuxième partie est réservée aux résultats expérimentaux obtenus du quaternaire  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ .

# *Chapitre I*

## *Recherche Bibliographique*

---

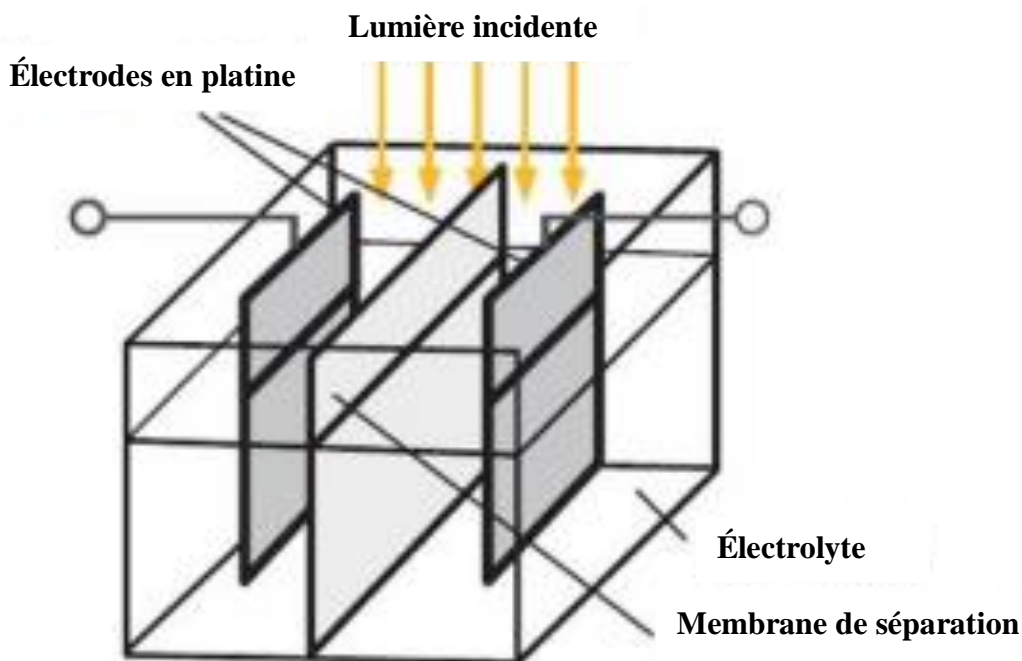
Le soleil est à l'origine des réserves d'énergies fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel) et des flux d'énergie renouvelable (bois, vent, énergie hydraulique). La conversion de cette énergie en électricité peut se faire directement (énergie thermique solaire, énergie photovoltaïque) ou indirectement (énergie électrique). Dans ce chapitre, nous présentons quelques généralités sur l'effet photovoltaïque : sa définition, son principe de fonctionnement, les trois générations et où on peut l'appliquer ? Ensuite, nous décrivons les couches minces et leurs méthodes d'élaboration de dépôt. Enfin, nous effectuons une étude bibliographique sur les matériaux semi-conducteurs ( $\text{Cu}_2\text{SnSe}$  et  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ ).

---

## I.1. Généralités sur l'effet photovoltaïque

### I.1.1. Histoire du photovoltaïque:

Antoine Becquerel a découvert en 1839 l'effet photovoltaïque [1], qui permet de convertir la lumière du soleil en électricité. Pour cela, il suffit de placer deux électrodes enrobées de platine dans un récipient contenant un électrolyte. On peut alors mesurer un courant électrique entre elles, comme illustré sur la figure I.1. La conversion de la lumière solaire en électricité se produit dans les matériaux semi-conducteurs, qui libèrent des porteurs de charge lorsqu'ils sont excités. Le terme « photovoltaïque » est composé des mots « photo », signifiant « lumière », et « voltaïque », faisant référence à Alessandro Volta, l'inventeur de la pile électrique en 1800.

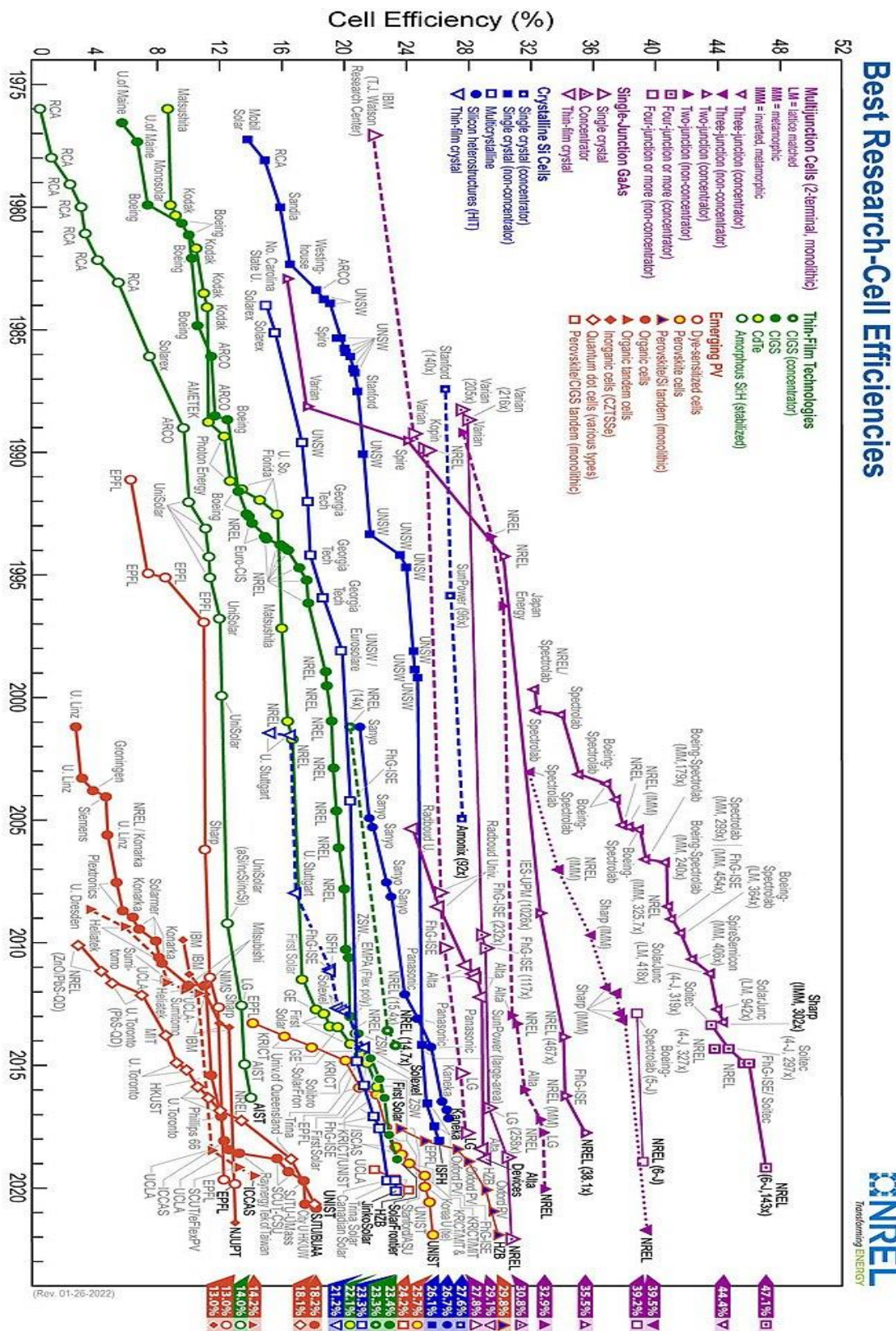


**Figure I.1:** Expérience électrochimique d'Antoine Becquerel [1].

- En 1873, Willoughby Smith et son assistant Joseph May ont fait une découverte majeure : ils ont observé que le sélénium, un matériau semi-conducteur, modifiait sa résistance lorsqu'il était exposé à la lumière [2].
- La première cellule photovoltaïque en silicium, présentant un rendement de 4,5 %, a été développée par des chercheurs du « Bell Laboratory aux États-Unis » en 1954 [3]. Par la suite, lors des premiers lancements de satellites et des missions lunaires, les cellules solaires

ont regagné en importance et ont été considérées comme une solution plus efficace pour alimenter les satellites.

- En 1949, William B. Shockley (1910-1989) a mis au point la théorie de la jonction PN [4], qui constitue la base théorique des cellules solaires utilisées aujourd'hui.
- Le 17 mars 1958, le satellite artificiel américain Vanguard a été le premier engin spatial à utiliser l'énergie photovoltaïque, avec un rendement de 9 %.
- La recherche en photovoltaïque a connu un essor important dans les années soixante, grâce à l'utilisation de nouveaux matériaux semi-conducteurs tels que l'arséniure de gallium (GaAs) [5].
- Dans les années 1970, les hausses vertigineuses des prix du pétrole, ainsi que les accidents nucléaires de Three Mile Island aux États-Unis (1979), Tchernobyl en Ukraine (1986) et Fukushima au Japon (2011), ont suscité un intérêt croissant du grand public pour les énergies renouvelables.
- A ce jour, la recherche dans ce domaine continue de se développer très rapidement avec de nouvelles technologies atteignant des rendements très élevés (voir figure I.2) [6].



**Figure I.2:** Les rendements de conversion photovoltaïque des cellules solaires les plus performantes des laboratoires de recherche du monde entier pour différents types de cellules solaires sont publiées depuis près de 50 ans (NREL) [6].

### I.1.2. À quoi sert une cellule photovoltaïque ?

Une cellule photovoltaïque est un dispositif qui convertit l'énergie lumineuse en énergie électrique sous l'effet de la lumière. Ce phénomène est dû à l'effet photovoltaïque. L'intensité du courant électrique produite par une cellule photovoltaïque est directement proportionnelle à l'intensité de la lumière incidente. La quantité d'électricité produite dépend de l'éclairage et du matériau semi-conducteur utilisé. Les cellules photovoltaïques sont fabriquées à partir de semi-conducteurs tels que le silicium, le sulfure de cadmium ou le tellure de cadmium [7]. Le principe de la cellule photovoltaïque a été découvert en 1839, mais la première cellule photovoltaïque à haut rendement n'a été développée qu'en 1954.

### I.1.3. Les différents composants de la cellule photovoltaïque:

La configuration la plus courante des cellules solaires à couches minces consiste en un assemblage de plusieurs couches déposées successivement sur une plaque de verre, appelée "substrat". La Figure I.3 illustre la composition d'une cellule solaire à couches minces.

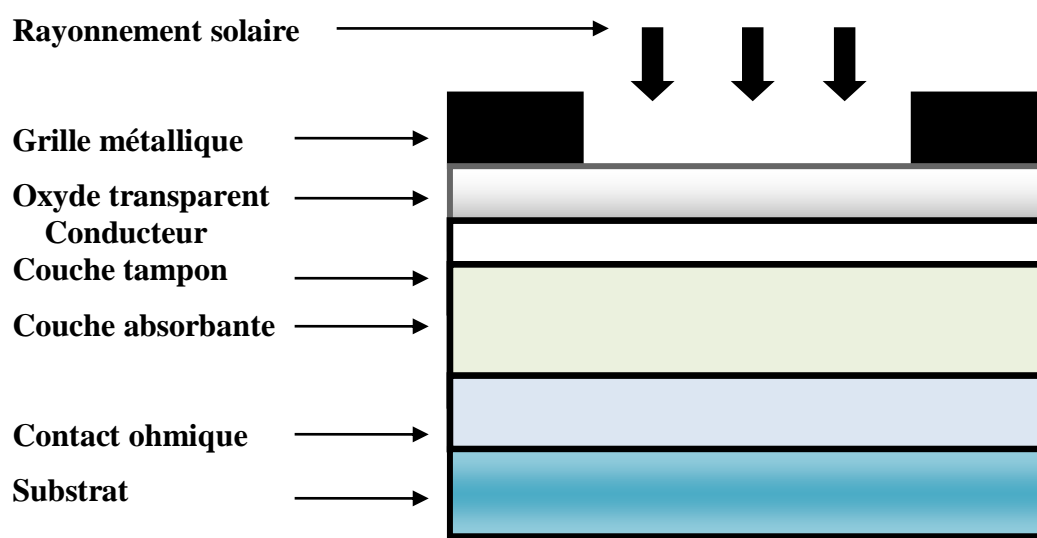
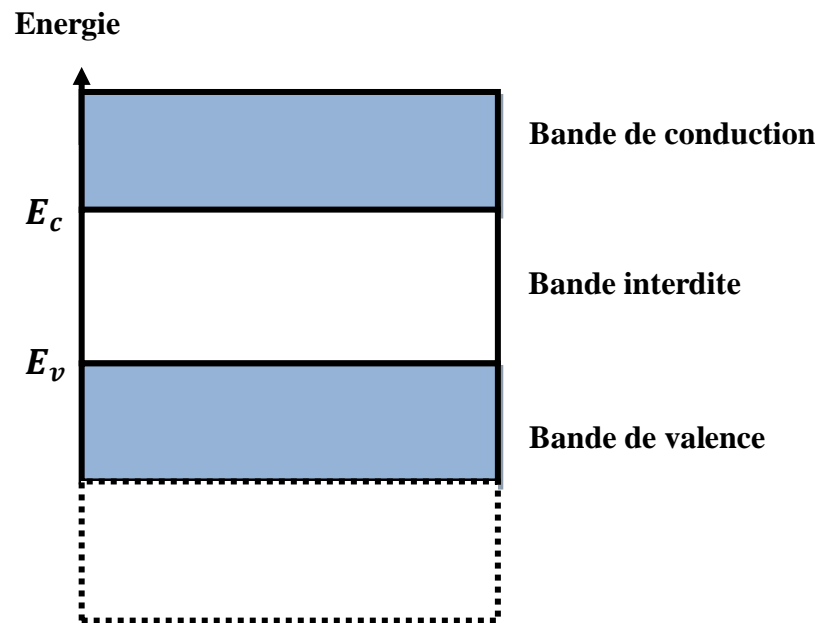


Figure I.3 : La composition d'une cellule solaire à couche mince.

### I.1.4. Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque :

Une cellule photovoltaïque est un dispositif électronique qui converti la lumière en électricité lorsqu'elle est exposée à une lumière appropriée. Le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque repose sur les propriétés des matériaux semi-conducteurs. Ces derniers peuvent absorber des photons dont l'énergie est supérieure à la largeur de la bande interdite, qui correspond à la différence entre l'énergie minimale de la bande de conduction et l'énergie

maximale de la bande de valence, notée  $E_g = E_c - E_v$  [8]. La largeur de la bande interdite ( $E_g$ ) est une caractéristique propre à chaque matériau semi-conducteur, variant généralement de 1 à 1,8 eV pour les applications photovoltaïques. La figure I.4 représente le diagramme énergétique d'un semi-conducteur.

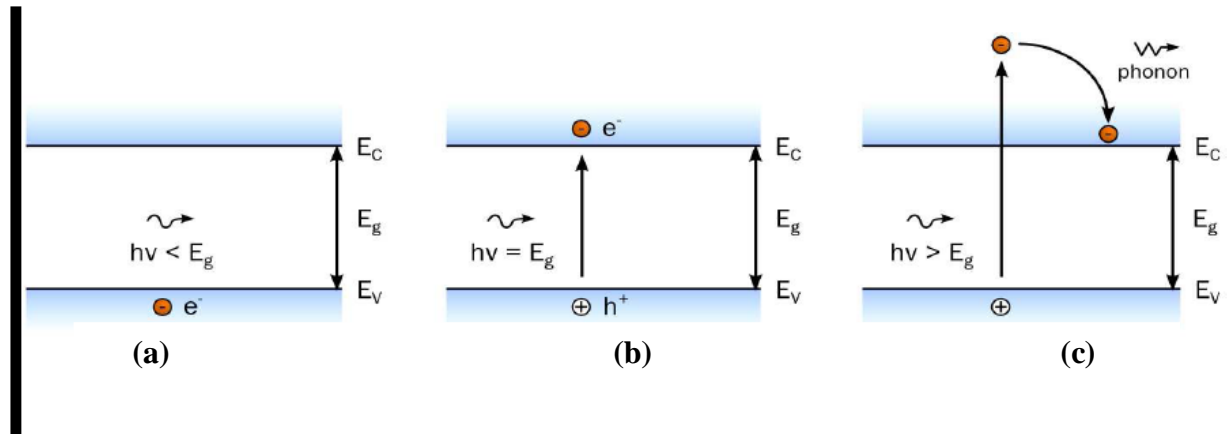


**Figure I.4 :** Diagramme énergétique d'un semi-conducteur.

La résistivité d'un semi-conducteur est comprise entre celle des conducteurs et celle des isolants. On distingue deux types de semi-conducteurs :

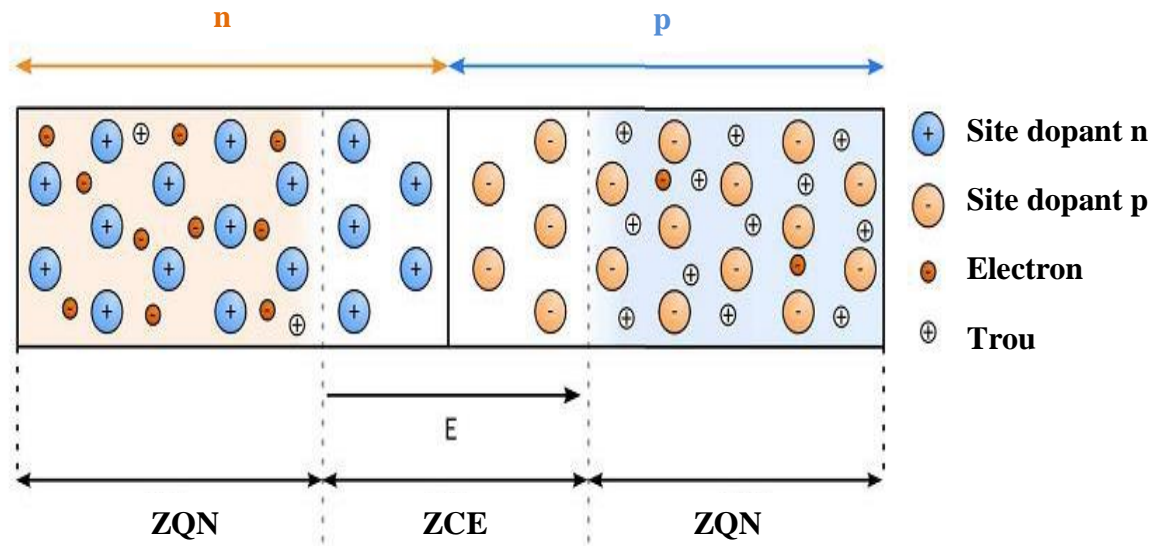
- ✓ Les semi-conducteurs de type « n » sont des matériaux dans lesquels la conduction est assurée par des électrons libérés par des impuretés donneurs.
- ✓ Les semi-conducteurs de type « p » sont des matériaux dans lesquels la conduction est assurée par des trous créés par des impuretés accepteurs.

Lorsque la lumière pénètre dans un semi-conducteur, ses photons transfèrent leur énergie aux électrons de la bande de valence. Si l'énergie absorbée est suffisante, ces électrons peuvent franchir la bande interdite et se déplacer vers la bande de conduction, créant ainsi une paire électron-trou. La figure I.5 représente les différentes interactions entre un photon et un semi-conducteur.



**Figure I.5 :** Les différentes interactions entre un photon et un semi-conducteur :  
**a)**  $E_{\text{photon}} < E_g$ , **b)**  $E_{\text{photon}} = E_g$ , **c)**  $E_{\text{photon}} > E_g$ .

Cependant, un semi-conducteur simple ne suffit pas de générer un courant électrique. Il est donc nécessaire d'utiliser une jonction p-n au lieu d'un semi-conducteur simple pour générer un courant. Lorsque la lumière est absorbée dans une jonction « p-n », l'énergie des photons crée des paires d'électrons-trous. Le champ électrique présent dans la zone de charge d'espace (ZCE) sépare les porteurs de charge, les électrons se déplaçant vers la zone n et les trous vers la zone p. Un schéma d'une jonction p-n est présenté sur la figure I.6.



**Figure I.6 :** Schéma d'une jonction p-n

Les porteurs de charge présents dans la zone de charge d'espace (ZCE) créent un champ électrique local au niveau de la jonction. Ce champ électrique empêche les porteurs de charge restants dans chaque zone de se recombiner. Dès qu'elle est exposée à la lumière, une cellule

photovoltaïque, également appelée photopile, génère un courant électrique continu à ses bornes, sous une tension électrique (voir la figure I.7).

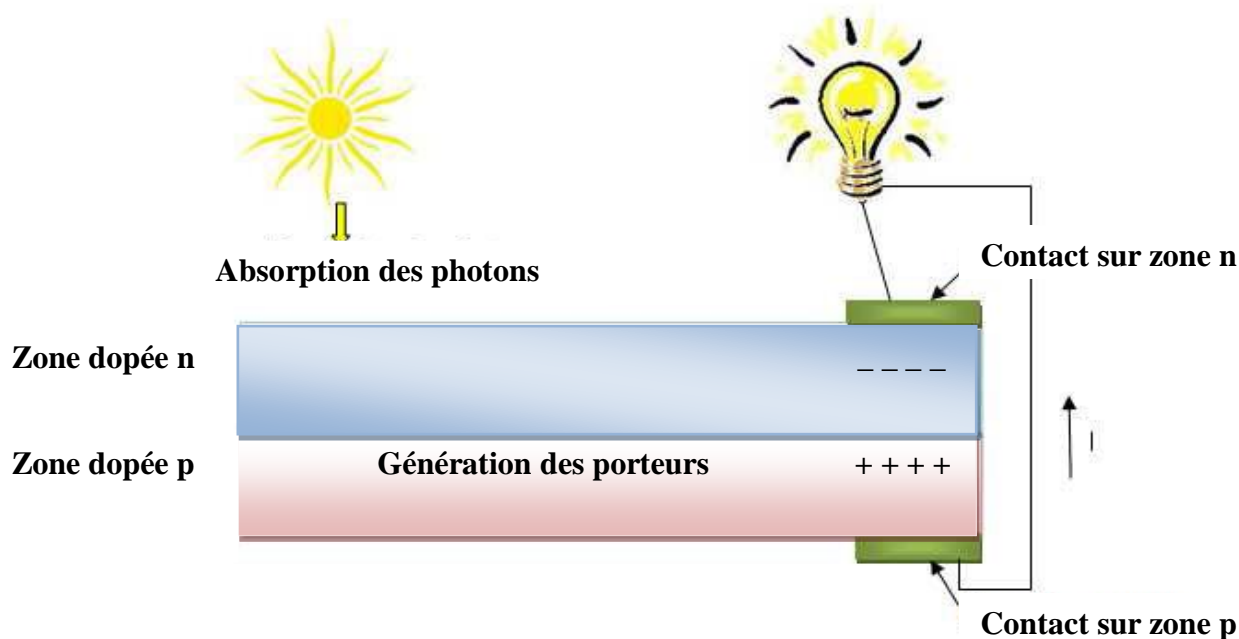


Figure I.7 : Le fonctionnement d'une cellule solaire.

### I.1.5. Générations du photovoltaïque :

#### I.1.5.a. 1<sup>ère</sup> génération (Panneaux en Silicium):

Les panneaux en silicium cristallin sont actuellement les plus répandus, car le silicium est l'un des éléments les plus courants sur terre extrêmement stable et sûr. Ils constituent 87 % du marché des modules photovoltaïques, avec une répartition de 37 % pour le monocristallin, 2 % pour le ruban, et 45 % pour le multicristallin [9]. À présent, nous allons décrire les deux catégories ci-dessous :

##### ✚ Silicium monocristallin :

Le silicium monocristallin est d'une pureté exceptionnelle et possède une bande interdite indirecte de 1,1 eV. Ce semi-conducteur a été le premier utilisé dans les cellules photovoltaïques. Ceci est dû à ses principaux avantages :

- ✓ Un bon rendement (26,7 %) [10].
- ✓ Une longue durée de vie.
- ✓ La conservation des caractéristiques dans le temps.

Ce matériau présente cependant quelques défauts, tels que sa dureté, sa disponibilité parfois limitée, et son coût de fabrication élevé. Ces inconvénients ont poussé à la recherche de

méthodes de cristallisation plus simples et rentables, basées sur le silicium polycristallin (multicristallin).

#### **Silicium polycristallin :**

Ce matériau est principalement fabriqué à partir de sources de matériaux moins purifiées par des procédés de solidification. Lorsque le silicium se solidifie, plusieurs cristaux se forment. Ce type de cellule est également de couleur bleue, mais non uniforme, et on peut observer des motifs créés par les différents cristaux. La technologie du silicium polycristallin est la plus répandue sur le marché photovoltaïque en raison de son rendement (environ 21,9 %) [11] et de son coût de fabrication plus économique par rapport à la filière du silicium monocristallin.

#### **I.1.5.b. 2<sup>ème</sup> génération (filière couches minces):**

L'avantage de cette technologie réside dans l'utilisation d'une faible quantité de matériau par cellule, contrairement aux cellules classiques. De plus, elles sont flexibles et leur utilisation est plus polyvalente par rapport aux cellules de première génération. Il existe quatre principales filières :

#### **Le silicium amorphe :**

Les cellules à base de silicium amorphe n'ont pas de structure cristalline, contrairement au silicium monocristallin ou au silicium polycristallin. Leur coût de fabrication et leur rendement sont légèrement inférieurs par rapport aux autres types mentionnés précédemment (10,2 %) [12]. Elles sont généralement utilisées dans les calculatrices et les montres. L'inconvénient majeur des films minces amorphes de silicium est leur faible rendement en plein ensoleillement, une durée de vie de 10 ans, ainsi que des performances qui se détériorent avec le temps.

#### **Les cellules à base de cadmium:**

Les matériaux semi-conducteurs contenant du cadmium, tels que le tellure de cadmium (CdTe), le sulfure de cadmium (CdS) et le sélénium de cadmium (CdSe), reposent sur la formation d'une jonction p-n. Les cellules au tellure de cadmium présentent un rendement de 21 % [13]. Elles ont de bonnes performances en termes d'absorption d'une grande quantité de lumière, mais la toxicité du cadmium demeure une préoccupation majeure dans leur production.

#### **Les cellules à base d'arséniure de gallium (GaAs):**

Le GaAs est un matériau semi-conducteur à bande interdite directe de type III-V, avec une bande interdite optimale de 1,42 eV et un rendement pouvant atteindre 28,8 % [14]. Ces

propriétés en font un matériau adapté pour les applications spatiales, où les cellules photovoltaïques doivent être légères, compactes et capables de fonctionner dans des environnements extrêmes.

#### ✚ Les cellules chalcopyrites:

Les principaux matériaux de cette filière sont :  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$ . Ce sont certainement parmi les plus efficaces des cellules photovoltaïques à couche mince. Ils peuvent absorber la lumière et convertir l'énergie solaire en courant électrique. Les rendements actuels de ces matériaux sont donnés dans le tableau I.1 ci-dessous.

Matériau	a (nm)	c (nm)	Gap d'énergie (eV)	Rendement Théorique (%)	Rendement Actuel (%)
$\text{CuInSe}_2$	0,577	1,155	1,05	25	13,2 [15]
$\text{Cu (In, Ga) Se}_2$	0,572	1,143	1,20	27,5	18,8 [16]
$\text{CuInS}_2$	0,551	1,106	1,53	28,5	11,4 [17]
$\text{CuGaSe}_2$	0,560	1,099	1,68	26	8,3 [18]

**Tableau I.1 :** Les propriétés des principaux matériaux des cellules chalcopyrite.

#### I.1.5.c. 3<sup>ème</sup> génération:

L'un des principaux inconvénients des cellules CIGSe réside dans l'accessibilité des matériaux. Ces éléments sont rares et coûteux, ce qui entraîne des coûts de fabrication plus élevés. Cela a conduit au développement d'une troisième génération de cellules solaires utilisant des matériaux abondants et peu coûteux. La simplicité du procédé a rendu cette technologie très attrayante. On peut les classer en trois catégories :

#### ✚ Les cellules à colorant de Grätzel:

Les cellules solaires à colorant ont été développées par le chimiste suisse Michael Grätzel en 1991 [19]. Elles fonctionnent en capturant les photons à l'aide de colorants fixés sur des nanoparticules semi-conductrices, sur une électrode, le tout immergé dans un électrolyte et recouvert par une seconde électrode.

### ✚ Les cellules organiques:

Les cellules photovoltaïques organiques (OPV) sont apparues dans les années 1990 dans le but de rendre la production d'électricité plus abordable [20]. Elles se distinguent en deux types : les cellules organiques "moléculaires" et les cellules organiques "en polymères". L'intérêt considérable suscité par ces cellules provient de leurs applications potentielles dans les emballages et d'autres revêtements intelligents.

### ✚ Les cellules pérovskites:

Les pérovskites sont des cellules composées d'un matériau hybride organique-inorganique. Elles ont officiellement fait leur entrée dans le monde du photovoltaïque en 2012 avec un rendement de 12 %. Par la suite, leur rendement a rapidement augmenté pour atteindre 20 % en 2015 [21].

#### I.1.6. Les applications de l'énergie photovoltaïque :

Le photovoltaïque est une technologie aux multiples applications. Au-delà des applications spatiales, qui ont été à l'origine du développement des techniques photovoltaïques, ainsi que des applications en électronique [22], les cellules photovoltaïques peuvent être utilisées dans les domaines suivants :

- ✓ **L'électrification de zones isolées:** Pour l'alimentation de sites non raccordés au réseau électrique, tels que les zones rurales, les balisages maritimes, les relais hertziens, etc., on utilise un système photovoltaïque avec stockage de l'énergie dans une batterie, permettant une distribution à tout moment.
- ✓ **Les centrales électriques photovoltaïques:** Ce sont des installations qui utilisent l'énergie solaire pour produire de l'électricité, alimentant ainsi plusieurs dizaines de milliers de foyers en électricité "verte". Cela permet de fournir de l'électricité à un grand nombre de personnes tout en réduisant les émissions de gaz à effet de serre.
- ✓ **Les installations domestiques de panneaux photovoltaïques :** Un système solaire connecté au réseau est un système qui permet de produire de l'électricité à domicile, que l'on peut consommer directement ou revendre au réseau. Il n'a pas besoin de batteries ni d'armoires de régulation complexes, car le réseau électrique remplit cette fonction. Les panneaux solaires peuvent être installés sur des maisons, des bâtiments publics ou privés, qu'ils soient fixés au toit ou à la façade [23].

### **I.1.7. Les avantages et les inconvénients du photovoltaïque :**

L'énergie solaire photovoltaïque offre de nombreux bénéfices, tels que :

- Il s'agit avant tout d'une source d'énergie durable.
- Respect de l'environnement et réduction de la pollution.
- Coût d'entretien faible.
- Grande fiabilité.
- Souplesse de production élevée.
- Idéale pour les sites isolés.
- Disponible partout, elle est également accessible à tous.
- Plusieurs usages possibles.
- Absence de nuisance sonore

Malgré tous ces avantages, l'énergie photovoltaïque présente quelques inconvénients, notamment :

- L'installation de panneaux solaires est coûteuse, ce qui la rend inaccessible pour de nombreuses personnes.
- Une efficacité énergétique moindre.
- Une installation plutôt lourde.
- Stockage de l'énergie difficile.
- Une performance variable dans les régions avec un ensoleillement limité, comme dans les pays du Nord ou les climats peu ensoleillés.

### **I.1.8. L'impact écologique du photovoltaïque:**

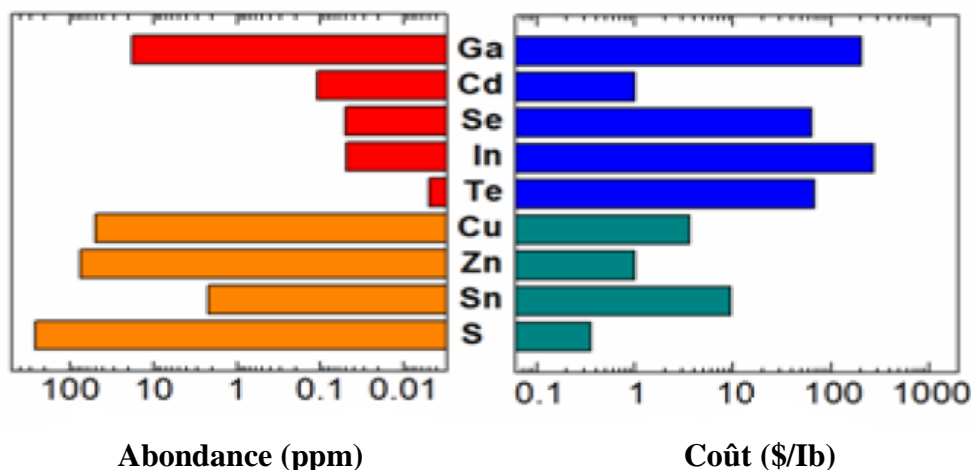
Contrairement à l'idée générale, la production d'électricité photovoltaïque ne génère pas d'émissions de gaz à effet de serre, ce qui est bénéfique pour l'environnement. Elle ne nécessite pas de grandes quantités de ressources minérales et peut être facilement intégrée dans l'environnement, en particulier dans les zones urbaines, à proximité des principaux centres de consommation. Cela fait de l'énergie solaire photovoltaïque l'une des sources d'électricité les plus prometteuses et les plus adaptées à long terme, que ce soit dans les pays riches ou pauvres [24].

Cependant, pour considérer l'électricité photovoltaïque comme durable et respectueuse de l'environnement, il est important de prendre en compte l'impact environnemental de sa production, de sa fin de vie et de son recyclage, qui requièrent une certaine quantité d'énergie qui doit d'abord être compensée. Deux indicateurs sont intéressants à retenir pour évaluer l'empreinte écologique d'un système photovoltaïque :

- ✓ Le temps de retour énergétique (TRE) est la période requise pour qu'un système photovoltaïque génère autant d'énergie que celle utilisée pour sa fabrication et son installation.
- ✓ L'efficacité énergétique d'un système photovoltaïque sur sa durée de vie.

### **I.1.9. Recherche actuelle : est-il possible de réduire les coûts de production d'énergie tout en réduisant son impact environnemental ?**

Les cellules solaires en silicium présentent des inconvénients tels que leur poids, leur coût élevé et leur rigidité, ce qui pousse les chercheurs à explorer d'autres solutions pour la conversion de l'énergie solaire. Ces limitations ont conduit au développement de cellules à couches minces, caractérisées par une zone d'absorption très mince, mesurant seulement quelques micromètres d'épaisseur. Les cellules solaires à couches minces, également connues sous le nom de cellules photovoltaïques à couches minces, suscitent un vif intérêt en raison de leur capacité à absorber efficacement la lumière. Elles représentent la deuxième génération de cellules solaires après le silicium. Les matériaux à couches minces les plus couramment utilisés aujourd'hui sont le CIGS et le CdTe, qui ont une épaisseur d'environ 2 microns. Malgré leur potentiel, les cellules solaires à couches minces sont confrontées à des défis tels que la rareté et le coût élevé de l'indium et du tellure, ainsi que la toxicité du cadmium. La figure I.8 illustre la disponibilité et les prix des différents éléments utilisés pour fabriquer les matériaux semi-conducteurs absorbants des cellules PV CIGS, CdTe et CZTS [25]. De plus, le secteur des cellules PV à base de CZTS a récemment connu une croissance significative [26]. En raison de l'intérêt croissant pour le développement de cellules solaires à faible coût et respectueuses de l'environnement, notre recherche se concentrera sur les propriétés fondamentales des matériaux absorbants (CTSe, CFTSe) ainsi que sur les principales techniques de production utilisées pour leur fabrication.



**Figure I.8 :** Le coût et l'abondance des éléments utilisés dans les absorbeurs de lumière CdTe, CuInSe<sub>2</sub> et Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> pour les cellules solaires à couches minces.

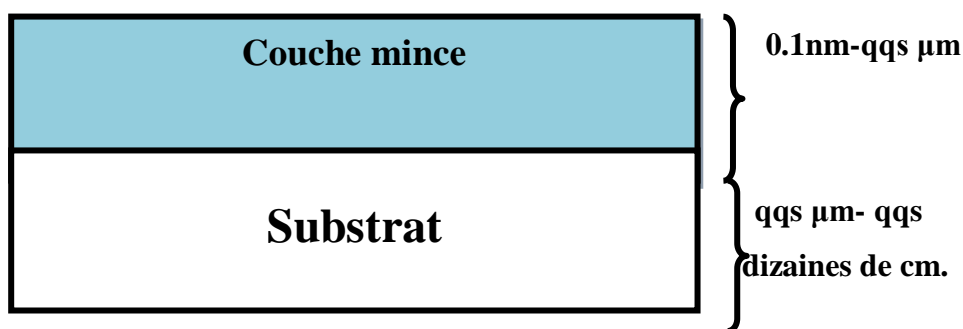
## I.2. Généralités sur les couches minces

### I.2.1. Définition d'une couche mince :

Un film mince est une couche de faible épaisseur, généralement comprise entre quelques nanomètres et quelques micromètres (voir la figure I.9). Elle peut être à l'état liquide ou solide et est toujours attachée à un substrat (isolant amorphe, tel que le verre, ou un support cristallin, comme le silicium) sur lequel elle est construite. Généralement, on classe les couches minces en deux catégories:

- Couche épaisse (épaisseur du film > 1 μm).
- Couche mince (épaisseur du film < 1 μm).

Les couches minces sont généralement utilisées pour améliorer les propriétés de surface des solides, telles que la transmission, la réflexion, l'absorption, la dureté, etc., tout en préservant les propriétés de masse du substrat de l'échantillon.



**Figure I.9 :** Couche mince.

### I.2.2. Application des technologies des couches minces:

Les couches minces sont utilisées dans de nombreux domaines. Les principales applications sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Domaines	Exemples
<b>Optique</b>	Filtres de lumière, Sources laser, Revêtements (de réflexion, absorbants, anti-réfléchissants).
<b>Électronique</b>	Diodes électroluminescentes à semi-conducteurs (OLED), Liaisons électriques, Limiteurs de courant, Capteurs de pression, Isolants électriques, Matériaux à supraconductivité.
<b>Mécanique</b>	Revêtements anti-usure, Les barrières de migration, Les outils de frappe et de percussion spéciaux.
<b>Magnétisme</b>	Traitement de l'information, Disque magnétique, Mémoire à accès aléatoire, Systèmes de sécurité, Détecteurs.
<b>Chimie</b>	Revêtements de (protection contre la corrosion, catalyseurs).
<b>Médecine</b>	Prothèses cardiaques, Implants d'organes, Protection des dispositifs médicaux, Capteurs cérébraux.
<b>Optoélectronique</b>	Détecteurs, composants et cellules photovoltaïques.

**Tableau I.2 :** Domaines d'applications des couches minces.

### I.2.3. Méthodes d'élaboration de dépôt des couches minces :

Récemment, les matériaux à base de cuivre ont suscité l'intérêt des chercheurs en raison de leur rendement élevé dans les applications photovoltaïques. Afin d'obtenir des couches de meilleure qualité sur de grandes surfaces, on distingue deux grandes catégories de procédés de dépôt de couches minces. Ils sont illustrés dans la figure I.10 ci-dessous. Par la suite, nous allons fournir une brève description des techniques de fabrication les plus couramment utilisées pour le dépôt de couches minces.

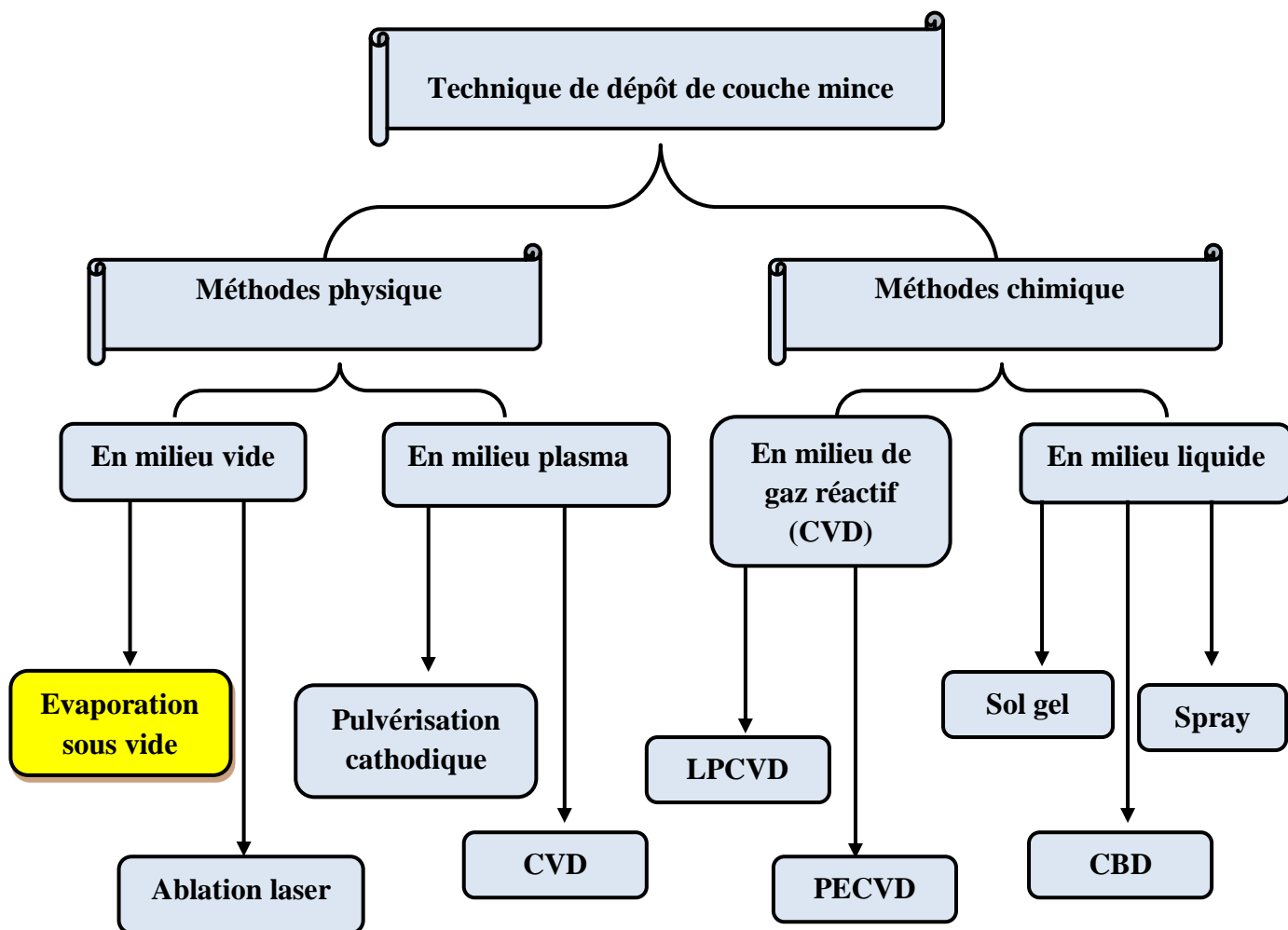


Figure I.10 : Différentes techniques de dépôts de couches minces.

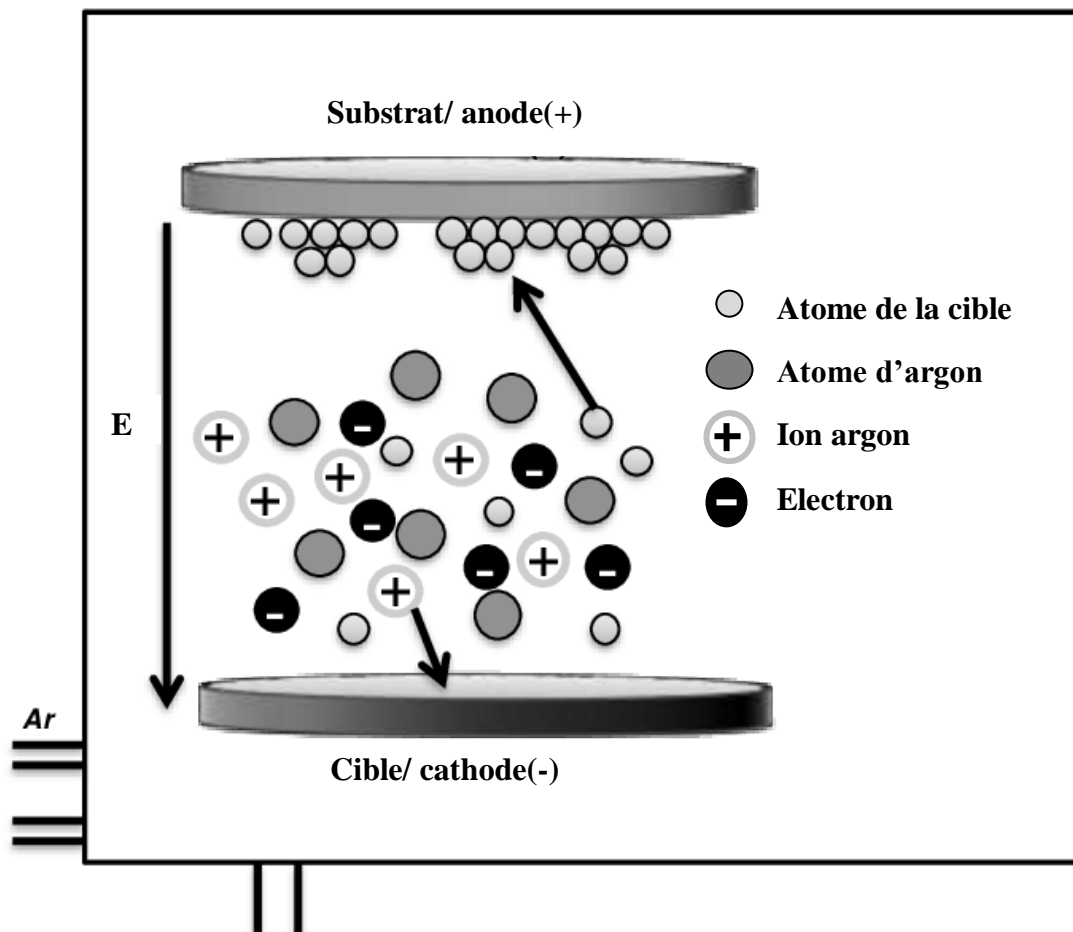
### I.2.3. a. Méthodes physiques :

Les techniques physiques consistent à déposer des couches minces en condensant des atomes à partir de la phase vapeur. Les éléments constituant la couche mince sont transformés de l'état solide à la phase vapeur dans l'enceinte de dépôt. Parmi ces techniques, on trouve notamment le dépôt par pulvérisation cathodique et l'évaporation thermique.

#### ✚ La pulvérisation cathodique (Sputtering) :

C'est un processus de dépôt de couches minces dans laquelle la surface de la cible, qui représente le matériau à déposer (cathode), est soumise à un bombardement d'ions non réactifs (argon) [27]. L'argon est introduit sous pression réduite dans l'enceinte de dépôt. Une rupture diélectrique se produit dans l'enceinte après application d'une tension entre deux électrodes planes: la cathode, sur laquelle est montée la cible de pulvérisation composée du matériau à déposer est polarisée négativement par rapport aux autres éléments de l'enceinte, qui eux sont

à la masse. Une décharge électrique est amorcée sous faible pression (0,02-0,2 Torr) entre la cathode et les substrats qui sont chauffés à haute température pour former la couche. Cette technique permet de déposer quasiment tous les matériaux (semi-conducteurs et isolants), d'obtenir des dépôts avec une bonne fidélité à la composition de la cible et une bonne couverture des surfaces (voir la figure I.11).



**Figure I.11** : Illustration schématique du procédé de pulvérisation cathodique [28].

#### ✚ La Co-évaporation:

La Co-évaporation est la méthode la plus couramment utilisée pour la préparation de films minces [29]. Elle peut atteindre un rendement supérieur à 19,4 %. Elle consiste essentiellement à évaporer les constituants du composé dans des creusets séparés en les chauffant par effet Joule [30]. Le dépôt est réalisé dans une enceinte qui comporte trois ou quatre sources d'évaporation. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de contrôler les vitesses de dépôt de chaque élément, et donc leur composition.

### ✚ L'évaporation thermique:

Cette méthode repose sur le principe de mettre un matériau en phase vapeur par effet Joule [31], à sa température de sublimation. Elle peut être réalisée dans une enceinte sous vide avec une pression comprise entre  $[10^{-6}$  et  $10^{-4}$  Torr]. Les masses des matériaux sont déposées dans des creusets ayant une température de fusion suffisamment élevée par rapport à la température d'évaporation des matériaux. Les creusets sont chauffés par effet Joule. Ensuite, les atomes du matériau sont libérés et se déplacent en ligne droite jusqu'à ce qu'ils atteignent les substrats (voir la figure I.12). L'intérêt de cette méthode réside dans sa vitesse de dépôt contrôlable, la haute pureté des matériaux et son adaptabilité aux applications électriques et optiques

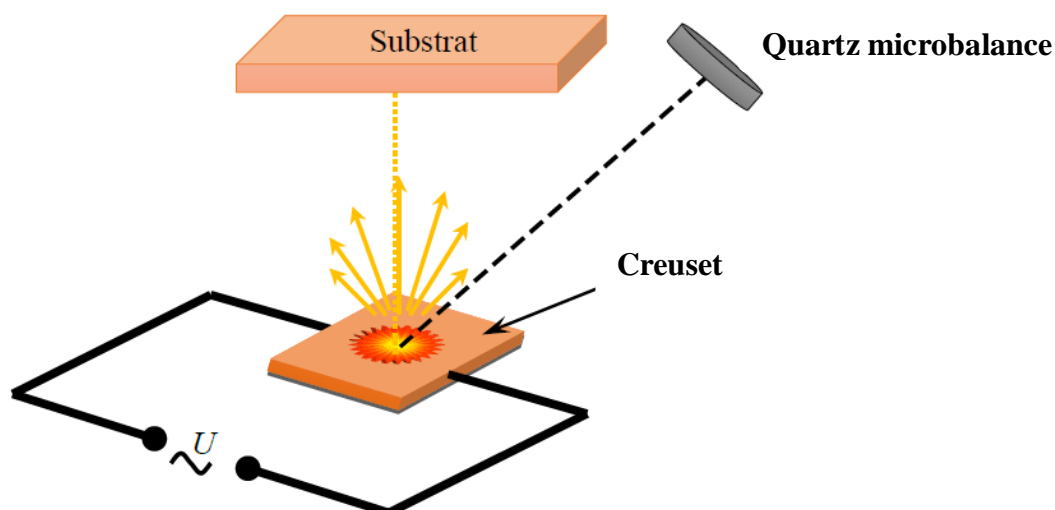


Figure I.12 : Le principe de l'évaporation thermique.

### I.3.3. b. Méthodes chimiques :

Les techniques chimiques sont plus largement utilisées dans l'industrie car elles permettent d'obtenir des couches de meilleure qualité et un dépôt plus rapide, notamment grâce à des méthodes telles que la CVD (dépôt chimique en phase vapeur) et la pulvérisation pyrolytique chimique.

### ✚ L'électrodéposition :

L'objectif de l'électrodéposition est de recouvrir un métal d'une couche métallique pour lui conférer les propriétés souhaitées. Cette technique consiste à élaborer le matériau à partir de bains électrolytiques contenant les éléments du composé sous forme d'ions [32]. Les dépôts

sont réalisés sur une base en verre recouverte d'une couche de molybdène qui agit comme une électrode. Au début de l'électrolyse, les cations se déposent sur la surface cathodique, puis le germe croît grâce à la combinaison des réactions partielles, et enfin, le cristal se développe selon des orientations privilégiées.

#### **Spray pyrolyses (SP) :**

La pulvérisation pyrolytique est une méthode de dépôt très facile à utiliser, polyvalente et économique, employée pour préparer une variété de produits, notamment des couches minces et épaisses, des revêtements en céramique et des poudres. Elle a été développée pour la première fois par Chamberlin et Skarman en 1966 pour la fabrication de couches minces de CdS destinées à des applications de cellules solaires. La pulvérisation pyrolytique est utilisée depuis longtemps dans l'industrie du verre [33] et dans la production de cellules solaires [34]. Son principe repose sur l'atomisation d'une solution de sel métallique (sel précurseur dissous dans un liquide - par exemple, un mélange de solution aqueuse de chlorures métalliques et de thiourée) sur un substrat maintenu à haute température.

#### **Sol- gel :**

La technique de fabrication sol-gel permet la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux à partir de précurseurs moléculaires dissous dans un solvant aqueux. Elle permet de réaliser des couches minces constituées de superpositions de nanoparticules d'oxydes métalliques. Son principe repose sur la transformation d'une solution à base de précurseurs en phase liquide en un solide par des réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante (voir la figure I.13). Le processus sol-gel se divise en trois étapes :

- Préparation de la solution de synthèse.
- Préparation des couches minces par trempage ou par centrifugation.
- Traitement à haute température.

Cette technique peut être employée dans divers domaines, notamment pour l'encapsulation et la fabrication de matériaux hyper-poreux, mais son utilisation principale réside dans la production de dépôts en couches minces.

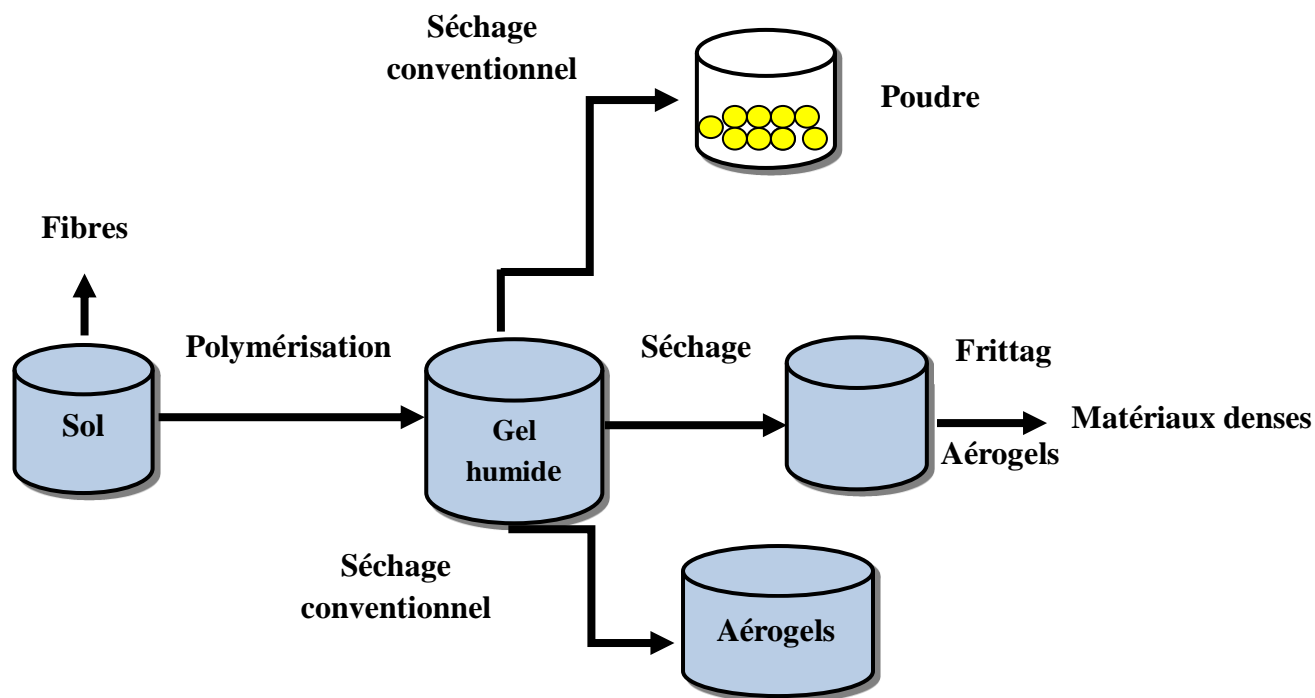


Figure I.13 : Le principe du processus sol-gel [35].

### I.3. Etude bibliographique sur les semi-conducteurs $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ et $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ :

Les cellules solaires à couche mince de Cu (In, Ga)  $\text{Se}_2$  (CIGS) figurent parmi les nombreuses technologies prometteuses suscitant un vif intérêt en raison de leur rendement de conversion de puissance élevé et de leur bonne stabilité. Cependant, la présence d'indium et de gallium, des éléments rares et coûteux, a rendu la production à grande échelle de ce matériau difficile et peu rentable. Des études théoriques ont révélé que la présence d'atomes de cuivre coordonnés tétraédriquement est une caractéristique critique pour obtenir de bonnes propriétés photovoltaïques dans les absorbeurs de chalcogénures. Par conséquent, ces dernières années, une classe de semi-conducteurs de chalcogénures ternaires et multinaires a attiré beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés physiques prometteuses et de leur potentiel de développement technologique [36-37]. En particulier, les absorbeurs à base de sélénium (Se) ont suscité un intérêt particulier en raison de leur abondance, de leur faible coût et de leurs propriétés optoélectroniques attrayantes, notamment le CTSe, le CFTSe, le CZTSe, etc.... [38]. Le CTSe, en particulier, est un semi-conducteur de type « p » faisant partie de la famille ternaire  $\text{I}_2\text{-IV-VI}_3$ . Ces composés ternaires ont fait l'objet de nombreuses études, principalement en raison de leurs applications potentielles, telles que les électrodes de batterie au lithium [39], les cellules solaires photovoltaïques [40], les guides d'ondes en couche mince et les diodes électroluminescentes [41], du fait de leur composition en matériaux extrêmement peu toxiques

et de leur abondance dans la croûte terrestre. Diverses technologies ont été mises en œuvre pour la production de CTSe, comme indiqué dans les références [42-43]. Cela est dû à leur coefficient d'absorption élevé [ $10^4$ - $10^5$   $\text{cm}^{-1}$ ], à la bande interdite directe de [1,0 à 1,7 eV] et à la concentration élevée de trous [ $10^{18}$ - $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$ ] [44].

En conséquence, les semi-conducteurs quaternaires de type « p » appartenant de la famille I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub> tels que Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) et Cu<sub>2</sub>FeSnSe<sub>4</sub> (CFTSe) ont récemment attiré l'attention en raison de leur bande interdite optimale de [1,0 à 1,5 eV], de leur coefficient d'absorption  $\sim 10^4$   $\text{cm}^{-1}$  [45], de leur coût attractif et de leur impact environnemental réduit. De plus, le rendement de conversion des cellules solaires à base de CZTS a été rapporté comme approchant 12,6 % [46]. Ce résultat confirme la pertinence de ces composés pour les dispositifs photovoltaïques à coût efficient, et stimule les efforts de recherche ultérieurs vers le développement de ces technologies.

Pour ces raisons, notre travail s'est concentré sur l'étude des semi-conducteurs ternaires CTSe et quaternaires CFTSe. Dans le tableau I.3, nous présentons certaines valeurs des paramètres physiques et chimiques des éléments Cu, Fe, Sn et Se, qui sont utilisées dans la synthèse de ces deux matériaux.

Paramètres	Cu	Sn	Se	Fe
Masse atomique (g/mole)	63.546	118.71	78,96	55,845
Configuration électronique	[Ar]3d <sup>10</sup> 4S <sup>1</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5S <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4S <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	[Ar]3d <sup>6</sup> 4S <sup>2</sup>
Température de fusion (°C)	1083.4	231.93	220,8	1538

**Tableau I.3:** Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments Cu, Fe, Sn et Se.

### I.3.1. Le semi-conducteur Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> :

#### I.3.1.1. Structures cristallines rencontrées :

Le tableau I.4 ci-dessous présente les différentes phases dans le ternaire Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>. Leur structure cristalline, leurs paramètres de maille et le nombre de motifs par maille y sont précisés, ainsi que leur référence dans la base de données PDF (Powder Data File).

Composé	Symétrie	Paramètres de maille a, b, c/α, β, γ	Z	Référence PDF
Cu	Cubique	a=b=c=3,1472Å α=β=γ=90,0000°	4	00-042-0836
Cu <sub>2</sub> Se	Cubique	a=b=c=5,7600Å α=β=γ=90,0000°	4	03-065-2882
CuSe	Hexagonale	a=b=3,9480/ c=17,2850 α=β=90°/ γ=120,0000°	6	03-065-3562
CuSe <sub>2</sub>	Cubique	a=b=c=6,116Å α=β=γ=90,0000°	4	00-026-1115
Cu <sub>7</sub> Se <sub>4</sub>	Hexagonale	a=b=4,272Å/ c=5,272 α=β=90°/ γ=120,0000°		

**Tableau I.4:** Liste des composés rencontrés dans le ternaire Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>.

### I.3.1.2. La Structure Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>:

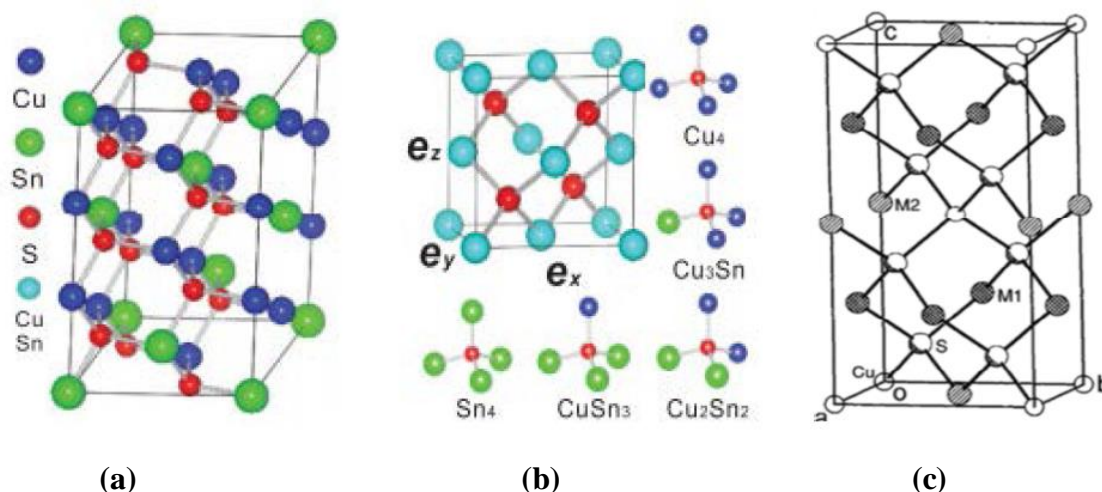
Le Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> est un semi-conducteur de type «p» présentant diverses structures, notamment cubique, tétragonale et monoclinique. Plusieurs groupes d'espace ont été proposés pour ces structures (voir le tableau I.5 [47]), mais la structure à l'état fondamental reste encore inconnue. Malgré une longue histoire d'études expérimentales du composé ternaire CTSe, ses propriétés telles que la structure cristalline, les paramètres cristallins et la valeur de la bande interdite font toujours l'objet de débats, en fonction de la méthode de fabrication utilisée. Par exemple, l'électrodéposition donne une valeur de  $E_g = 0,92$  eV [48], l'évaporation thermique une valeur de  $E_g = 1,63$  eV [49], la méthode de tournette ou "spin coating" une valeur de  $E_g = 1,25$  eV [50], la méthode sol-gel une valeur de  $E_g = 0,97$  eV [51], et la Co-évaporation une valeur de  $E_g = 0,68$  eV [52].

Les résultats de ces études laissent à penser que la structure et les propriétés du Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> sont fortement dépendantes de la méthode d'élaboration utilisée. Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour comprendre les mécanismes de croissance et de dopage qui conduisent à ces différentes structures et propriétés.

Propriétés	valeurs
Structure	Cubique, Monoclinique, Orthorhombique.....etc.
Groupes d'espace	Cc, $F\bar{4}3m$ , $I\bar{4}2d$ , ....etc.
Paramètres cristallins	<p><b>Cubique :</b> <math>a = 5.696\text{Å}</math></p> <p><b>Monoclinique:</b>  <math>a = 5.59\text{Å}</math>, <math>b = 12.16\text{Å}</math>, <math>c = 6.61\text{Å}</math>, <math>\beta = 108.56^\circ</math>.  <math>a = 6.9670\text{Å}</math>, <math>b = 12.0493\text{Å}</math>, <math>c = 6.9453\text{Å}</math>, <math>\beta = 109.19^\circ</math>.</p> <p><b>Orthorhombique :</b>  <math>a = 4.028\text{Å}</math>, <math>b = 5.696\text{Å}</math>, <math>c = 12.084\text{Å}</math>,</p>
L'énergie de gap	0.4 – 2.1 eV

**Tableau I.5 :** Les Propriétés du ternaire  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$

Ainsi, dans la structure cubique du  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , Cu et Sn occupent les mêmes positions atomiques avec des taux d'occupation de 0,67 et 0,33 respectivement. En revanche, dans la structure tétragonale, Cu et Sn occupent uniquement le site 4b Wyckoff (0, 0, 1/2) avec des taux d'occupation de 0,33 et 0,67 respectivement, tandis que Cu occupe complètement le site 4a (0, 0, 0). Cependant, dans la structure monoclinique, Cu et Sn sont ordonnés sur les positions des cations et n'occupent pas les mêmes positions atomiques (voir la figure I.14).

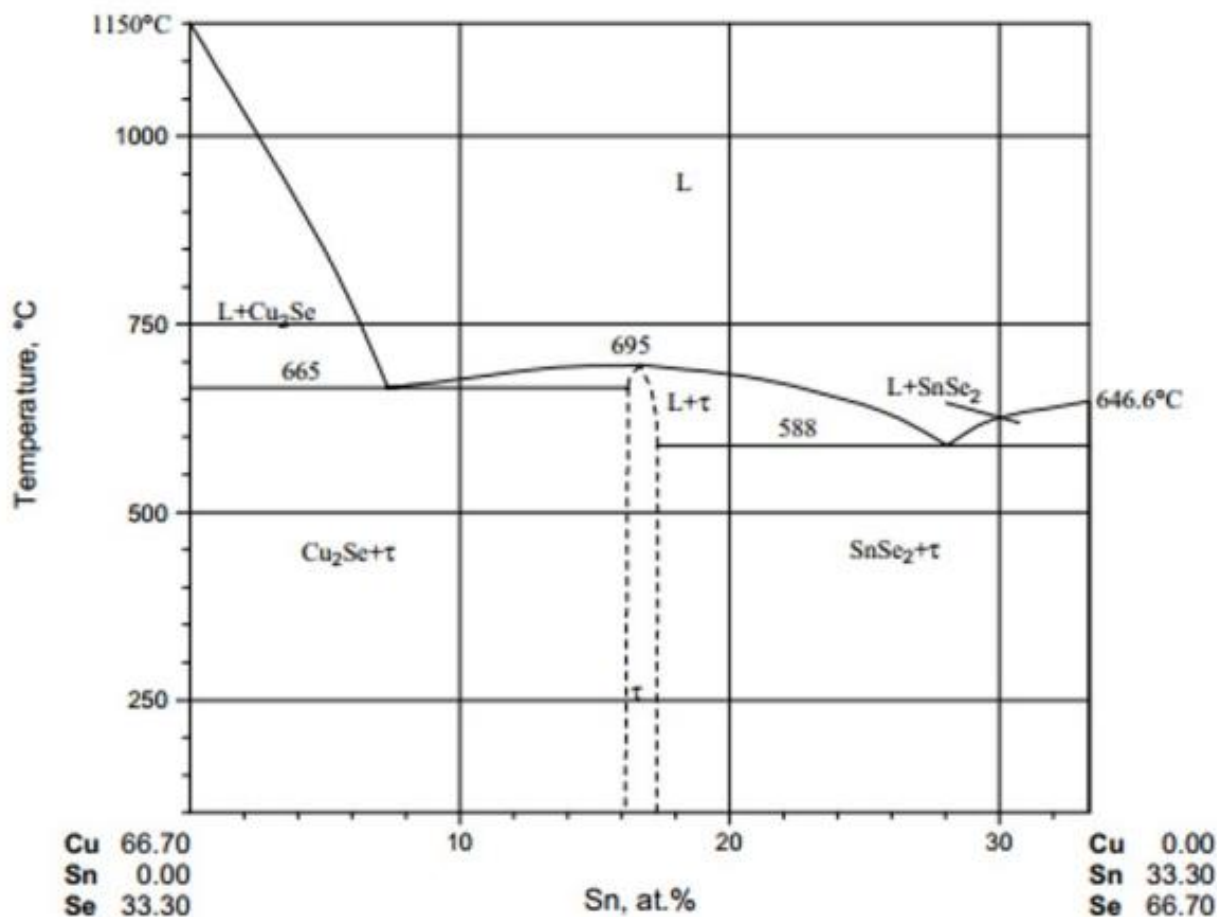


**Figure I.14 :** La structure cristalline de composés  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  : (a) : Monoclinique avec symétrie Cc, (b) : Cubique avec symétrie  $F\bar{4}3m$ , (c) structure cellulaire unitaire et coordination atomique de la CTSe tétragonale.

## I.3.1.3. Les diagrammes de phase:

✚ Diagramme de phase de  $\text{Cu}_2\text{S-SnSe}$  :

Le système ternaire (Cu-Sn-Se) a fait l'objet de moins d'études que le système ternaire (Cu-Sn-S). Les quelques composés Cu-Sn-Se signalés avec des ratios stœchiométriques différents de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  ne peuvent pas être ignorés, mais il existe peu de preuves substantielles de leur existence réelle [53].  $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{Se}_5$  a été observé une seule fois dans la littérature.  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  représente très probablement la limite de solubilité du Cu dans  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , tandis que  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_4$  est une autre extension de la solution solide vers des compositions riches en sélénium. En revanche,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  est observé comme une phase majeure du système Cu-Sn-Se, avec un point de fusion congruent à  $695^\circ\text{C}$ . La ligne de liaison  $\text{Cu}_2\text{S-SnSe}$  [53] est illustrée dans la Figure I.15, montrant une petite plage de solubilité solide ( $\tau$ ) pour le Sn dans  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .

Figure I.15 : Diagramme de phase de  $\text{Cu}_2\text{S-SnSe}$ .

### ✚ Diagramme de phase de Cu-Se :

Le diagramme de phase du binaire Cu-Se est illustré sur (la figure I.16) [54]. Les séléniures de cuivre sont des semi-conducteurs de type p avec des concentrations de porteurs aussi élevées que dans les sulfures de cuivre atteignant environ  $10^{20-22} \text{ cm}^{-3}$  [55]. Des bandes interdites directes sont observées dans la plage de [2,0 et 2,3 eV] tandis que des indirectes se situent entre 1,25 et 1,5 eV [56]. Du côté riche en cuivre du diagramme de phase, la phase  $\alpha$  - $\text{Cu}_2\text{Se}$  se révèle stable entre la température ambiante et  $123^\circ\text{C}$  adoptant une structure cristalline monoclinique. A des températures supérieures à  $123^\circ\text{C}$ , elle devient cubique et est désignée sous le nom de  $\beta$  - $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Cette phase se prolonge du côté contenant du Se sous forme de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  avec différentes valeurs de x : le  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  tétragonale est stable jusqu'à  $112^\circ\text{C}$ , le  $\text{CuSe}$  hexagonal est stable jusqu'à  $51^\circ\text{C}$ , le  $\beta$  - $\text{CuSe}$  orthorhombique est stable entre  $51^\circ\text{C}$  et  $120^\circ\text{C}$ , le  $\gamma$  - $\text{CuSe}$  hexagonal est stable entre  $120^\circ\text{C}$  et  $377^\circ\text{C}$  et enfin le  $\text{CuSe}_2$  orthorhombique est stable jusqu'à  $332^\circ\text{C}$ . Comme observé lors de la croissance de  $\text{CuInSe}_2$  [57] et plus récemment avec  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  [58],  $\text{CuSe}_2$  fond de manière incongrue à  $332^\circ\text{C}$  produisant du  $\text{CuSe}$  et un liquide riche en Se, avant que  $\text{CuSe}$  ne se transforme en  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  à  $377^\circ\text{C}$ .

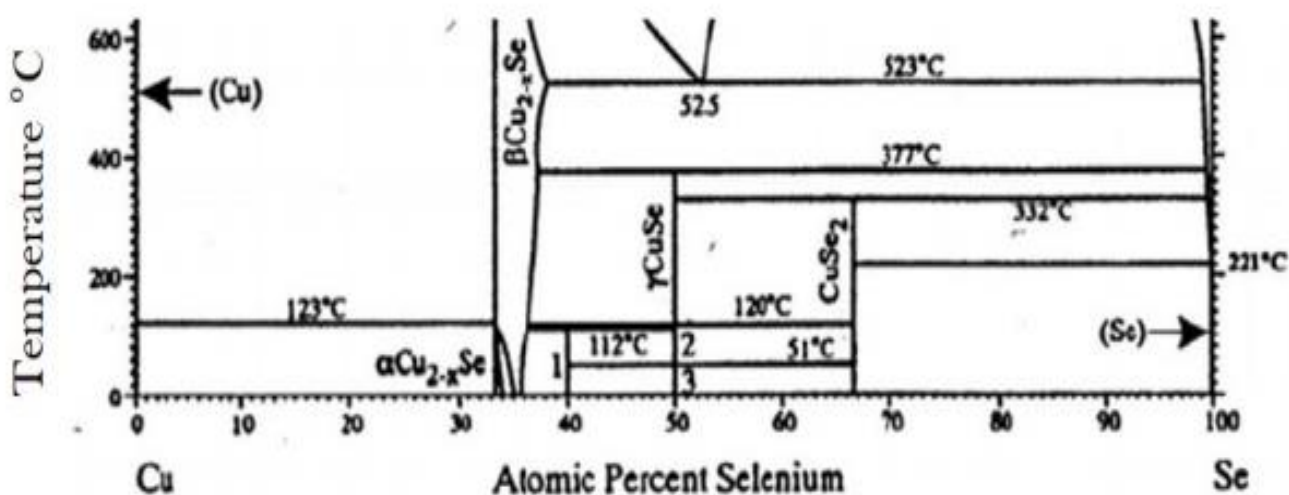
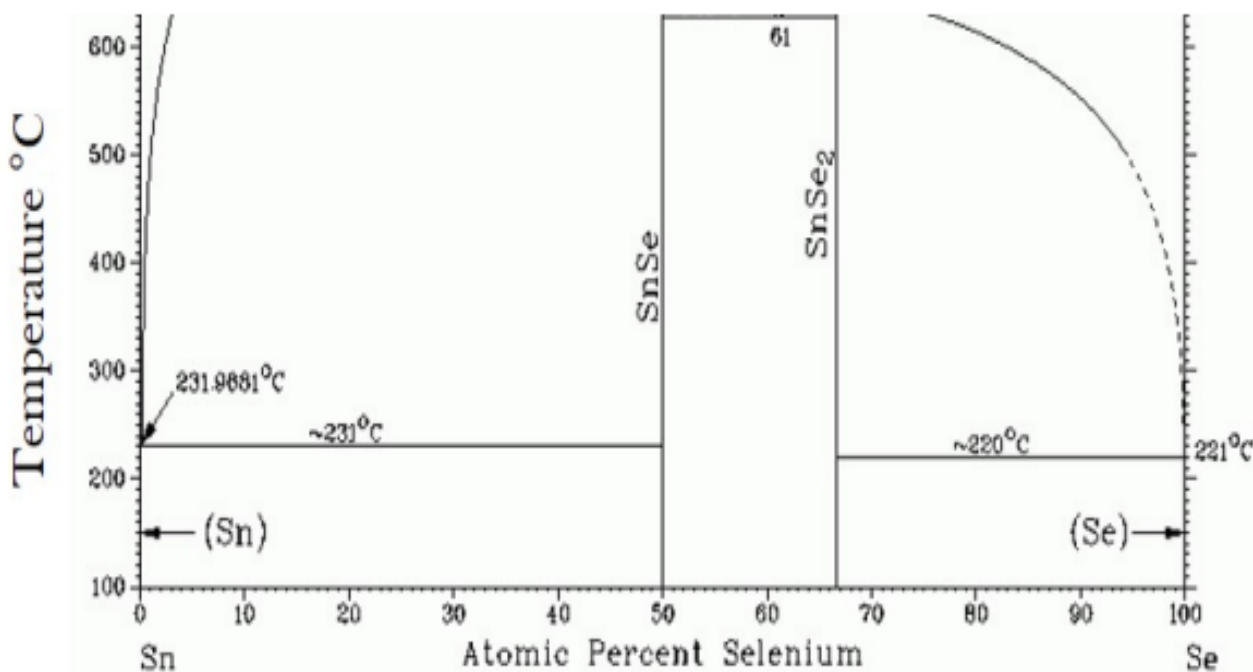


Figure I.16 : Diagramme de phase de Cu-Se entre 0 et  $600^\circ\text{C}$ .

### ✚ Diagramme de phase de Sn-Se :

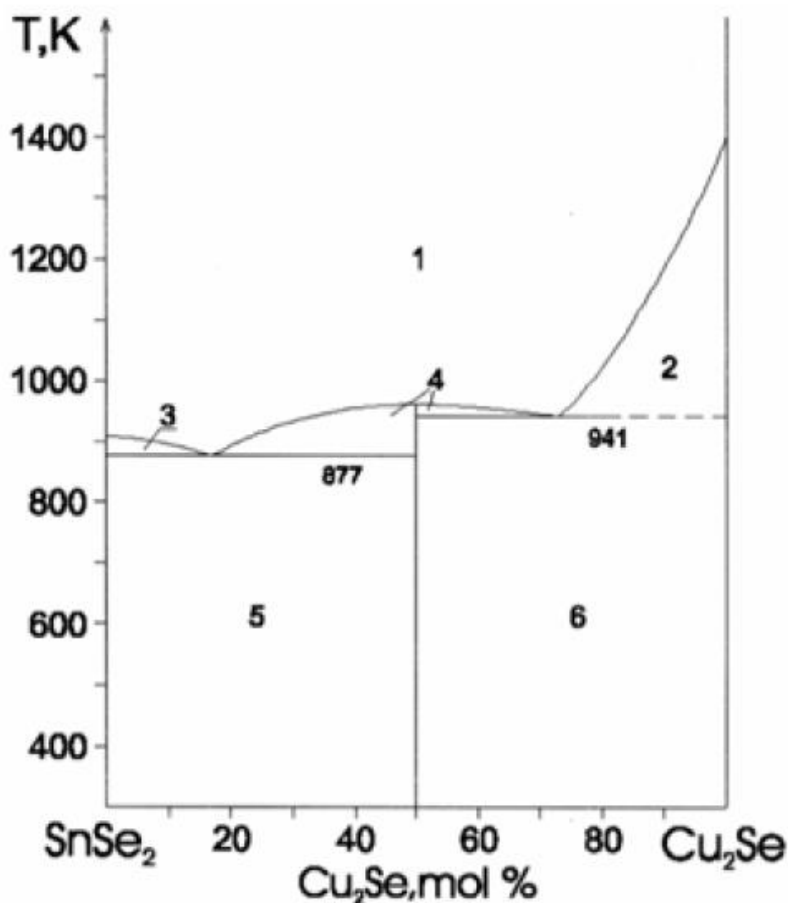
Le diagramme d'équilibre du système Sn-Se est illustré dans la Figure I.17 [59]. Ce diagramme met en évidence la transformation entre deux phases différentes à mesure que la quantité de sélénium augmente : le  $\text{SnSe}$  orthorhombique et le  $\text{SnSe}_2$  hexagonal.



**Figure I.17 :** Diagramme de phase de Sn-Se entre 100 et 600°C.

#### 🚩 Diagramme de phase de Cu<sub>2</sub>Se-SnSe<sub>2</sub>:

La figure I.18 montre graphiquement le diagramme de phase de la section Cu<sub>2</sub>Se-SnSe<sub>2</sub> qui a été précédemment étudié [60-61]. Dans le système Cu-Sn-Se, la majeure partie des recherches a été consacrée au semi-conducteur ternaire Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>. Ce dernier ternaire a un point de fusion congruente à 963 K [62] ou à 968 K [60-61] et forme des eutectiques avec des composés binaires. Les coordonnées des deux eutectiques sont les suivantes: 17 mol% de Cu<sub>2</sub>Se, 877 K et 73 mol% de Cu<sub>2</sub>Se, 943 K [62] ou 16 mol% de Cu<sub>2</sub>Se, 853 K et 78 mol% de Cu<sub>2</sub>Se, 983 K [61], ainsi que 20 mol% de Cu<sub>2</sub>Se et 76 mol% Cu<sub>2</sub>Se [60]. Zotova et Karagodin [60] ont déterminé une solubilité seulement de 3 % mole pour SnSe<sub>2</sub> et de 10 % en mole pour Cu<sub>2</sub>Se. Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> présente une région homogène très étroite et cristallise dans une structure cubique à des températures eutectiques.



**Figure I.18 :** Diagramme de phase de  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}_2$ . : (1) L, (2)  $\text{L}+\text{Cu}_2\text{Se}$ , (3)  $\text{L}+\text{SnSe}_2$ , (4)  $\text{L}+\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , (5)  $\text{SnSe}_2+\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , (6)  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3+\text{Cu}_2\text{Sn}$ .

### I.3.2. Le semi-conducteur $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$

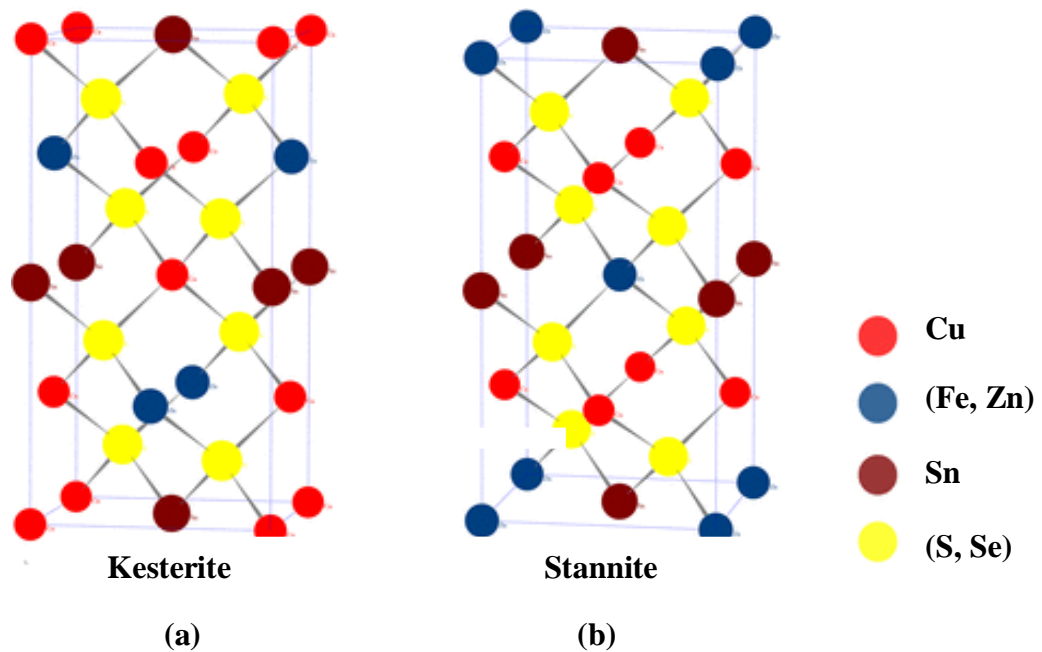
#### I.3.2.1. La Structure $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ :

Les semi-conducteurs de chalcogénures quaternaires  $\text{Cu}_2\text{FeSn}(\text{S},\text{Se})_4$  ( $\text{CFT}(\text{S},\text{Se})$ ) et  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  ( $\text{CZT}(\text{S},\text{Se})$ ) sont considérés comme des technologies prometteuses pour les cellules solaires à base de  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$  car leurs structures cristallines similaires à celles du CIGS, Cela facilite la formation de phases intermédiaires favorables et leur composition à base d'éléments terrestres. Les composés  $\text{C}(\text{F},\text{Z})\text{T}(\text{S},\text{Se})$  ont des structures similaires à celles de deux minéraux naturels, la stannite (groupe d'espace  $\bar{I}4_2m$ ) et la kesterite (groupe d'espace  $\bar{I}4$ ) (voir la figure I.19). La structure kesterite est la plus stable car elle présente l'énergie la plus basse, et elle dérive de celle des chalcopyrites.

La kesterite et la stannite sont des systèmes tétragonaux ( $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) (voir la figure I.19). Ces deux formes cristallographiques sont très similaires, la seule différence réside dans la distribution des cations sur les sites tétraédriques [63]. Il est donc très difficile de les

différencier expérimentalement. À l'instar du CIGS de type chalcopyrite, les structures de type kesterite et stannite dérivent de la structure de type sphalérite (cubique), où à partir de 4 formules unitaires ( $Zn_4S_4$ ), 3 atomes divalents sont substitués à 2 atomes monovalents (Cu) et 1 atome trivalent (Sn).

Des expériences de diffraction neutronique, suivies d'une analyse Rietveld, réalisées sur des échantillons synthétiques en poudre ont révélé que le CFT(S, Se) cristallise dans la structure de type stannite, tandis que le CZT(S, Se) cristallise dans la structure de type kesterite [64-65]. Cependant, l'existence d'hétérogénéités structurales ou de phases dans les absorbeurs doit encore être clarifiée, en particulier car leur présence peut avoir une influence directe sur les caractéristiques des cellules solaires. La distinction entre les différentes phases structurales attendues dans ces systèmes est compromise par la forte similarité de la position des principaux pics de diffraction des différentes phases.



**Figure I.19** : La structure cristalline de  $Cu_2FeSn(S, Se)_4$  : **(a)** Kesterite (KS) et **(b)** Stannite (ST).

## I.3.2.2. Quelques propriétés physique de CFT(S, Se) :

Phase	Méthode	structure	Paramètres cristallins	Groupe d'espace	$E_g$ (eV)	Réf
$Cu_2FeSn(Se, S)_4$	La pulvérisation cathodique (Sputtering)	Stannite	a=b=5.6889 Å c=11.284 Å	$142 m$	1.10	[66]
			a=b=5.692Å- 5.656Å c=11.32Å-11.496Å		1.19	[67]
	L'électrodéposition	Poly-cristallin	/		1.47- 1.21	[68]
	une réaction à l'état solide des éléments purs dans des tubes de silice	stannite	/		/	[69]
	injection à chaud.	téragonale	/		1.16	[70]
					1.28	[71]
	solvothermale	Stannite	a=b=5.45Å c=10.74Å		1.28	[72]
	hydrothermale	téragonale	a=b=5.49Å c=10.68Å		1.4	[73]

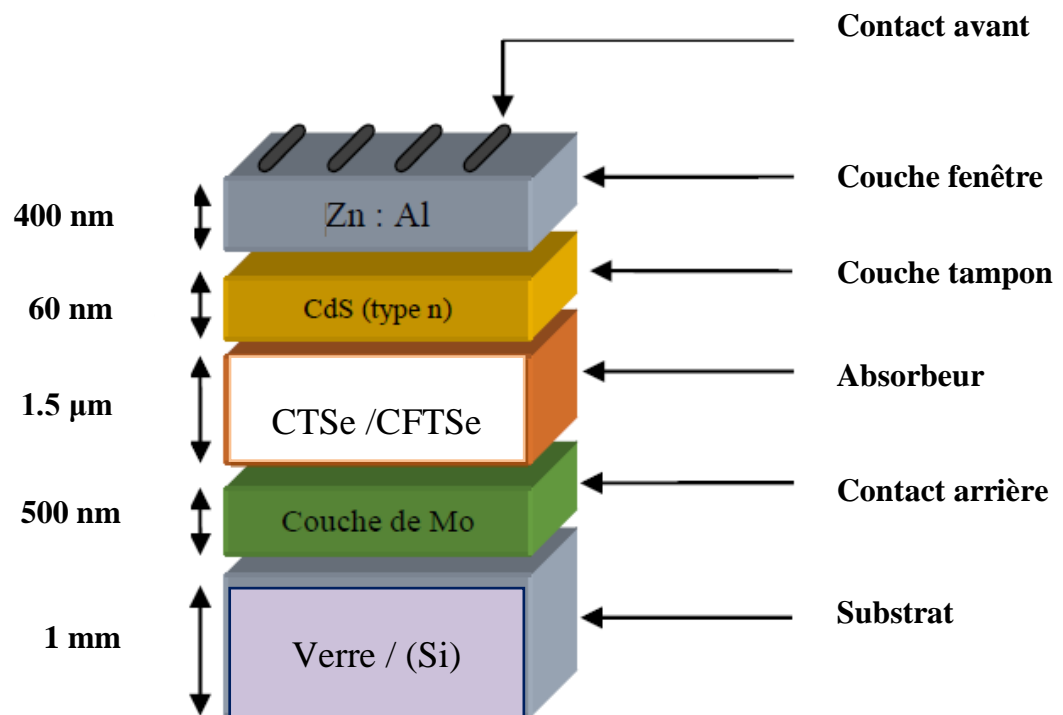
Tableau I.6: Les propriétés physique de CFT(S, Se).

I.3.2.3. Cellule à base de  $Cu_2SnSe_3$  et  $Cu_2FeSnSe_4$ :

Une cellule solaire est composée d'un ensemble de couches de semi-conducteurs de faible épaisseur, environ 5 microns. Le substrat est en verre ou en silicium (Si). Le premier stade de la fabrication d'une cellule photovoltaïque consiste à appliquer une couche de molybdène ou d'ITO d'une épaisseur fine, environ 1 micron. Cette couche forme le contact électrique arrière de la cellule et assure la liaison entre la couche active de la cellule et le substrat. La couche absorbante est la plus importante dans la cellule photovoltaïque, elle est constituée de  $Cu_2SnSe_3$  ou  $Cu_2FeSnSe_4$  dans notre étude. Cette couche est responsable de

l'absorption de la lumière solaire et de la production des porteurs de charge (électrons et trous). Les cellules solaires en couches minces sont constituées de cinq couches principales (voir Figure I.20) :

- **Le contact inférieur** : Il s'agit d'un contact métallique, le plus souvent en molybdène ou en ITO.
- **Le substrat** : En verre pour le matériau ternaire  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  et en silicium (Si) pour le matériau quaternaire  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ .
- **La couche tampon** : De type « n », souvent fabriquée à partir de CdS, ZnS, etc. De type n, généralement fabriquée à partir de CdS, ZnS, etc....
- **La couche absorbante** : De type « p », par exemple  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  et  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ .
- **La couche d'oxyde transparent conducteur** : Réalisée en ITO ou en ZnO dopé à l'aluminium.



**Figure I.20** : Un schéma modèle d'une cellule solaire à base de ( $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  /  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ ).

#### I.4. Conclusion

Concernant ce chapitre, nous avons effectué une revue de littérature sur l'énergie photovoltaïque en tant qu'une énergie de future propre et renouvelable. Nous avons ensuite défini les couches minces et les méthodes de dépôt qui peuvent être utilisées pour les fabriquer. Enfin, nous avons fait une présentation général sur les semi-conducteurs ( $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  /  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ ) que nous avons étudiés.

Dans le chapitre suivant, nous décrirons les méthodes de préparation et de fabrication de nos échantillons en détaillant les différentes techniques d'élaboration utilisées.

**Référence chapitre I :**

- [1]. Becquerel, M. E. "Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires." Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences 9, 561-567, (1839).
- [2]. Smith (W.), « The action of light on selenium », pp. 31-35, (1873)
- [3]. Chapin, D. M., Fuller, C. S., & Pearson, G. L. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. Journal of applied physics, 25(5), 676-677, (1954).
- [4]. Shockley, W. The Theory of p-n Junctions in Semiconductors and p-n Junction Transistors. Bell system technical journal, 28(3), 435-489, (1949).
- [5]. Astronomy and Physics, bbrc1b.gif (550×328). Available at: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/imgmod/bbrc1b.gif>, (2017).
- [6]. Dally. P. Cellules Solaires à base de Matériaux Pérovskites: De la caractérisation des matériaux à l'amélioration des rendements et de la stabilité (Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes), (2019).
- [7]. <https://www.futura-sciences.com/>.
- [8]. Labouret. A, Cumunel. P, Braun. J. P, & Faraggi. B. Cellules solaires. Editions techniques et scientifiques françaises (ETSF), livre, 118, (2010).
- [9]. Évaluation de la performance environnementale des technologies solaires photovoltaïques : rapport financé dans le cadre du Fonds pour l'énergie propre / en partenariat avec CanmetÉNERGIE de Ressources. Ottawa - Ontario : Environnement Canada, (2012).
- [10]. Yoshikawa. K, Kawasaki. H, Yoshida. W, Irie. T, Konishi. K, Nakano. K, & Yamamoto. K. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. Nature energy, 2(5), 1-8, (2017).
- [11]. Benick. J, Richter. A, Müller. R, Hauser. H, Feldmann. F, Krenckel. P, & Glunz. S. W. High-efficiency n-type HP mc silicon solar cells. IEEE journal of photovoltaics, 7(5), 1171-1175, (2017).
- [12]. Matsui. T, Sai. H, Suezaki. T, Matsumoto. M, Saito. K, Yoshida. I, & Kondo. M. Development of highly stable and efficient amorphous silicon based solar cells. In Proc. 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Vol. 2213), (2013).

- 
- [13]. First Solar Press Release. First Solar builds the highest efficiency thin film PV cell on record, (2014).
- [14]. Green. M. A, Emery. K, Hishikawa. Y, Warta. W, & Dunlop. E. D. Solar cell efficiency tables (version 42). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21(5), 827–837, (2013).
- [15]. Contreras. M.A, Tuttle. J, Gabor. A, Tennant. A, Ramanarhan. K, Asher. S, Franz. A, Keane. J, Wang. L, Scofield. J, Noufi. R. 1st World Conference of Photovoltaic Solar Energy Conversion, Hawaii, pp. 68-75, (1994).
- [16]. Contreras. M, Egaas. B, Ramanathan. K, Hiltner. J, Hasoon. F, R. Noufi. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 7, 311-316, (1999).
- [17]. Siemer. K, Klaer. J, Luck. I, Bruns. J, Klenk. R, Bräunig. D, *Solar Energy Mat. Solar Cells*, 67159-166, (2001).
- [18]. Nadenau. V, Hariskos. D, Schock. H. W. 14th European, Photovoltaic Solar Energy, Conference and Exhibition, Barcelona, PP. 1250-1253, (1997).
- [19]. O'Regan. B, Grätzel. M. A. low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature* 353, 737–740 (1991).
- [20]. [www. Grenoble-isere.com](http://www.Grenoble-isere.com), (2010).
- [21]. Yang. W. S, Noh. J. H, Jeon. N. J, Kim. Y. C, Ryu. S, Seo. J & Seok. S. I. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 348(6240), 1234-1237, (2015).
- [22]. Smokler. M.I, Otth. D.H, Ross. R.G, Jr. The block program approach to photovoltaic module development. *Proceedings of the 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conference Las Vegas, Nevada*, pp. 1150-1158, (1985).
- [23]. Bouraiou. A. «Élaboration et Caractérisation des Couches Minces CuInSe<sub>2</sub> par Électrodéposition ». (Doctoral dissertation Université mentouri – constantine), (2009).
- [24]. Chaouche. M. « Synthèse et Etude des matériaux semi-conducteurs Quaternaires à large Bande Interdite » (Doctoral dissertation, Université de Annaba-Badji Mokhtar), (2018).
- [25]. Hongxia. W. "Progress in Thin Film Solar Cells Based on ", *International Journal of Photoenergy*, Article ID 801292, 10, (2011).
-

- [26]. Kowsar. A, Farhad. S. F. U, Rahaman. M, Islam. M. S, Imam. A. Y, Debnath. S. C, Mahmood. Z. H. Progress in major thin-film solar cells: Growth technologies, layer materials and efficiencies. *International Journal of Renewable Energy Research (IJRER)*, 9(2), 579-597, (2019).
- [27]. Scheer. H, McNelis. B, Palz. W, Ossenbrink. H.A, Helm. P. (Eds.). *Sixteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference: Proceedings of the International Conference Held in Glasgow (1st ed.)*. Routledge, (2000).
- [28]. Aouadi. K. « Développement d'une nouvelle génération de revêtements ultra-durs. Etude de leur comportement tribologique et anticorrosif » (Doctoral dissertation, Paris, ENSAM), (2017).
- [29]. Moharram. A, Hafiz. M, Salem. A. Electrical properties and structural changes of thermally co-evaporated CuInSe films. *Applied Surface Science*, 172(1-2), 61–67, (2001).
- [30]. Ossenbrink. H.A, Helm. P. Ehmann. H. *Fourteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference: proceedings of the international conference held at Barcelona, Spain, (30 June-4 July 1997)*.
- [31]. Salviati. G, Seuret. D. N- and p-type CuInSe<sub>2</sub> thin films deposited by the flash evaporation. *Thin Solid Films*, 104(3-4), L75–L78, (1983)
- [32]. Calixto. M. E, Sebastian. P. J, Bhattacharya. R. N, Noufi. R. Compositional and optoelectronic properties of CIS and CIGS thin films formed by electrodeposition. *Solar energy materials and solar cells*, 59(1-2), 75-84, (1999).
- [33]. Yannopoulos. L. N. Antimony-doped stannic oxide-based thick-film gas sensors. *Sensors and Actuators*, 12(1), 77-89, (1987).
- [34]. Yin. S. Y, Fahrenbruch. A. L, Bube. R. H. Photovoltaic properties of ZnCdS/CdTe heterojunctions prepared by spray pyrolysis. *Journal of Applied Physics*, 49(3), 1294-1296, (1978).
- [35]. Slimen. F. B. « Caractérisation des verres luminescents préparés par la méthode sol-gel » (Doctoral dissertation, Université d'Angers; Université de Monastir (Tunisie)), (2016).
- [36]. Deb. S. K, Zunger. A. Ternary and multinary compounds; *Proceedings of the Seventh International Conference, Snowmass, CO, Sept. 10-12, 1986. NASA STI/Recon Technical Report A*, 88, 28550, (1987).

- [37]. Tomlinson. R. D, Hill. A. E, Pilkington. R. D. (Eds.). Ternary and Multinary Compounds: Proceedings of the 11th International Conference, University of Salford,. CRC Press, (8-12 September, 1997).
- [38]. Pallavolu. M. R, Banerjee. A. N, Reddy. V. R. M, Joo. S. W, Barai. H. R, Park. C. Status review on the  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (CTSe) thin films for photovoltaic applications. *Solar Energy*, 208, 1001-1030, (2020).
- [39]. Wu. C, Hu. Z, Wang. C, Sheng. H, Yang. J, Xie. Y. Hexagonal  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  with metallic character: Another category of conducting sulfides. *Applied physics letters*, 91(14), (2007).
- [40]. Kuku. T. A, Fakolujo. O. A. (1987). Photovoltaic characteristics of thin films of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . *Solar energy materials*, 16(1-3), 199-204.
- [41]. Marcano. G, Rincón. C, Marin. G, Tovar. R, Delgado. G. Crystal growth and characterization of the cubic semiconductor  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_4$ . *Journal of applied physics*, 92(4), 1811-1815, (2002).
- [42]. Kim. K. M, Tampo. H, Shibata. H, Niki. S. Growth and characterization of coevaporated  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  thin films for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*, 536, 111-114, (2013).
- [43]. Kamalanathan. M, Shamima. H, Gopalakrishnan. R, Vishista, K. Influence of solvents on solvothermal synthesis of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  nanoparticles with enhanced optical, photoconductive and electrical properties. *Mater. Technol*, 33, 72-78, (2018).
- [44]. Pejjai. B, Reddy. V. R. M, Gedi. S, Park. C. Review on earth-abundant and environmentally benign Cu–Sn–X (X= S, Se) nanoparticles by chemical synthesis for sustainable solar energy conversion. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 60, 19-52, (2018).
- [45]. Zhang. B, Cao. M, Li. L, Sun. Y, Shen. Y, Wang. L. Facile synthesis of  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  sheets with a simple solvothermal method. *Materials Letters*, 93, 111-114, (2013).
- [46]. Atesin. T. A, Bashir. S, Liu. J. L. (Eds.). *Nanostructured Materials for Next-generation Energy Storage and Conversion: Photovoltaic and Solar Energy*. Springer, (2019).
- [47]. Pallavolu. M. R, Banerjee. A. N, Reddy. V. R. M, Joo. S. W, Barai. H. R, Park. C. Status review on the  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (CTSe) thin films for photovoltaic applications. *Solar Energy*, 208, 1001-1030, (2020).

- [48]. Kalinauskas. P, Norkus. E, Mockus. Z, Giraitis. R, Juškėnas. R. Electrochemical and photoelectrochemical characterization of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  thin films deposited on Mo/glass substrates. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(5), H3107, (2019).
- [49]. Helan. P. P. J, Mohanraj. K, Sivakumar. G. Thermally evaporated  $\text{Ag}_y\text{Cu}_{2-y}\text{SnSe}_3$  metal chalcogenide thin films and its characterization. *Optical Materials*, 62, 403-410, (2016).
- [50]. Liu. F, Zhu. J, Li. Y, Wei. J, Lv. M, Xu. Y, Dai. S. Earth-abundant  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  thin film counter electrode for high-efficiency quantum dot-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 292, 7-14, (2015).
- [51]. Liu. J. W, Chen. G. L, Liu. W. F, Jiang. G. S, Zhu. C. F. Facile synthesis of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  thin film via sol-gel process. *Advanced Materials Research*, 1004, 774-777, (2014).
- [52]. Hirate. Y, Tampo. H, Minoura. S, Kadowaki. H, Nakane. A, Kim. K. M, Fujiwara. H. Dielectric functions of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 117(1), (2015).
- [53]. Vasylyshyn. T, Nathalie. L, Pierre Perrot G. Effenberg, Ilyenko. S. (ed.). SpringerMaterials. Cu-Se-Sn (Copper-Selenium-Tin) Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 11C1 (Non-Ferrous Metal Systems. Part 1), (2006).
- [54]. Chakrabarti. D. J, Laughlin. D. E. The Cu-Se (copper-selenium) system. *Bulletin of alloy phase diagrams*, 2(3), 305-315, (1981).
- [55]. Kogut. A. N, Mel'Nik. A. I, Mikolaichuk. A. G, Romanishin. B. M. Structure and electrical properties of thin films of copper selenide. *Soviet Physics Journal*, 16(8), 1113-1116, (1973).
- [56]. Al-Mamun. A. B, Islam. M. O, Bhuiyan. A. H. Structural, electrical and optical properties of copper selenide thin films deposited by chemical bath deposition technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 16(5), 263-268, (2005).
- [57]. Gobeaut. A, Laffont. L, Tarascon. J. M, Parissi. L, Kerrec. O. Influence of secondary phases during annealing on re-crystallization of  $\text{CuInSe}_2$  electrodeposited films. *Thin Solid Films*, 517(15), 4436-4442, (2009).
- [58]. Tang. Z, Aoyagi. K, Nukui. Y, Kosaka. K, Uegaki. H, Chatana. J, Minemoto. T. Reaction path for formation of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  film by selenization of Cu-Sn precursor. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 143, 311-318, (2015).

- [59]. Sharma. R.C, Chang. Y.A. The S–Sn (Sulfur-Tin) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **7**, 269–273, (1986).
- [60]. Zotova. T. V. *Sb. nauch. trudov po probl. Microelectron, MIET, Moscow*, **21**, 59, (1975).
- [61]. Parasyuk. O. V, Olekseyuk. I. D, Marchuk. O. V. The  $\text{Cu}_2\text{Se}$ – $\text{HgSe}$ – $\text{SnSe}_2$  system. *Journal of alloys and compounds*, **287**(1-2), 197-205, (1999).
- [62]. Rivet. J, Laruelle. P, Flahaut. J, Fichet. R. Diagrammes de phases des systèmes  $\text{SnSe}$ – $\text{Cu}_2\text{Se}$  et  $\text{SnSe}_2$ – $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Phénomène ordre–désordre et conductivité thermique du composé  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . *Bull. Soc. Chim. France*, **5**, 1667-1670, (1970).
- [63]. Chen. S, Gong. X. G, Walsh. A, Wei. S. H. Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI<sub>2</sub> compounds. *Physical Review B*, **79**(16), 165211, (2009).
- [64]. Schorr. S, Hoebler. H. J, Tovar. M. A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series. *European Journal of Mineralogy*, **19**(1), 65-73, (2007).
- [65]. Schorr. S. The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **95**(6), 1482-1488, (2011).
- [66]. Meng. X, Deng. H, He. J, Zhu. L, Sun. L, Yang. P, Chu. J. Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  thin film by selenization of RF magnetron sputtered precursor. *Materials Letters*, **117**, 1-3, (2014).
- [67]. Meng. X, Cao. H, Deng. H, Zhou. W, Zhang. J, Huang. L, Chu. J. Structural, optical and electrical properties of  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  and  $\text{Cu}$  (In, Al)  $\text{Se}_2$  thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **39**, 243-250, (2015).
- [68]. Alsulami. A, Al-Zahrani. H. Y. S. Exploring the structural, optical, and optoelectrical characteristics of p-type CFTSe thin films prepared by electron beam deposition method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **34**(14), 1142, (2023).
- [69]. Fontané. X, Izquierdo-Roca. V, Saucedo. E, Schorr. S, Yukhymchuk. V. O, Valakh. M. Y, Morante. J. R. Vibrational properties of stannite and kesterite type compounds: Raman scattering analysis of  $\text{Cu}_2$  (Fe, Zn)  $\text{SnS}_4$ . *Journal of Alloys and Compounds*, **539**, 190-194, (2012).
- [70]. Ali. O. A, Al-Awadi. S. S. Synthesis and Characterization of  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  Nanofilms. *Iraqi Journal of Science*, 1873-1878, (2021).

- 
- [71]. Yan. C, Huang. C, Yang. J, Liu. F, Liu. J, Lai. Y, Liu. Y. Synthesis and characterizations of quaternary  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  nanocrystals. *Chemical Communications*, 48(20), 2603-2605, (2012).
- [72]. Jiang. X, Xu. W, Tan. R, Song. W, Chen. J. Solvothermal synthesis of highly crystallized quaternary chalcogenide  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  particles. *Materials Letters*, 102, 39-42, (2013).
- [73]. Zaman. M. B, Chandel. T, Poolla. R. Hydrothermal synthesis of  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  anisotropic nanoarchitectures: controlled morphology for enhanced photocatalytic performance. *Materials Research Express*, 6(7), 075058, (2019).

## *Chapitre II*

# *Procédure expérimentale et techniques de caractérisations*

---

Le deuxième chapitre est structuré comme suit : Au départ, nous décrivons en détail les procédés expérimentaux utilisés pour la préparation des échantillons ( $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  et  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ ) en poudres par mécanosynthèse et les dépôts en couches minces par évaporation thermique. Dans une deuxième partie, nous étudions les propriétés structurale, morphologique, optique et électrique des couches minces préparées à l'aide de différentes techniques de caractérisations.

---

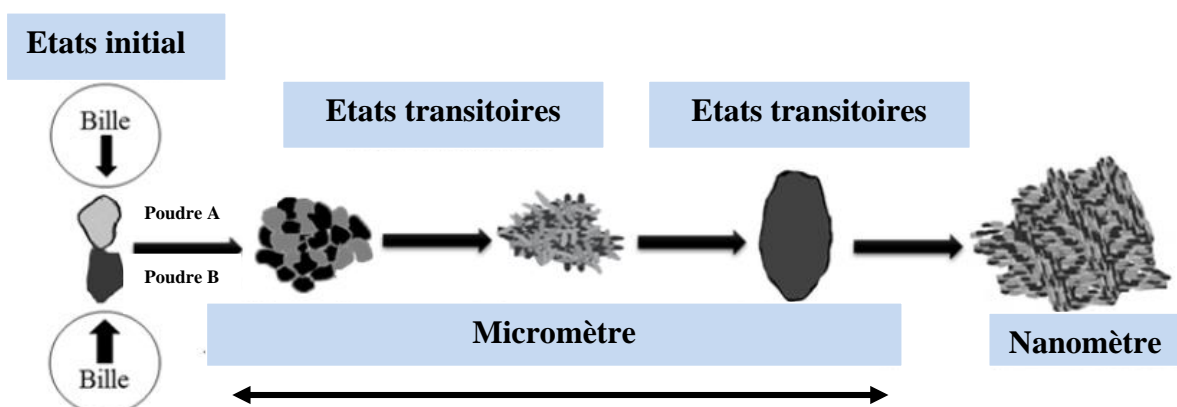
### II.1. Broyage mécanique à haute énergie (la mécanosynthèse) :

Le broyage développé dans les années soixante par John Benjamin, a été utilisé pour la première fois pour combiner l'oxyde d'yttrium et le durcissement gamma prime dans un superalliage complexe à base de nickel [1]. La mécanosynthèse est une technique de synthèse de nanoparticules qui utilise le broyage pour créer des particules de taille nanométrique [2] (voir la figure II.1). Cette approche implique trois types de mélanges de départ identifiés : les systèmes ductile-ductile, ductile-fragile et fragile-fragile, soumis à l'influence de deux types de collisions, à savoir les chocs entre la bille et la poudre, et entre la bille et la paroi du mortier [3-4]. Les grains de poudre sont mélangés grâce à des processus de déformation, de fragmentation et de recristallisation.

Ce processus peut être résumé en trois étapes :

1. La taille des grains est micrométrique ; les densités de dislocations sont très élevées en raison du développement homogène de la déformation, avec des bandes de déformation séparées par des zones moins affectées.
2. Les dislocations s'alignent pour former des parois qui séparent des sous-grains dont l'orientation est légèrement différente.
3. Les glissements le long des joints deviennent prédominants en raison de la petite taille de la structure. Les rotations des grains entraînent une orientation désordonnée des cristallites. De plus, des vides de taille nanométrique se forment au niveau des joints, présentant une énergie spécifique de surface élevée, ce qui provoque l'apparition de déchirures suivies de la soudure des surfaces libérées.

Les nanoparticules obtenues par mécanosynthèse présentent une taille uniforme, une forme sphérique et une surface très rugueuse. Elles se révèlent également très résistantes et trouvent leur utilisation dans diverses applications, notamment les matériaux composites, les nanocatalyseurs et les nanomédicaments.



**Figure II.1:** Différentes étapes dans l'évolution des poudres élémentaires pendant le broyage.

## II. 2. Les différents broyeurs mécaniques :

Il existe plusieurs types de broyeurs à haute énergie pour la réalisation du broyage mécanique. Ces broyeurs varient en termes de capacité, de vitesse et d'efficacité de réduction de taille. On peut citer trois types de broyeurs : le broyeur vibrant, le broyeur attriteur et le broyeur tournant planétaire. Ces derniers se distinguent par le mécanisme de mise en mouvement du conteneur, un mouvement qui permet aux billes d'entretenir un mouvement relatif constant (leurs fonctionnements reposent sur le même principe). Le tableau II.1 ci-dessous récapitule les caractéristiques physiques des trois types de broyeurs les plus couramment utilisés:

	Planétaire	Vibratoire	Attriteur
<b>Nombre de billes</b>	5-12	2-10	< 1000
<b>Diamètre des billes (mm)</b>	10-20	10	2-10
<b>Mouvement des billes</b>	Roulement+ chocs	chocs	roulement
<b>Vitesse des billes (m/s)</b>	2.5-4	< 3.9	0-0.8
<b>Energie cinétique (<math>10^{-2}</math> J/bille)</b>	1-40	<12	<1
<b>Fréquence de chocs (Hz)</b>	100	200	>1000
<b>Puissance (<math>Wg^{-1} bille^{-1}</math>)</b>	0.01-0.8	< 0.24	<0.001
<b>T (°C) moyenne de la jarre</b>	50-120	60	150
<b>Pic de température <math>\Delta T</math> (°C)</b>	287	170	<1
<b>T<sub>max</sub> (°C)</b>	150	300	230
<b>Atmosphère</b>	gaz	gaz	gaz

**Tableau II.1** : Synthèse des caractéristiques physiques de certains broyeurs.

### II. 2.1. Les broyeurs planétaires :

Dans notre étude, nous utiliserons le broyeur planétaire Pulverisette 7 (voir la figure II.2) car il est :

- Plus rapide : Une vitesse de rotation pouvant atteindre 1100 tours par minute, ce qui développe une énergie 150% supérieure à celle des broyeurs planétaires classiques. Cela permet d'obtenir une finesse nanométrique en moins de temps.

- Plus simple : la chambre de broyage s'ouvre et se ferme automatiquement, les jarres de broyage et le couvercle forment une seule unité solide. Il n'est donc pas nécessaire de les serrer, réduisant ainsi le risque d'erreur.
- Plus sécuritaire :
  1. Il est équipé d'une fonction d'arrêt automatique en cas de déséquilibre de la charge.
  2. Il peut être contrôlé à partir d'un logiciel avec un écran tactile, ce qui facilite la navigation dans le menu et la programmation du broyeur.

Cela réduit le risque d'utilisation incorrecte.



**Figure II.2:** Le broyeur planétaire Pulverisette 7.

### II .3. Le fonctionnement des broyeurs planétaires :

Pour ce type d'appareil, deux jarres de broyage sont disposées sur un plateau circulaire (voir la figure II.3). Chaque jarre contient des billes et effectue un mouvement circulaire autour de son axe de rotation, mais en sens inverse du plateau circulaire (voir la figure II.4). Il est recommandé d'utiliser des jarres et des billes de la même nature que les matériaux à broyer pour éviter toute réaction avec les poudres à broyer. Sous l'effet de la force centrifuge, l'échantillon et les billes se détachent de la paroi interne de la jarre. Les poudres sont ainsi soumises à des

effets de friction et de choc résultant de la rotation des billes de broyage. À l'intérieur de la jarre, les billes se déplacent à grande vitesse dans toutes les directions. La température moyenne du creuset varie entre 50°C et 120°C, et la vitesse des billes joue un rôle clé dans l'élévation locale de la température, pouvant atteindre de 60°C à 300°C [5]. Par conséquent, le broyage est réalisé en plusieurs étapes, entrecoupées de pauses, afin d'éviter une élévation excessive de la température. Le broyage planétaire est une technique efficace pour obtenir des nanoparticules de taille uniforme et de forme sphérique. Elle est utilisée dans divers domaines, notamment la fabrication de matériaux composites, la catalyse et le secteur médical.



Figure II.3: Les jarres de broyage.

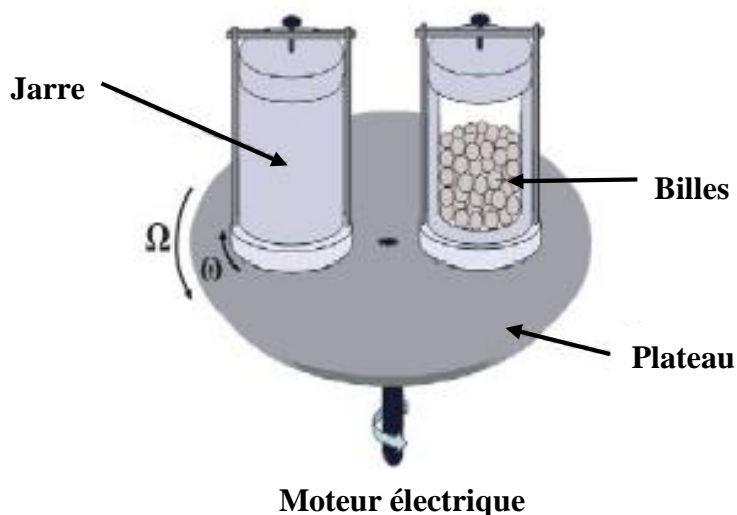


Figure II.4: Le fonctionnement du broyeur planétaire.

#### II. 4. Paramètres influençant la nature du produit obtenu par la mécanosynthèse :

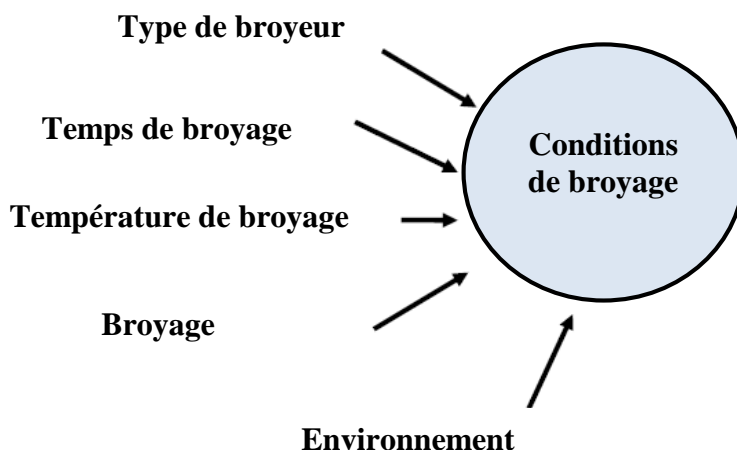
La Figure II.5 présente les diverses variables qui jouent un rôle crucial dans la composition finale du produit obtenu par mécanosynthèse. Nous allons maintenant les détailler davantage ci-dessous:

- a) **Le rapport masse billes/masse poudre :** Ce rapport peut varier de [1/1 à 20/1], l'augmentation de ce rapport permet de réduire le temps de traitement [6-7]. Dans le cas du broyeur planétaire, le rapport 20/1 est le plus couramment utilisé. En effet, plus il y a de billes, plus il y a de collisions, ce qui augmente l'énergie de rupture dans le tambour et accélère les réactions chimiques éventuelles.
- b) **Différents types de broyeurs:** Plus l'énergie est élevée, plus l'obtention du produit final est rapide et cela dépend du type de broyeur.
- c) **Le remplissage de la jarre :** un remplissage de la moitié du tambour est rempli pour laisser un espace libre pour le mouvement des billes.
- d) **Température de broyage :** Une température élevée favorise la croissance des grains, mais réduit leurs tensions et leur solubilité à l'état solide [6-7].
- e) **Temps de broyage :** En général, les temps de broyage sont courts pour éviter la contamination de la poudre. Il s'agit également d'un paramètre essentiel ayant un impact significatif sur le résultat du processus de broyage.
- f) **Atmosphère de broyage** Pour éviter toute réaction indésirable, le broyage peut être effectué dans une atmosphère sans humidité (air, gaz inerte ou hydrogène) ou en présence d'humidité (des composés organiques peuvent être ajoutés, par exemple, à l'atmosphère de gaz inerte).

Les valeurs de la malléabilité de la dureté, la température de changement d'état et le point de fusion de chaque matériau sont présentées dans le tableau II.2

Matériau	Malléabilité	Dureté (Mohs)	Température d'ébullition (°C)	Point de fusion (°C)
Sélénium	6	2	685	220,8
Etain	3	1.8	2602	231,9
Cuivre	8	3	2595	1085
Fer	2	4-5	2862	1538

**Tableau II.2 :** Les caractéristiques des matériaux broyés.



**Figure II.5:** Facteurs considérés pour une expérience de broyage mécanique

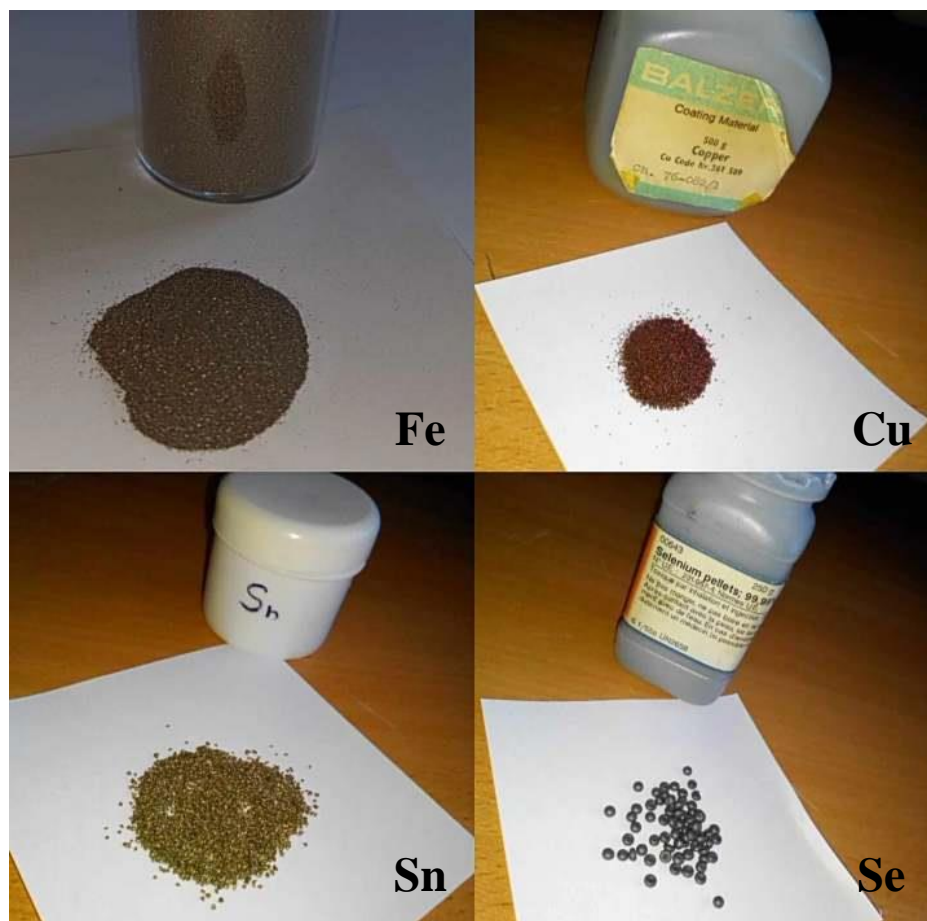
### II .5. Synthèse des échantillons $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ et $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ :

Pour notre étude, nous avons élaboré des nanopoudres de ( $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  et  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ ) par la méthode « mécanosynthèse » dans un broyeur planétaire de type Pulverisette 7.

Tout d'abord, les jarres et les billes ont été nettoyées au savon, dégraissées à l'acétone, puis séchées. Les éléments chimiques utilisés (Cu, Sn, Fe et Se) sont des grains (voir la figure II.6) et ont un degré de pureté de 99,999%. Les pesées de ces éléments sont effectuées préalablement à l'aide d'une microbalance. La méthode consiste à choisir une masse initiale de Cu (2g), les masses des autres éléments (Sn, Fe et Se) sont calculées suivant les formules décrites dans le tableau II.3.

$m_{(\text{Cu})} = 2\text{g}$		
	Elément	Formule
La 1 <sup>ère</sup> poudre $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$	Sn	$m_{(\text{Sn})} = \frac{2 \times M_{(\text{Sn})}}{M_{(\text{Cu})}} = 3.74\text{g}$
	Se	$m_{(\text{Se})} = \frac{2 \times M_{(\text{Se})} \times 3}{M_{(\text{Cu})}} = 7.46\text{g}$
La 2 <sup>ème</sup> poudre $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$	Sn	$m_{(\text{Sn})} = \frac{2 \times M_{(\text{Sn})}}{M_{(\text{Cu})}} = 3.74\text{g}$
	Se	$m_{(\text{Se})} = \frac{2 \times M_{(\text{Se})} \times 4}{M_{(\text{Cu})}} = 9.94\text{g}$
	Fe	$m_{(\text{Fe})} = \frac{2 \times M_{(\text{Fe})}}{M_{(\text{Cu})}} = 1.76\text{g}$

**Tableau II.3:** Formules des pesées expérimentales.



**Figure II.6:** Les éléments purs utilisés : Cu, Sn, Fe et Se (99,99% Balzers).

Pour mener à bien le procédé de broyage du composé étudié, nous avons fixé certains paramètres durant cette étude à savoir :

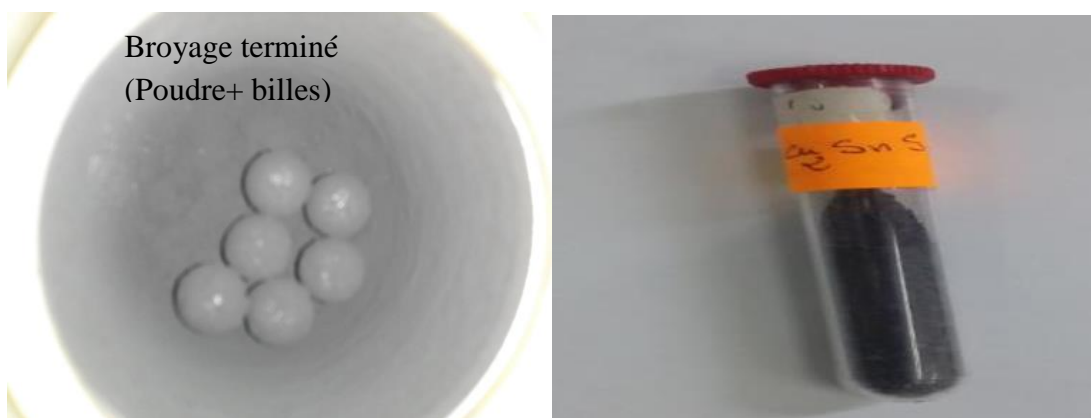
- Les mélanges de (Cu, Sn et Se) et (Cu, Fe, Sn et Se) ont été répartis uniformément dans les deux jarres en acier inoxydable.
- Le rapport masse billes/masse poudre est de 1/15.
- Six billes en acier inoxydable de 7 g chacune ont également été placées dans chaque jarre.
- Les jarres ont ensuite été scellées hermétiquement dans une enceinte à gants sous atmosphère d'argon pour éviter l'oxydation (voir la figure II.7). Ensuite, elles ont été placées sur le plateau du broyeur à la température ambiante.
- Les échantillons ont été broyés pendant 4 heures pour  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  et 3 heures 30 minutes pour  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ , avec des cycles de 30 minutes suivis de 15 minutes de repos pour minimiser le risque de surchauffe de la jarre et pour permettre aux poudres de retrouver leur mouvement libre (cette étape se fait au redémarrage pour le broyage planétaire).

- La vitesse rotationnelle  $\Omega$  (vitesse de rotation du disque) a été fixée à 350 tours/min pour  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  et 300 tours/min pour  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ .

Une fois le processus de broyage terminé (voir la figure II.8), des couches minces ont été déposées à partir des nanopoudres de (CTSe et CFTSe) par évaporation thermique.



**Figure II.7 :** Boîte à gants sous atmosphère d'argon.



**Figure II.8 :** Nanopoudre obtenue par la mécanosynthèse.

## II.6. Dépôt de couches minces par l'évaporation thermique :

### II.6.1 Le bâti expérimental :

La figure II.9 représente le bâti d'évaporation que nous avons utilisé. Il est de marque Balzers. Ce dispositif est constitué de deux pompes à vide et d'une enceinte en inox.



**Figure II.9 :** Bâti d'évaporation ((a, d) Système de pompage, (b) Une enceinte à vide, (c) Port substrat).

#### **✚ Système de pompage et contrôle de pression :**

Afin de protéger nos échantillons de toute forme de pollution entre les espèces réactives et d'éventuels gaz résiduels durant la procédure d'évaporation, il est nécessaire que la pression soit aussi basse que possible. Pour ce faire, le vide dans l'enceinte est généré par deux types de pompes :

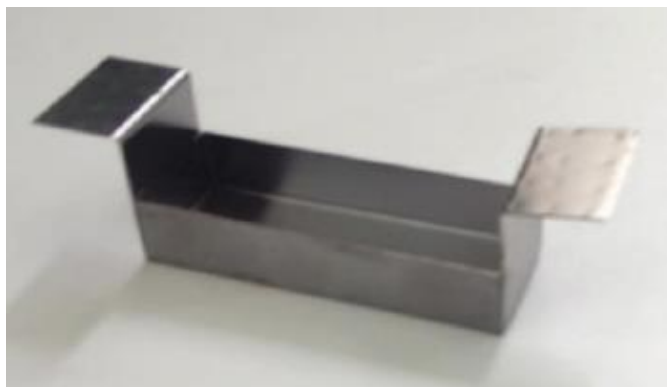
1. Une pompe mécanique à palettes est utilisée pour créer un vide primaire dans l'enceinte, atteignant environ  $10^{-2}$  Torr. La pression dans l'enceinte est mesurée à l'aide de jauges de type "Pirani" pendant le pompage.
2. Le pompage secondaire, permettant d'atteindre des pressions encore plus basses de l'ordre de  $10^{-6}$  Torr, est réalisé à l'aide de jauges de type "Penning". Une pompe à diffusion d'huile de type Balzers est utilisée pour créer ce vide secondaire.

La combinaison des pompes permet d'obtenir un vide de ( $2 \cdot 10^{-6}$  Torr) en deux heures.

### Enceinte à vide

Le cylindre en acier inoxydable, avec un diamètre intérieur de 500 mm et une hauteur de 520 mm, contient les éléments suivants :

- Trois électrodes thermiques.
- Une électrode pour (glow discharge).
- Un cache métallique actionné de l'extérieur, peut être interposé entre la source et le porte- substrat pour contrôler le début et la fin de l'évaporation.
- Un creuset en tungstène fixé horizontalement entre deux électrodes refroidies à l'eau (figure II.10).



**Figure II.10 :** Creuset en tungstène.

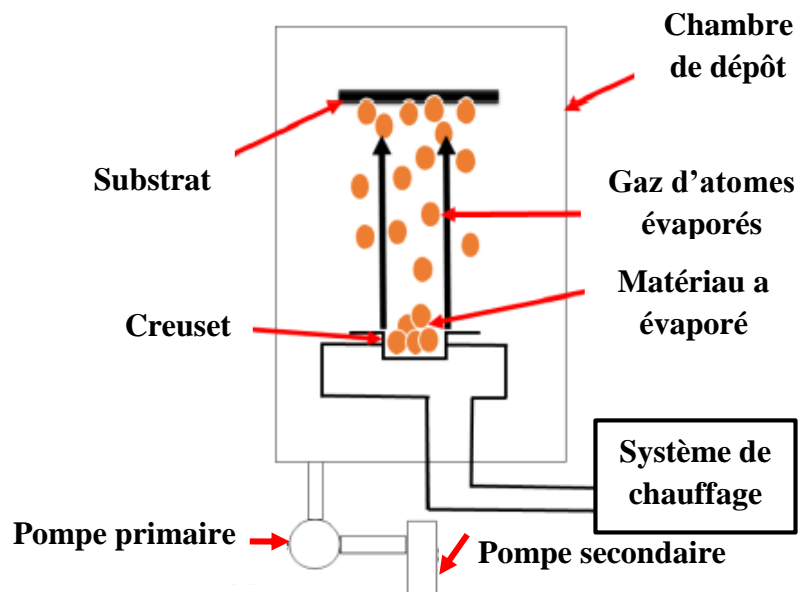
- Un porte-substrat en acier inoxydable (voir la figure II.11) chauffé par une résistance constituée d'un filament enroulé entre deux plaques en inox. La température des substrats est contrôlée à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel fixé sur le substrat.



**Figure II.11 :** Porte substrats en acier inoxydable.

### II.6.2. Principe de l'évaporation thermique :

Le principe de la méthode d'évaporation thermique repose sur l'évaporation du matériau à déposer dans une enceinte sous vide secondaire, en le chauffant à une température élevée pour qu'il s'évapore [8] (figure II.12). En effet, lorsque le matériau à déposer reçoit une énergie suffisante, les atomes de l'évaporant vibrent de plus en plus fort. Cela permet à ce matériau de passer de l'état solide à l'état liquide comme une première étape. Le liquide s'évapore lorsque l'énergie de vibration des atomes atteint une valeur plus grande que leur énergie de liaison.



**Figure II.12:** Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide.

Il existe plusieurs méthodes pour effectuer l'opération de chauffage du matériau à évaporer, ce qui distingue les différentes techniques d'évaporation sous vide.

- ✓ Dans la chambre de dépôt, la pression doit être maintenue aussi basse que possible pour garantir une haute qualité du dépôt.
- ✓ Favoriser la propagation rectiligne des atomes évaporés afin d'obtenir une épaisseur uniforme et reproductible du dépôt.
- ✓ réduire les interactions physico-chimiques entre les particules évaporées et les molécules de gaz résiduels.
- ✓ Eviter la contamination du dépôt pendant sa formation.

### II.6.3. Réalisation de couches minces:

Avant chaque manipulation, il est nécessaire de vérifier l'état de propreté de l'enceinte d'évaporation et de procéder à une aspiration à sec de l'intérieur de l'enceinte. La poudre du matériau à évaporer est placée directement dans le creuset. Ensuite, l'enceinte est fermée et mise sous vide à une pression de  $4.10^{-6}$  Torr pendant deux heures. Le creuset est chauffé à l'aide d'un courant électrique de 10 A jusqu'à atteindre une température de  $1200^{\circ}\text{C}$ . Un système de refroidissement, utilisant de l'eau pour refroidir les contacts des électrodes du creuset, est mis en place pour éviter une élévation de température excessive du système de chauffage du creuset pendant l'opération d'évaporation.



**Figure II.13 :** Couches minces.

## II.7. Les procédures de caractérisations:

Pour caractériser les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques de nos échantillons élaborés, nous avons employé plusieurs méthodes. Nous détaillerons ces méthodes ci-dessous.

### II.7.1. Caractérisations structurales:

#### II.7.1.1. La diffraction des rayons X:

Elle a été découverte en 1895 par W. Röntgen à Würzburg en Allemagne [9]. Les rayons X sont des radiations électromagnétiques. Dans l'ensemble de ces radiations, s'étendant des rayonnements gamma à très courte longueur d'onde ( $\lambda = 0,001$  nm) aux ondes longues radioélectriques ( $\lambda = 1$  km), les rayons X occupent un domaine de 0,03 nm à 10 nm. Ils possèdent un double caractère : à la fois ondulatoire et corpusculaire. En termes d'énergie ceci correspond à la gamme 0,01 - 20 keV, comme l'indique par l'équation ci-dessous [10] :

$$E(\text{eV}) = h\nu = \frac{hc}{\lambda(\text{\AA})} \quad (\text{II.1})$$

Où :

E : Energie en (eV).

$h$  : Constante de Planck.

$\nu$  : Fréquence.

C : Vitesse de la lumière.

$\lambda$  : Longueur d'onde.

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse permettant d'obtenir des informations sur la structure de la matière, en particulier sur la structure des matériaux cristallins qui présentent une disposition régulière et répétitive à l'échelle atomique, sans les altérer. Pour qu'il y ait diffraction d'une onde dans une direction donnée, il faut que la condition de Bragg soit satisfaite [11-12], c'est-à-dire que tous les atomes du cristal diffusent un rayonnement en phase dans cette direction. La diffraction des rayons X est un phénomène d'interférence constructive, qui se produit lorsque la différence de marche entre les rayons incidents et les rayons diffractés par les atomes est un multiple de la longueur d'onde des rayons X. La condition de Bragg est exprimée par l'équation suivante:

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

Où :

$h, k$  et  $l$  : Indices de Miller.

$d_{(hkl)}$  : Distance interréticulaire entre ces plans.

$\theta$  : Angle d'incidence des rayons X.

$n$  : Ordre de diffraction.

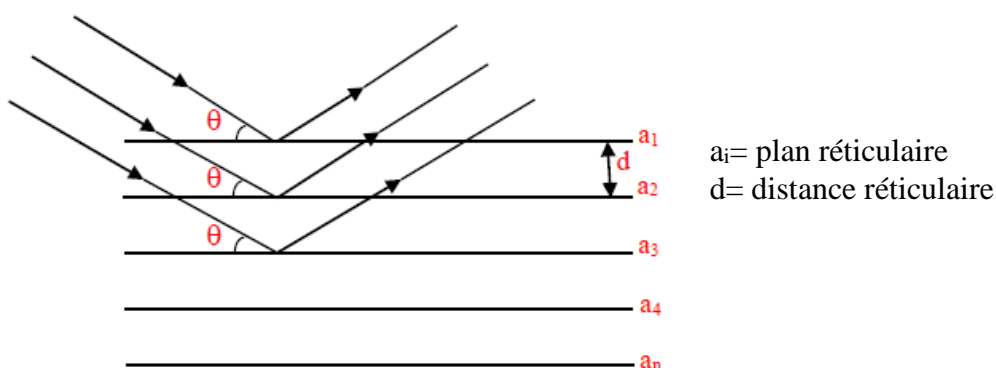
### II.7.1.2. Principes de fonctionnement du diffractomètre:

Les montages peuvent être configurés de diverses manières. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé un diffractomètre de marque Philips Xpert NPD Pro équipé d'un tube à rayons X et d'un détecteur (voir la figure II.14). Les rayons X utilisés sont émis par un tube à rayons X Cu ( $K\alpha$ ) de longueur d'onde  $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ , sous une tension de 40 kV et un courant de 20 mA. Les données de diffraction des rayons X sont collectées sur un domaine de 0 à 100° ( $2\theta$ ), avec un temps de mesure de 2 heures et un pas de 0,02° ( $2\theta$ ).

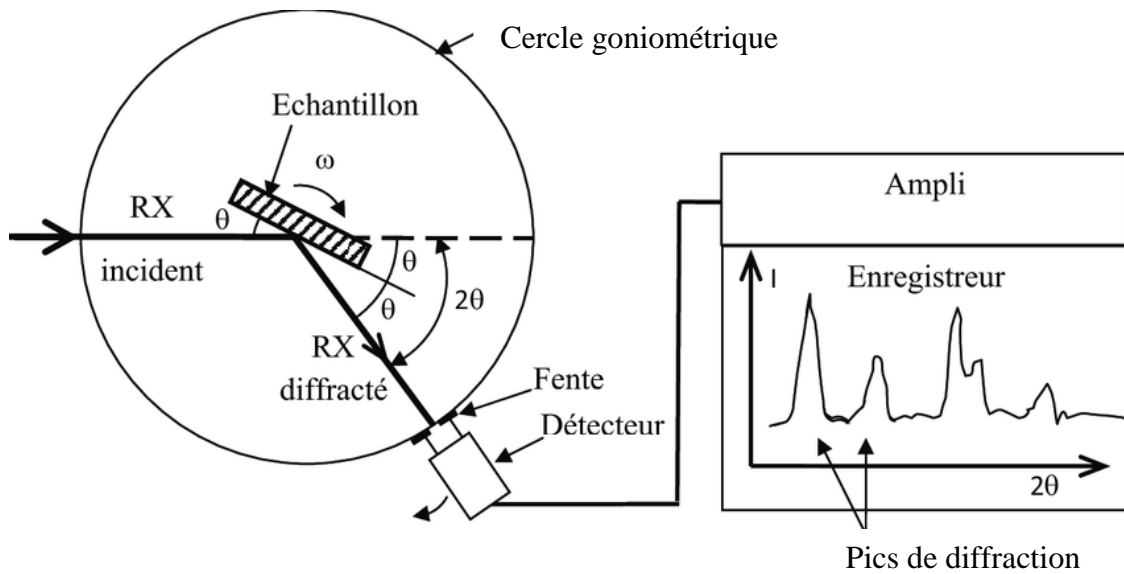


**Figure II.14** : Diffractomètre de marque Philips Xpert NPD Pro de conception Bragg-Brentano.

La diffraction des rayons X monochromatiques de longueur d'onde ( $\lambda$ ) par un échantillon constitué de plans atomiques espacés d'une distance ( $d$ ) se produit sous un angle ( $\theta$ ), conformément à la loi de Bragg (voir figure II.15). La diffraction des rayons X par les plans atomiques d'un échantillon cristallisé est ensuite mesurée à l'aide d'un détecteur de photons X et les données obtenues sont utilisées pour générer des diffractogramme (voir figure II.16). Ces diffractogrammes représentent l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection ( $2\theta$ ). Ces données peuvent être exploitées pour déterminer la structure cristalline de l'échantillon.



**Figure II.15** : principe de la diffraction X.



**Figure II.16 :** Principe de fonctionnement du diffractomètre en mode ( $\theta-2\theta$ ).

Les diffractogrammes obtenus sont analysés afin d'identifier la phase principale et d'éventuelles phases secondaires. Cette identification est réalisée en comparant les données expérimentales aux données de référence des fiches JCPDS [13]. Ces fiches contiennent les données de référence des matériaux considérés, ce qui permet de déterminer le composé en question.

### II.7.1.3. Exploitation des spectres DRX

Les diffractogrammes obtenus permettent de calculer:

#### a) Paramètre de maille :

La relation de Bragg ci-dessus (II.2) permet de calculer la distance interréticulaire  $d_{(hkl)}$  à partir de l'angle de diffraction  $2\theta$ . Cette distance peut ensuite être utilisée pour déduire les paramètres de mailles  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  à partir des positions des pics.

Dans le cas du système cubique (comme dans notre étude) :  $\alpha=\beta=\gamma=\pi/2$  et  $a=b=c$ . La distance interréticulaire entre deux plans atomiques  $d_{(hkl)}$  est donnée par l'équation (II.3) [14], et l'équation (II.4) nous a permis de déterminer le paramètre de maille à partir des données de diffraction.

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (\text{II.3})$$

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

Où :

$a$  : Paramètre de maille.

**b) Taille des cristallites (D) et déformation ( $\epsilon$ ):**

Les pics les plus intenses peuvent être utilisés pour calculer la taille des cristallites à l'aide de deux méthodes.

**✚ Méthode de Scherrer :**

La formule de Scherrer, peut être utilisée pour estimer la taille moyenne des cristallites (D) en se basant sur les largeurs à mi-hauteur ( $\beta$ ) des pics les plus intenses sur le diffractogramme [15-16]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.5})$$

Où :

D : Taille moyenne des cristallites.

K : Facteur de forme égal à 0,9.

$\beta$  : Largeur à mi-hauteur.

De plus, toute variation de distance à l'échelle microscopique dans les couches minces entraîne des déformations microscopiques ( $\epsilon$ ). Ce phénomène est dû au fait que les dimensions macroscopiques latérales de la couche sont limitées par le substrat. Ainsi, la contrainte est directement liée aux déformations imposées au matériau (film et substrat), elle peut être définie comme ci-dessous [17] :

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (\text{II.6})$$

Où :

$\epsilon$  : Déformation.

**✚ Méthode de Hall-Williamson:**

L'équation (II.7), également appelée formule de Hall-Williamson [18], peut être utilisée pour déterminer la taille des cristallites (D) et la microdéformation ( $\epsilon$ ) du réseau cristallin à partir d'un graphique de ( $\beta \cos \theta$ ) en fonction de ( $4 \sin \theta$ ). La taille des cristallites est donnée par la valeur de l'ordonnée à l'origine et la microdéformation est donnée par la pente de la droite.

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (\text{II.7})$$

**c) Nombre de cristallites N :**

Le nombre de cristallites (N) dans les couches minces peut être obtenu à partir de la formule suivante [19] :

$$N = \frac{d}{D^3} \quad (\text{II.8})$$

Où :

d : Epaisseur de la couche en nm.

**d) La densité dislocation ( $\delta$ ) :**

La densité de dislocation ( $\delta$ ) est une mesure de qualité du réseau cristallin, qui se produit lorsque les atomes sont déplacés de leur position normale. Elle correspond à la longueur de la ligne de dislocation par unité de volume de cristal. Elle peut être calculée à l'aide de Williamson et Smallman's [20-21] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{II.9})$$

### II.7. 1.4. Spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est une technique non destructive qui permet d'étudier la structure et les propriétés de la matière à l'échelle moléculaire. Elle repose sur la diffusion de la lumière par les molécules de la matière. La lumière diffusée est recueillie par une lentille et analysée par un spectromètre. Le spectre Raman est un outil puissant pour l'étude des vibrations moléculaires, permettant d'identifier les types de liaisons et les modes de vibration des molécules en fonction de l'intensité et de la position des pics du spectre. Par rapport à d'autres techniques d'analyse, la spectroscopie Raman présente certains avantages, notamment:

- Elle est non destructive.
- Elle ne nécessite pas de préparation de l'échantillon avant analyse.
- Elle offre une meilleure résolution spatiale avec un microscope.
- Elle permet l'étude d'échantillons en solution aqueuse.

### II.7.2. Caractérisations optiques:

La technologie photovoltaïque est une solution prometteuse pour la production d'énergie renouvelable. Elle repose sur l'utilisation de matériaux semi-conducteurs en couches minces qui présentent des propriétés optiques intéressantes, notamment leur capacité à absorber la lumière et à générer de l'électricité.

#### II.7.2.1. L'ellipsométrie spectroscopique:

L'ellipsométrie est une méthode de caractérisation optique très sensible et non destructive qui permet d'étudier les propriétés optiques d'une surface en analysant l'état de polarisation de la lumière réfléchie. Elle offre la possibilité d'explorer une vaste gamme de matériaux et de structures, permettant notamment d'analyser leurs comportements en matière

de réflexion, de réfraction, d'absorption et de diffusion de la lumière [22]. Bien que son principe ait été découvert au début du siècle dernier [23], l'ellipsométrie a récemment suscité un regain d'intérêt, en grande partie grâce à l'utilisation de micro-ordinateurs et de systèmes de commande électronique, ce qui a permis d'automatiser et d'optimiser les mesures [24]. La procédure de mesure se déroule en trois étapes essentielles : l'étalonnage de l'instrument, la réalisation de la mesure proprement dite et enfin, l'analyse des données. De plus, cette méthode peut être classée en deux types distincts:

- **L'ellipsométrie spectroscopique** est une technique qui peut être utilisée pour mesurer les propriétés optiques d'une grande variété de matériaux et de structures multicouches, notamment l'indice de réfraction, l'épaisseur et la rugosité de chaque couche.
- **L'ellipsométrie à une longueur d'onde** est une méthode qui permet d'étudier les propriétés optiques d'un système monocouche, notamment l'indice de réfraction et l'épaisseur.

Un ellipsomètre se compose d'une source lumineuse, d'un polariseur, d'un échantillon à étudier, d'un analyseur et d'un détecteur. Il existe trois types d'ellipsomètre:

- ❖ Ellipsomètre à annulation.
- ❖ Ellipsomètre en modulation.
- ❖ Ellipsomètre en modulation de phase.

#### II.7.2.1.a. Paramètres de mesures et interprétations :

Dans cette application, l'objectif était de tirer parti de la matrice de Mueller calculée pour déterminer les propriétés optiques suivantes : l'indice de réfraction « n » et le coefficient d'extinction « k ».

#### II.7.2.1.b. Principe de base de l'ellipsométrie:

Considérons l'effet de l'interface supposée plane entre deux milieux (0) et (1), sur une onde électromagnétique plane polarisée [24] (voir la figure II.17). L'onde incidente est divisée en deux parties : une partie est réfractée, tandis que l'autre est réfléchi. Le champ électrique ( $E_i$ ) de l'onde incidente peut être exprimé comme la somme de deux composantes orthogonales : la première, appelée polarisation (p), d'amplitude complexe ( $E_{ip}$ ), est dans le plan d'incidence, tandis que la seconde, appelée polarisation (s), d'amplitude complexe ( $E_{is}$ ), est orthogonale au plan d'incidence [22]. La réflexion sur l'échantillon modifie le champ électrique, qui peut être représenté par deux coefficients  $r_p$  et  $r_s$  définis par :

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = |r_p|e^{j\delta_p} \quad (\text{II.10})$$

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = |r_s|e^{j\delta_s} \quad (\text{II.11})$$

Où :

$|r_p|, |r_s|$  : Les modules.

$(\delta_p, \delta_s)$  : Phases des deux coefficients  $r_p$  et  $r_s$ .

$j$  : Unité imaginaire pue.

En pratique, on mesure le rapport entre les deux coefficients  $r_p$  et  $r_s$ , qui est donné par l'équation suivante :

$$\frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{j(\delta_p - \delta_s)} = \tan \psi e^{i\Delta} = \rho \quad (\text{II.12})$$

Ou :

$\tan \psi = \left| \frac{r_p}{r_s} \right|$  : Le rapport entre les deux coefficients  $r_p$  et  $r_s$ .

$\Delta$  : Différence de phase introduite par la réflexion.

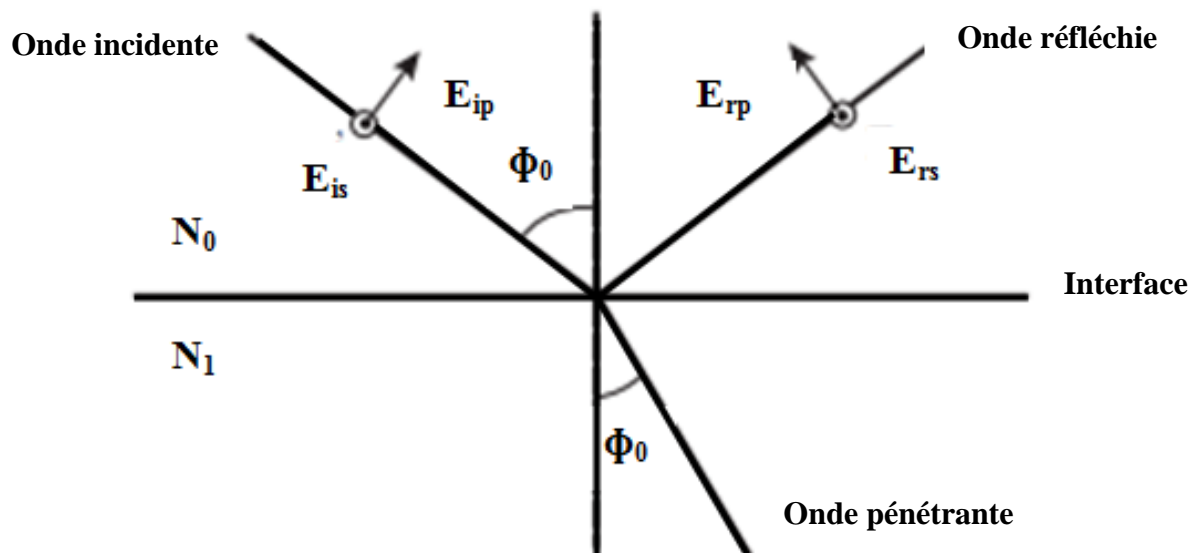


Figure II.17 : Réflexion au point de rencontre de deux milieux de Fresnel.

**II.7.2.1.c. Domaines d'applications :**

L'ellipsométrie spectroscopique peut être appliquée dans plusieurs domaines tels que :

- ✓ **La physique du solide** : analyse de la permittivité, caractérisation de la structure de bande d'un composé semi-conducteur.
- ✓ **L'optique** : détermination des épaisseurs et des propriétés optiques des matériaux diélectriques et métalliques, des couches antireflets et des surfaces polarisantes.
- ✓ **La microélectronique** : détermination du taux d'implantation, mesure de la rugosité de surface
- ✓ **La chimie et la biologie** : caractérisation de liquides, d'interfaces liquide-solide, liquide-liquide [22].
- ✓ **La métallurgie** : Caractérisation des alliages, détermination de la composition.

**II.7.2.2. La spectrophotométrie :**

La spectrométrie est une méthode d'analyse non destructive permettant d'obtenir des résultats en quelques minutes, sans nécessiter de préparation préalable des échantillons. Elle fournit divers paramètres essentiels des couches examinées, notamment l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique présente en solution. Elle offre également la possibilité de mesurer l'épaisseur des couches minces, mais uniquement pour celles qui présentent une réflexion suffisamment intense. Les couches ayant des surfaces très diffuses ne sont pas mesurables par cette technique. Cette méthode d'analyse nécessite l'utilisation d'une lumière d'une énergie significative. Ces spectrophotomètres peuvent mesurer les spectres dans le domaine ultraviolet [200 à 400 nm] et visible / infrarouge [400 à 800 nm]. Pour cette étude particulière, nous avons employé un spectromètre à deux faisceaux de la marque "Lambda 9 Perkin Elmer" (comme indiqué à la figure II.18). Il est équipé de trois détecteurs et d'un monochromateur à double faisceau de haute qualité. Il dispose d'une large gamme de longueurs d'onde, de lampes deutérium et halogène, et de nombreux accessoires optionnels. Le spectrophotomètre est contrôlé par ordinateur, ce qui nous a permis d'obtenir des spectres de transmission et de réflexion en fonction de la longueur d'onde  $T, R = f(\lambda)$ .



**Figure II.18:** Spectrophotomètre UV-VIS-IR de type ‘Lambda 9 Perkin Elmer’.

#### II.7.2.2.a. Principe de mesure :

La lumière d'intensité initiale  $I_0$  passe à travers un échantillon, une partie de cette lumière est absorbée par l'échantillon. En conséquence, l'intensité  $I$  de la lumière transmise est inférieure à  $I_0$ . L'absorbance de la solution est définie par:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{une valeur positive, sans unité}) \quad (\text{II.13})$$

Nous pouvons également définir par l'équation suivante:

$$T = \frac{I_0}{I} \quad (\text{II.14})$$

Ce qui signifie selon l'équation ci-dessous:

$$A = -\log T \quad (\text{II.15})$$

#### II.7.2.2.b Mesure des propriétés optiques:

L'analyse des spectres de transmission  $T(\lambda)$  et de réflexion  $R(\lambda)$  enregistrés par le spectrophotomètre a permis de déterminer plusieurs paramètres, notamment le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'épaisseur de la couche, l'indice de réfraction, etc. Nous allons maintenant décrire les différentes méthodes utilisées ci-dessous :

##### Coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) et Coefficient d'extinction ( $k$ ) :

Les spectres de transmission  $T(\%)$  et de réflexion  $R(\%)$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (nm) peuvent être utilisés pour calculer le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) qui est dérivée de [25] :

$$\alpha = \frac{1}{d} \text{Ln} \left( \frac{(1-R)^2}{T} \right) \quad (\text{II.16})$$

Où :

d : Épaisseur de la couche étudiée.

T : Transmission.

R : Réflexion.

De plus, nous pouvons évaluer le coefficient d'extinction (k) du matériau [26]:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{II.17})$$

### La largeur de la bande interdite ( $E_g$ ):

La présentation spectrale de ( $\alpha$ ) en fonction de l'énergie des photons incidents ( $h\nu$ ) dans le domaine d'absorption fondamental permet d'obtenir une estimation du coefficient d'absorption optique ( $\alpha$ ), qui varie en fonction de l'énergie des photons incidents ( $h\nu$ ) selon formule suivante [27] :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{II.18})$$

Où :

$h$  : La constante de Planck.

$\nu$  : La fréquence.

A : Un paramètre qui dépend de la probabilité de transition.

$E_g$  : Le gap optique.

n : Prend des valeurs spécifiques (1/2, 3/2, 2, 3) en fonction de la nature de la transition électronique comme suit :

- Pour une transition directe interdite:  $n = 3/2$ .
- Pour une transition indirecte interdite:  $n = 3$ .
- Pour une transition directe permise:  $n = 1/2$ .
- Pour une transition indirecte permise:  $n = 2$ .

La bande interdite de CTSe et CFTSe est directe, ce qui nous permet d'utiliser l'équation ci-dessous [28] :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.19})$$

Le graphique de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon  $E=h\nu$  présente une portion linéaire, qui, par prolongement jusqu'à l'axe des énergies, donne la valeur de l'énergie de la bande interdite optique ( $E_g$ ).

### L'épaisseur de la couche mince :

La méthode d'enveloppe est une approche simple et directe pour déterminer les constantes optiques dans la zone transparente d'un matériau semi-conducteur en utilisant un spectre de transmission. Elle a été développée par Swanepoel [29]. Dans notre étude, la couche est plus épaisse que le substrat, ce qui entraîne des réflexions multiples de la lumière entre la surface inférieure de la couche et la surface libre. Ces réflexions multiples donnent lieu à un spectre de transmission en franges d'interférences, comme illustré sur la figure II.19, avec des minima et des maxima ( $T_M$  et  $T_m$ ) en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ). L'indice de réfraction ( $n$ ) et l'épaisseur de la couche sont estimés par cette méthode en utilisant les expressions suivantes [29-30]:

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - S^2}} \quad (\text{II.20})$$

Où :

$S$  : Indice de réfraction du substrat ( $s=1.51$  pour le verre).

$N$  Calculé à l'aide de l'équation suivante:

$$N = 2s \left( \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} \right) + \left( \frac{S^2 + 1}{2} \right) \quad (\text{II.21})$$

Où :

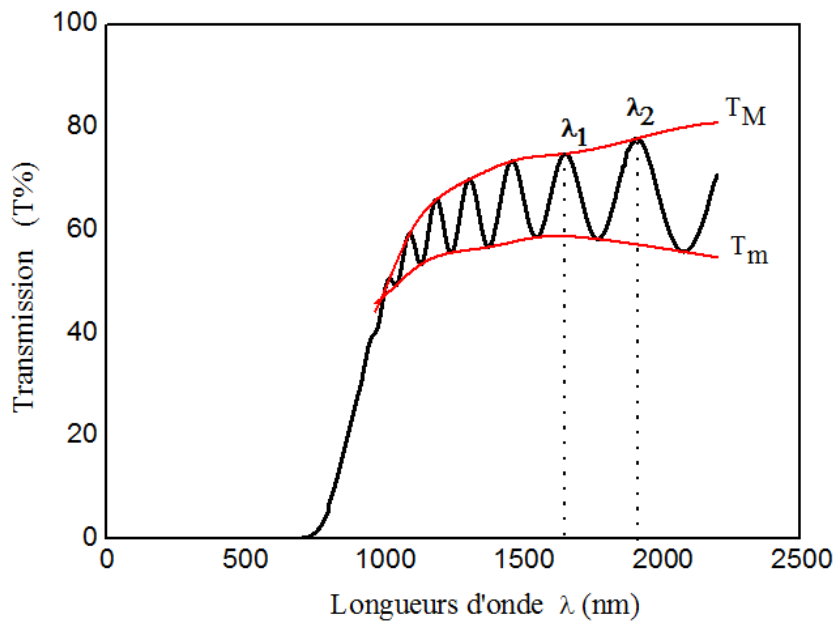
$T_M$  et  $T_m$  : Les transmissions maximales et minimales pour la même longueur d'onde ( $\lambda$ ).

L'épaisseur «  $d$  » du film mince notée comme suit :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (\text{II.22})$$

Où :

$n_1$  et  $n_2$  : Les indices de réfraction de la couche pour deux franges d'interférence adjacentes correspondant aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ .



**Figure II.19** : Spectres de transmission du film  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  pour le calcul de l'épaisseur.

### II.7.3. Propriétés morphologiques:

#### II.7.3.1. Microscopie électronique à balayage M.E.B

Une technique couramment utilisée pour étudier la topographie et analyser les propriétés physiques et chimiques de la surface de tous les matériaux solides avec une résolution élevée est la microscopie électronique à balayage (MEB). Le MEB présente une profondeur de champ élevée, ce qui permet d'obtenir des images tridimensionnelles des échantillons et d'estimer des paramètres tels que la taille des grains, l'épaisseur du film, les phases secondaires, l'uniformité et la porosité du film [31]. Le principe de cette méthode repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons très fin, focalisé par des lentilles électromagnétiques (voir Figure II.20), pour balayer point par point la surface des échantillons. Lorsque le faisceau d'électrons interagit avec la matière, il provoque l'émission de différents types de particules et de rayonnements, notamment des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger et des rayons X (voir Figure II.21) [32].

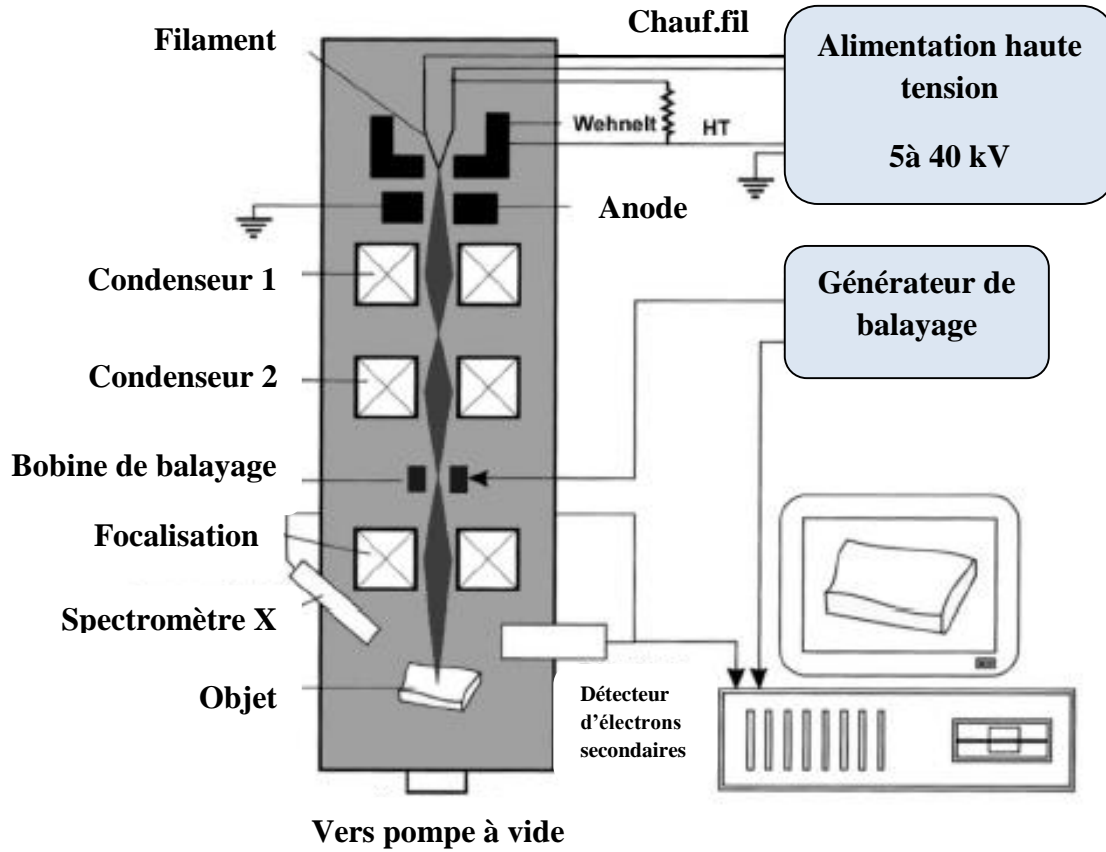


Figure II.20 : Principe du microscope électronique à balayage [33].

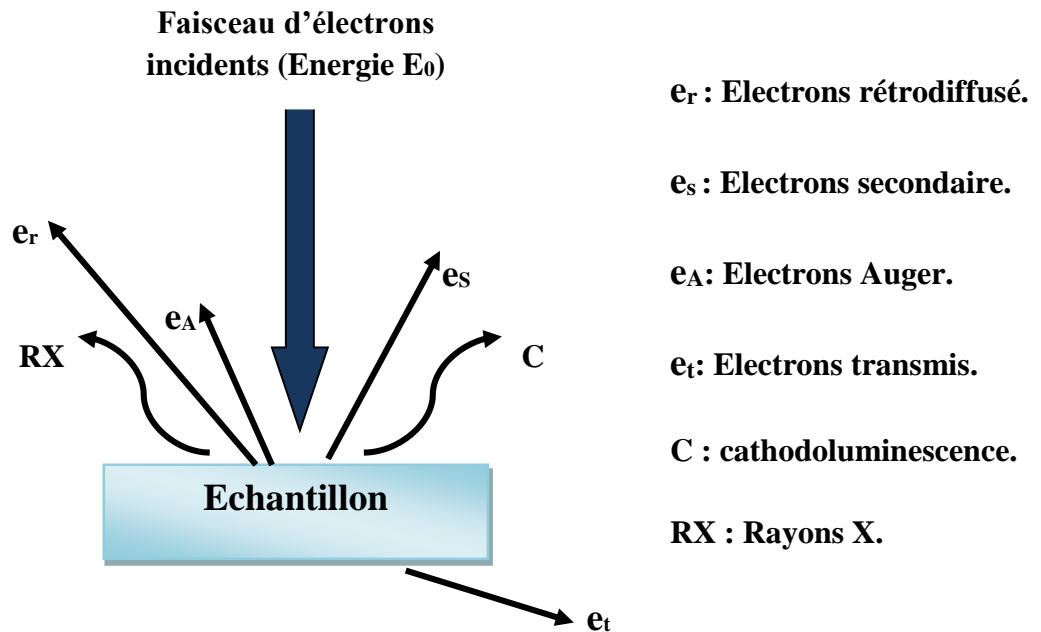
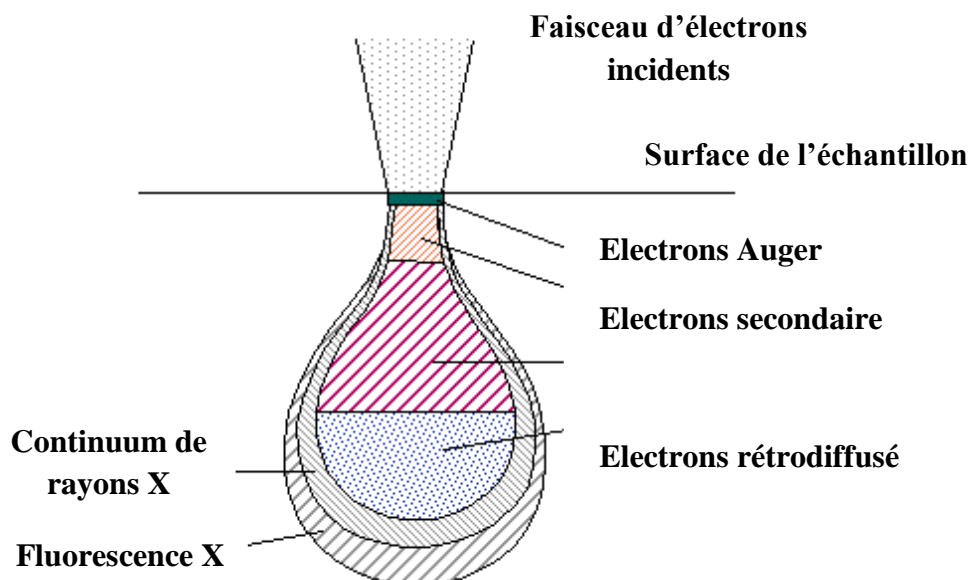


Figure II.21 : Les radiations résultantes lors de l'interaction des électrons primaires issus de la colonne avec la surface de l'échantillon.

L'interaction forme une zone de collision ayant la forme d'une poire (voir Figure II.22), dont la taille est de l'ordre d'un micromètre cube. Cette zone est donc considérablement plus grande que le point d'impact.



**Figure II.22:** Poire de diffusion des particules réémises d'un échantillon, sous l'effet d'un faisceau d'électrons.

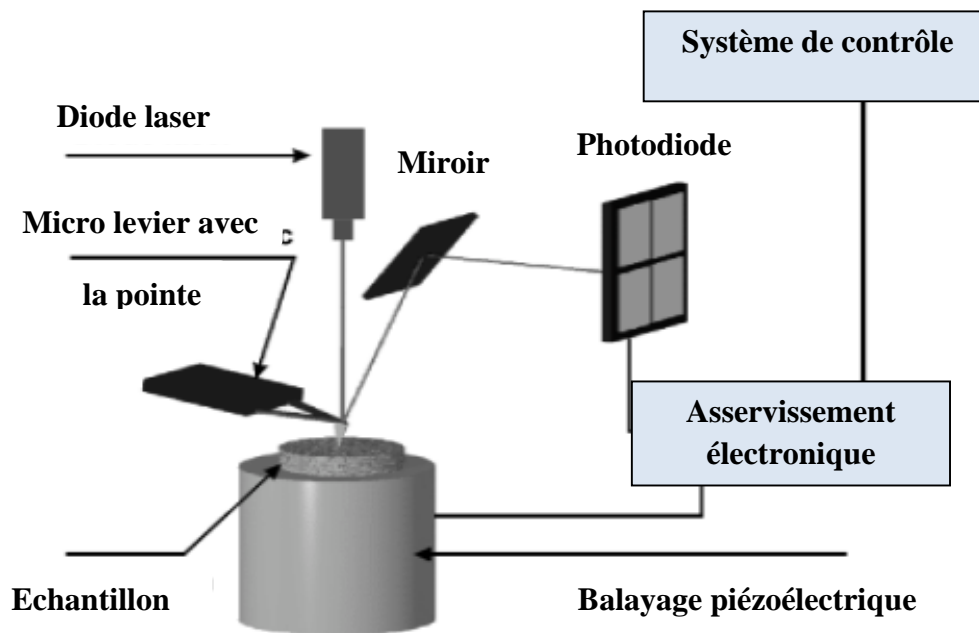
Les électrons rétrodiffusés sont émis par les noyaux atomiques lorsqu'ils sont bombardés par des électrons primaires. Ils sont sensibles à la composition chimique et à la structure des échantillons. Les échantillons analysés par le microscope électronique à balayage doivent être conducteurs. En revanche, pour les échantillons isolants, il est nécessaire de les métalliser avec une fine couche, généralement en carbone ou en or, pour éviter l'accumulation d'électrons à leur surface, ce qui rendrait l'observation impossible.

### II.7.3.2. Microscopie à force atomique (AFM):

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique non destructive qui permet d'analyser la topographie et les propriétés physiques d'échantillons à l'échelle nanométrique. Elle a été inventée en 1986 par G. Binnig et al [34]. Cependant, les surfaces doivent être relativement stables pendant l'analyse. L'AFM peut être utilisée dans trois modes principaux, à savoir:

- Le mode contact.
- Le mode non contact.
- Le mode contact intermittent (Tapping mode).

Le principe de la microscopie à force atomique (AFM) est illustré sur la figure II.23. Il consiste à mesurer les forces d'interaction entre une pointe très fine et les atomes d'une surface. La déflexion du levier est détectée par un faisceau laser réfléchi sur un miroir et capté par des photodétecteurs. Les déplacements de la pointe dans les trois directions (x, y et z) sont contrôlés par une céramique piézoélectrique. Le balayage de la pointe sur la surface de l'échantillon peut atteindre quelques nanomètres dans les deux directions (x et y). La sensibilité de la mesure en (z) est de l'ordre d'une fraction de nanomètre.



**Figure II.23 :** Principe de la microscopie à force atomique (AFM).

### II.7.3.3. Microscopie électronique en transmission (MET) :

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique d'analyse qui utilise un faisceau d'électrons à haute tension pour obtenir des informations sur la structure interne d'un échantillon avec une résolution élevée. Cela permet d'étudier les caractéristiques des nanoparticules à l'échelle atomique. Cette technique a été décrite dans plusieurs ouvrages, dont ceux cités en référence [35-36]. La Figure II.24 montre le schéma d'un microscope électronique en transmission (MET), principalement composé d'un canon à électrons à électrons et d'un ensemble de lentilles électromagnétiques. Un faisceau d'électrons est généré, puis il est focalisé par des lentilles électromagnétiques afin de créer une image de l'échantillon. Des diaphragmes permettent de contrôler la largeur du faisceau d'électrons à différents niveaux. L'image finale est recueillie sur un écran fluorescent ou une plaque photographique. L'ensemble

de l'appareil est maintenu sous vide. De plus, le tableau II.4 ci-dessous décrit les caractéristiques des MET utilisés dans cette étude.

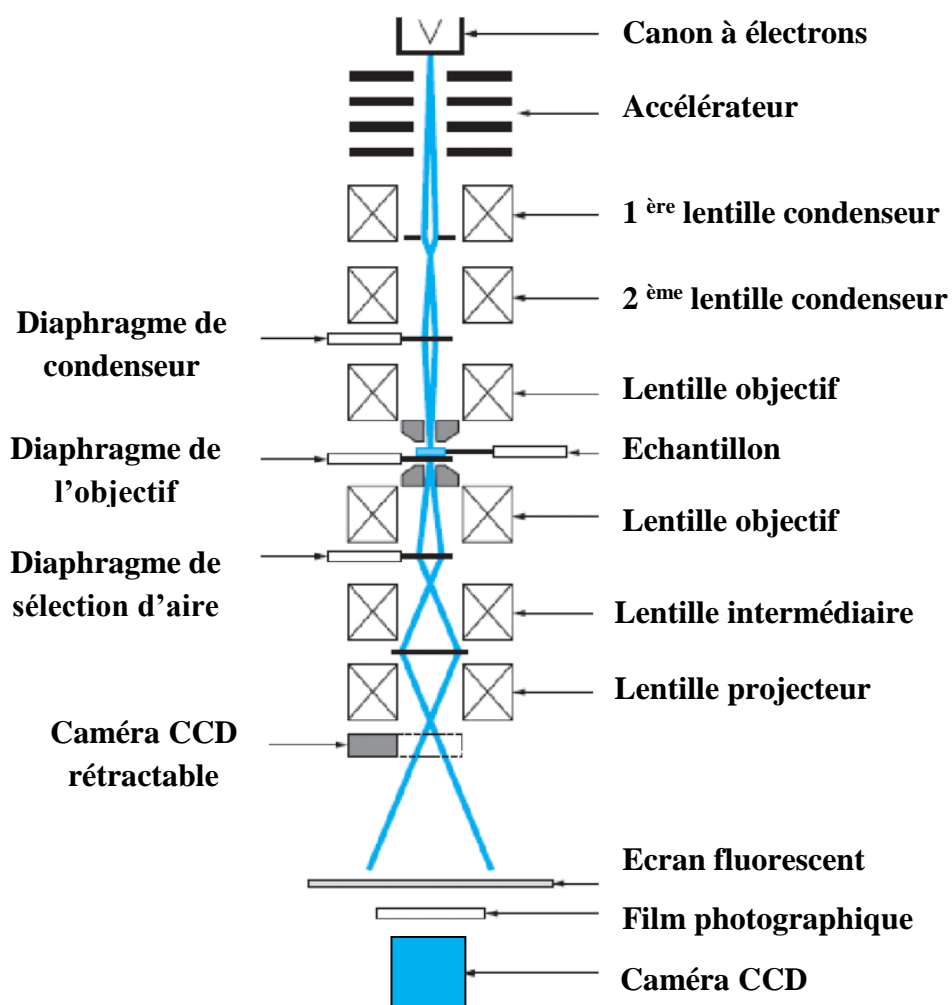


Figure II.24 : Un microscope électronique à transmission (MET).

JEOL 2010 FEG (haute résolution)	
Tension	200kV
Résolution ponctuelle	0,19 nm
Information limite	0,10 nm
Taille minimale de la sonde	0,40 nm
Porte-objet	Simple Tilt ( $\pm 20^\circ$ ), Double Tilt ( $\pm 20^\circ - \pm 20^\circ$ )

Tableau II.4 : Caractéristiques des MET conventionnel et à haute résolution utilisés.

Le microscope a deux modes de fonctionnement :

- ❖ **Le mode image** : Lorsque la lentille intermédiaire est placée au point focal de la lentille objectif, l'image de l'objet est projetée sur l'écran. (voir la figure II.25).
- ❖ **Le mode diffraction** : Lorsque la lentille intermédiaire est placée au point focal objet de la lentille objectif, le diagramme de diffraction des électrons par l'objet est projeté sur l'écran (voir la figure II.26).

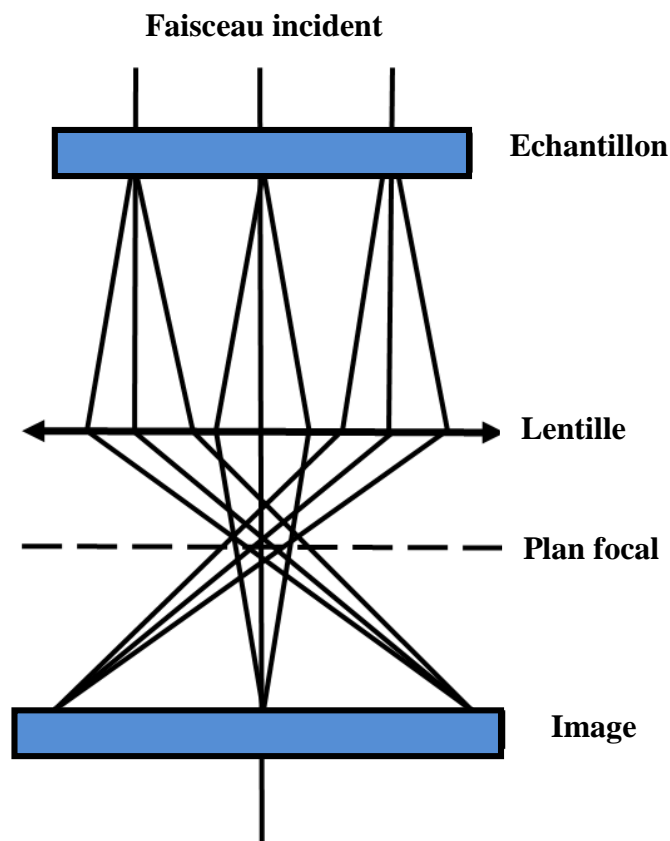
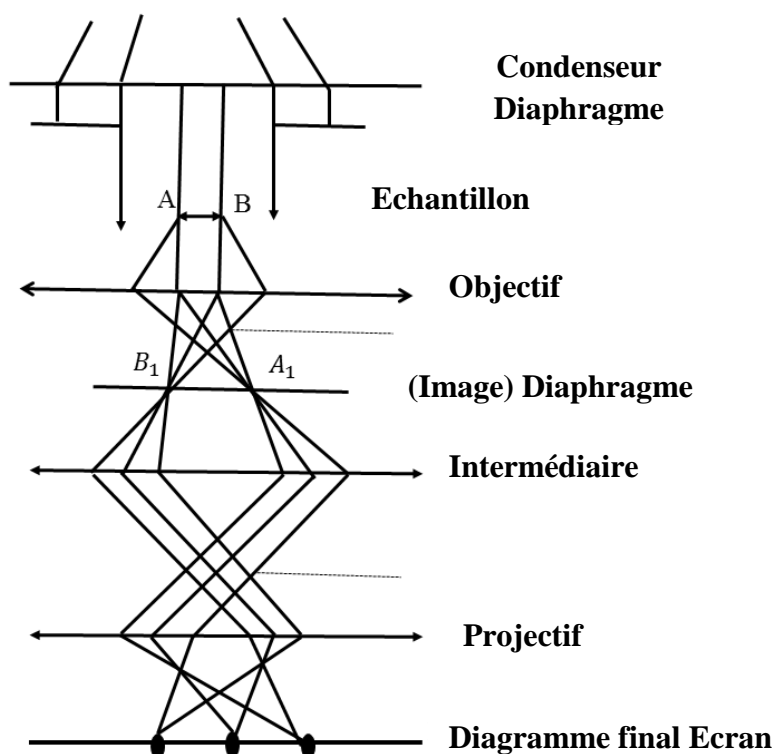


Figure II.25 : Le mode de fonctionnement « Image ».



**Figure II.26 :** Le mode de fonctionnement « Diffraction ».

#### II.7.3.4. Spectrométrie à sélection d'énergie (EDS-X):

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) est une technique analytique permettant d'obtenir une analyse élémentaire, chimique et morphologique d'un échantillon. Elle repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la surface de l'échantillon (voir la figure II.27). Les électrons incidents interagissent avec les couches électroniques des éléments constituant le matériau à analyser, ce qui génère différents signaux, notamment les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les électrons Auger, la cathodoluminescence et les rayons X. L'EDS enregistre simultanément tous les spectres de rayons X et est utilisée pour mesurer l'intensité des rayons X en fonction de leur énergie. C'est une technique d'analyse rapide permettant la détermination qualitative et quantitative des éléments constitutifs présents dans l'échantillon. L'utilisation de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie offre plusieurs avantages, tels que :

- ✓ Efficacité de détection.
- ✓ Capacité d'analyse spatiale.
- ✓ Capacité de résolution.
- ✓ Vitesse d'analyse.
- ✓ Fiabilité.
- ✓ Exigences d'échantillonnage.

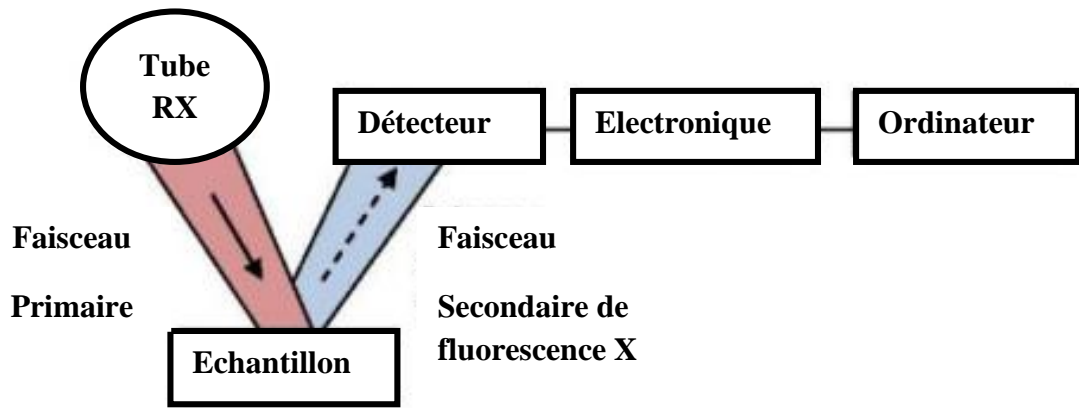


Figure II.27: Le principe d'un Spectromètre à dispersion en énergie (EDS).

#### II.7.4. Propriétés électriques:

La concentration des porteurs ( $n_p$ ), la résistivité ( $\rho$ ) et la mobilité ( $\mu$ ) ont été mesurées par l'effet Hall dans la configuration de Van der Paw à température ambiante et sous l'influence d'un champ magnétique. Quatre contacts, A, B, C et D, ont été placés sur l'échantillon. Un courant a été injecté entre deux contacts, tandis que la tension a été mesurée aux deux autres contacts. Cette procédure a été répétée pour toutes les combinaisons possibles de contacts. La résistance surfacique ( $R_s$ ) est calculée à partir de ces mesures. La figure II.28 montre la disposition des contacts utilisés pour nos mesures. Le dispositif permet également de réaliser des mesures courant-tension, qui peuvent être utilisées pour vérifier la qualité des contacts.

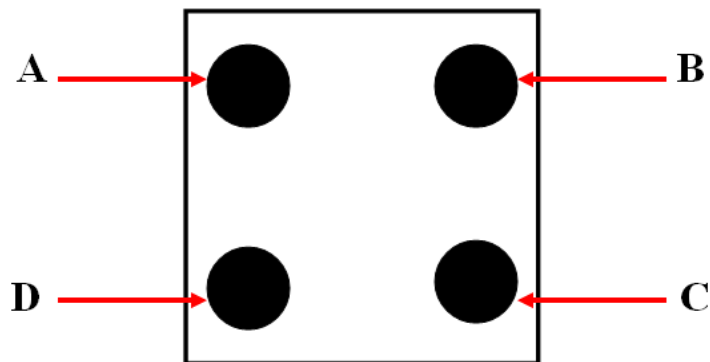


Figure II.28 : Mesure de Van der Paw et Effet Hall.

On mesure la résistance entre les contacts A et B, puis entre les contacts C et D. De même, on mesure la résistance  $R_{BCDA}$ , la résistivité de l'échantillon est calculée à partir de ces deux mesures, en utilisant l'équation suivante :

$$\rho = \frac{\pi d}{0.69} \frac{(R_{ABCD} + R_{BCDA})}{2} f \quad (\text{II.23})$$

Où :

$d$ : Épaisseur de l'échantillon

$f$ : Coefficient correcteur, qui tient compte de la symétrie du dispositif. Il est obtenu à partir d'un abaque ( $f$  en fonction de  $(R_{ABCD}/R_{BCDA})$ ), (voir la figure II.29) comme illustré sur la figure II.30, qui représente le tracé de  $f$  en fonction du rapport  $(R_{ABCD}/R_{BCDA})$ .

La constante de Hall peut être déterminée en faisant circuler un courant entre les contacts A et C d'un échantillon, puis en mesurant la tension entre les contacts B et D une fois un champ magnétique est appliqué.

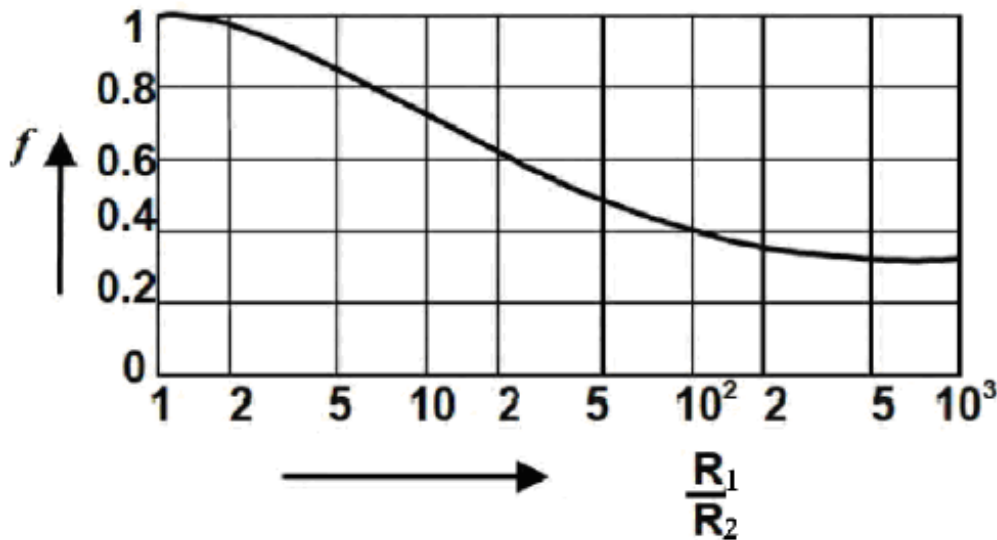
$$R_H = \frac{V_{BD} \times d}{B \times I_{AC}} \quad (\text{II.24})$$

Où :

$I$ : Courant.

$B$ : Champ magnétique.

$V$ : Tension de Hall mesurée.



**Figure II.29** : Coefficient correcteur en fonction de rapport  $(R_{ABCD}/R_{BCDA})$ .

La conductivité électrique peut être déduite selon l'équation suivante :

$$\delta = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II.25})$$

Finalement, avec les valeurs de ( $n_s$ ) et ( $R_s$ ), la mobilité des porteurs ( $\mu$ ) est calculée en utilisant les formules suivantes:

$$n_s = \frac{I.B}{q.V.y} \quad (\text{II.26})$$

Où:

$q$  :  $1.6 \times 10^{-19} \text{c}$  (Charge électrique élémentaire de l'électron).

$y$ : Valeur géométrique de notre système.

$B$ : Champ magnétique.

$$\mu = \frac{1}{q.n_s.R_s} \quad (\text{II.27})$$

## II.8. Conclusion

Ce chapitre examine les méthodes de préparation et de caractérisation de nos échantillons. Nous avons expliqué les différentes étapes de la préparation de nanopoudres de CTSe et CFTSe par mécanosynthèse à partir des éléments purs. Ensuite, nous avons fourni une description détaillée de la méthode de dépôt de nos couches minces de CTSe et CFTSe par évaporation thermique. Nous avons également présenté en détail les techniques de caractérisation structurale, morphologique, optique et électrique que nous avons utilisées dans le cadre de notre travail.

**Référence chapitre II :**

- [1]. Benjamin. J. S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. Metallurgical transactions, 1, 2943-2951, (1970).
- [2]. Luther. W, Nass. R, Schuster. F, Kallio. M, Lintunen. P. Industrial application of nanomaterials-changes and risks: Technology analysis, (2004).
- [3]. Gaffet. E, Le Caër. G. Mechanical processing for nanomaterials. In Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology (Vol. 5, No. 129, pp. 91-129). Stevenson Ranch, Calif, USA: American scientific publishers, (2004).
- [4]. Koch. C. C, Whittenberger. J. D. Mechanical milling/alloying of intermetallics. Intermetallics, 4(5), 339-355, (1996).
- [5]. Eckert. J, Schultz. L, Urban. K. Formation of quasicrystals by mechanical alloying. Applied physics letters, 55(2), 117-119, (1989).
- [6]. Suryanarayana. C. Mechanical alloying and milling. Progress in materials science, 46(1-2), 1-184, (2001).
- [7]. Suryanarayana. C. Mechanical Alloying and Milling. Marcel Dekker, New York, (2004).
- [8]. Salviati. G, Seuret. D. N-and p-type CuInSe<sub>2</sub> thin films deposited by the flash evaporation. Thin Solid Films, 104(3-4), L75-L78, (1983).
- [9]. Röntgen. W. C. Sur une nouvelle sorte de rayons. trad. de «Über eine neue Art von Strahlen». Comptes-rendus des réunions de la Société physico-médicale de Würzburg, 4, (1895).
- [10]. Slimi. H. Élaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques (Doctoral dissertation, Université du Littoral Côte d'Opale; Université de Sfax. Faculté des sciences), (2019).
- [11]. Lupan. O, Pauporté. T, Chow. L, Viana. B, Pellé. F, Ono. L. K, Heinrich. H. Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium. Applied Surface Science, 256(6), 1895-1907, (2010).
- [12]. Cullity. B. D, Stock. S. R. Elements of X-ray Diffraction (Prentice Hall, New Jersey), p. 170, (2001).
- [13]. Power Diffraction Files, International Center for Diffraction Data.

- [14]. Hoard. J. L. X-Ray Crystallography: X-Ray Crystallography. An Introduction to the Investigation of Crystals by their Diffraction of Monochromatic X-Radiation. By MJ Buerger, associate professor of mineralogy and crystallography, Massachusetts Institute of Technology. xxii+ 531 pp. New York: John Wiley and Sons, 1942. \$6.50. Science, 99(2568), 223-223, (1944).
- [15]. Sindhu. H. S, Maidur. S. R, Patil. P. S, Rajendra. B. V. Influence of structure and surface morphology on optical limiting property of spray pyrolyzed ZCO thin films. Chemical Physics Letters, 759, 137975, (2020).
- [16]. Chihi. A, Bessais. B. Synthesis and characterization of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  thin films by electrodeposition route. Superlattices and Microstructures, 97, 287-297, (2016).
- [17]. Jebali. A, Khemiri. N, Kanzari. M. The effect of annealing in  $\text{N}_2$  atmosphere on the physical properties of  $\text{SnSb}_4\text{S}_7$  thin films. Journal of Alloys and Compounds, 673, 38-46, (2016).
- [18]. Olgar. M. A. Improvement in the structural and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (CTS) thin films through soft-annealing treatment. Superlattices and Microstructures, 138, 106366, (2020).
- [19]. Ravichandran. K, Sakthivel. B, Philominathan. P. Nanocrystalline transparent  $\text{SnO}_2$ -ZnO films fabricated at lower substrate temperature using a low-cost and simplified spray technique. Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography, 45(3), 292-298, (2010).
- [20]. Williamson. G. K, Smallman. R. E. III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum. Philosophical magazine, 1(1), 34-46, (1956).
- [21]. Ajili. M, Castagné. M, Turki. N. K. Characteristics of  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$  thin films synthesized by chemical spray pyrolysis. Journal of luminescence, 150, 1-7, (2014).
- [22]. Azzam. R. M, Bashara. N. M, Burns. D. T. Ellipsometry and polarized light. Analytica Chimica Acta, 199, 283-284, (1987).
- [23]. Ghellai. N, Benmansour. A, Sari. N. E. C. Ellipsométrie spectroscopique. Photoniques, (51), 22-27, (2011).
- [24]. Bernoux. F, Piel. J P, Castellon. B, Defranoux. C, Lecat. J. H, Boher. P. Ellipsométrie. Théorie. Techniques de l'ingénieur. Mesures et contrôle, (R6490), R6490-1, (2003).

- [25]. Ali. A. I, Ammar. A. H, Moez. A. A. Influence of substrate temperature on structural, optical properties and dielectric results of nano-ZnO thin films prepared by Radio Frequency technique. *Superlattices and Microstructures*, 65, 285-298, (2014).
- [26]. Candan. I, Gezgin. S. Y, Baturay. S, Kilic. H. S. Production of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  thin films depending on the sulphur flow rate and annealing temperature time. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 25(3-4), 191-202, (2023).
- [27]. Girtan. M, Folcher. G. Structural and optical properties of indium oxide thin films prepared by an ultrasonic spray CVD process. *Surface and Coatings Technology*, 172(2-3), 242-250, (2003).
- [28]. Kumarasinghe. P. K. K, Dissanayake. A, Pemasiri. B. M. K, Dassanayake. B. S. Effect of post deposition heat treatment on microstructure parameters, optical constants and composition of thermally evaporated CdTe thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 58, 51-60, (2017).
- [29]. Swanepoel. R. Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 17(10), 896, (1984).
- [30]. Tashtoush. N. M, Alkasassbeh. O. Determining optical constants of selenium thin films using the envelope method. *American Journal of Applied Sciences*, 10(2), 164, (2013).
- [31]. Béchiri. L, Benabdeslem. M, Benslim. N, Boudoukha. A, Mahdjoubi. L, Madelon. R, Nouet. G. P.V.E.P.V.T, Rome, Italy, (2002).
- [32]. Ribeaucourt. L. Electro-dépôt et sélénisation d'alliages Cu-In-Ga en vue de la synthèse de couches minces de Cu (IN, Ga)  $\text{Se}_2$  pour cellules solaires (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI), (2011).
- [33]. Le Gressus, C. Microscopie électronique à balayage. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, 1(P865), P865-1, (1995).
- [34]. Binnig. G, Quate. C. F, Gerber. C. Atomic force microscope. *Physical review letters*, 56(9), 930, (1986).
- [35]. Jouffrey. B, Kihn. Y, Pérez, J. P, S~vely. J, and Zanchi. G. In *Proceedings of the Ninth Congress on Electron Microscopy*, Vol. 3, edited by J. M. Sturgess. p. 292, (1978).
- [36]. Agius. B, Froment. M, Abel. F, Beaunier. G. *Surfaces, interfaces et films minces: Observation et analyse*. Bordas, (1990).

## *Chapitre III*

### *Résultats et discussion*

---

Le troisième chapitre est divisé en deux parties importantes :

- La première partie concerne les matériaux ternaires **Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>**, où nous avons étudié les propriétés telles que la structure, la morphologie, l'optique avec un spectrophotomètre et les propriétés électriques de la poudre et de la couche mince qui a été déposée sur un substrat en verre.
- La deuxième partie concerne le matériau quaternaire **Cu<sub>2</sub>FeSnSe<sub>4</sub>**, où nous avons étudié les mêmes propriétés que pour le matériau CTSe, à l'exception des propriétés optiques de la couche déposée sur un substrat en silicium Si (100) dopé bore  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , qui ont été étudiées à l'aide d'un ellipsomètre.

L'étude de ces caractéristiques est nécessaire pour évaluer le coefficient d'absorption et le gap optique ( $E_g$ ) des semi-conducteurs CTSe et CFTSe en cellule photovoltaïque en tant qu'absorbeurs car l'efficacité de ces cellules peut être accrue en contrôlant les facteurs qui influencent la qualité de l'absorbeur, laquelle est conditionnée par les conditions de fabrication.

---

## Partie 1 : Le ternaire $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$

### III.1. Etude de $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ en poudre

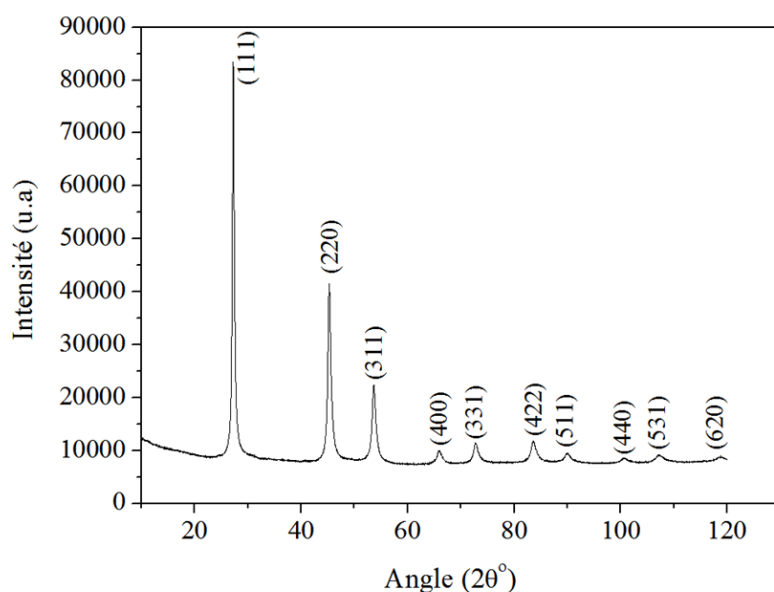
Le semi-conducteur ternaire  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  suscite l'intérêt des chercheurs en raison de ses multiples avantages dans le domaine des cellules solaires. Cependant, les résultats varient d'un chercheur à l'autre en fonction des conditions initiales, notamment l'effet du temps de broyage sur la poudre, étudié par diffraction des rayons X (DRX).

Dans le cadre de cette étude, nous avons prolongé le temps de broyage à 240 minutes dans le but d'éliminer la phase binaire qui était présente dans le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  broyée pendant 120 minutes, comme précédemment rapporté ailleurs [1]. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats physico-chimiques des poudres  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (CTSe) obtenues par mécanosynthèse et des couches minces obtenues par évaporation thermique.

#### III.1.1. Caractérisations structurales:

L'étude structurale a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre (voir le chapitre précédent). La figure III.1, représente un spectre de diffraction des rayons X enregistré à partir d'une poudre de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  broyée mécaniquement à haute énergie pendant 4 heures, avec une vitesse de rotation fixée à 350 tours/min et comparé aux données de la fiche JCPDS de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (n° 03-065-4145). On observe la présence des pics de diffraction (111), (220), (311), (400), (331), (422), (511), (440), (531) et (620)) confirmant la structure cubique avec le groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ . Les pics sont nets et bien cristallisés, aucune observation de phases secondaires n'a été notée.

De plus, le tableau III.1 compare les valeurs expérimentales du paramètre  $2\theta$  avec celles de la fiche JCPDS pour les cinq premiers pics de diffraction



**Figure III.1 :** Spectre de diffraction des rayons X du  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  en poudre.

Composée	Nos valeurs		La fiche JCPDS		(hkl)
	$2\theta(^{\circ})$ (observés)	$d_{\text{hkl}}$ (observés)	$2\theta(^{\circ})$ (calculés)	$d_{\text{hkl}}$ (calculés)	
$\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$	27.28°	3.27	27.17°	3,27	(111)
	45.32°	2.00	45.17°	2.00	(220)
	53.69°	1.71	53.50°	1.71	(311)
	66.00°	1.42	65.81°	1.41	(400)
	72.74°	1.30	72.61°	1.30	(331)

**Tableau III.1 :** Comparaison entre les pics de diffractions observées sur le diffractogramme et la fiche JCPDS de CTSe.

### III.1.2. Détermination du paramètre cristallin:

Le paramètre cristallin de la poudre de CTSe broyée  $a = 5,68 \text{ \AA}$ , a été déterminé à partir de l'expression de la distance réticulaire  $d_{\text{hkl}}$  de la structure cubique décrite ci-dessous, ce qui est en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature [1-2].

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

$$a = d_{\text{(hkl)} } \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Où :

$d_{\text{hkl}}$  : Distance réticulaire.

h, k, l : Indices de Miller.

### III.1.3. Taille des cristallites (D) , densité de dislocation ( $\delta$ ) et déformations ( $\epsilon$ ):

On a utilisé deux méthodes :

#### ✚ Méthode de Scherrer :

La taille moyenne des cristallites (D) est déterminée en se basant sur la largeur à mi-hauteur ( $\beta$ ) du pic de diffraction le plus intense (111), en utilisant la formule de Scherrer suivante [3-4] :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.2})$$

Où :

$\lambda$  : Longueur d'onde des rayons X ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ).

K: Constante égale à 0,9.

$\beta$  : Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction le plus intense.

$\theta$ : L'angle de diffraction.

Pour l'angle  $2\theta=27.28^\circ$ , la largeur à mi-hauteur (FWHM) est de  $0.43^\circ$ . La taille des cristallites est estimée à environ 19,86 nm. La densité de dislocation ( $\delta$ ) peut être déduite de la valeur de la taille de la cristallite (D) en utilisant la formule Williamson et Smallman's suivante [5]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{III.3})$$

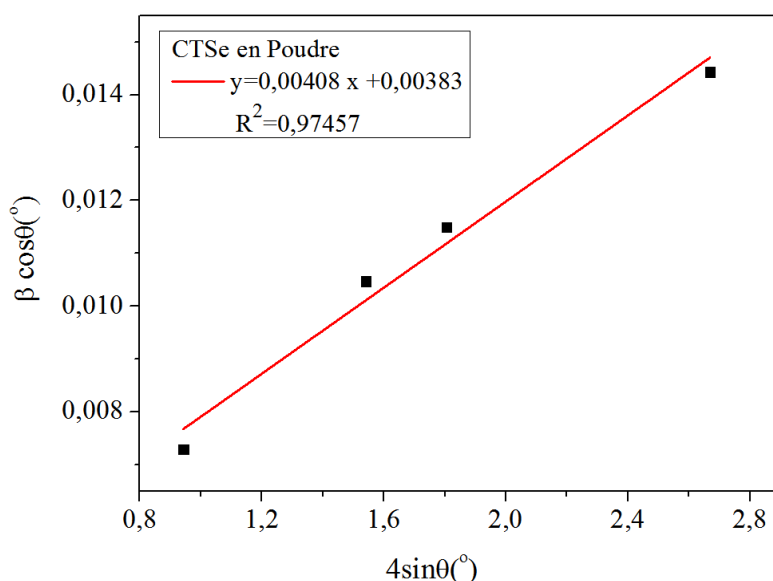
#### ✚ Méthode de Hall-Williamson:

Pour une meilleure appréciation, nous avons utilisé la formule de Hall-Williamson ci-dessous [6-7] pour estimer les valeurs de la taille des cristallites (D) et la densité de dislocation ( $\delta$ ). La figure III.2, représente le tracé de  $(\beta \cos \theta)$  en fonction de  $(4 \sin \theta)$  de la poudre  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  broyé. On observe que la droite ne passe pas par l'origine, ce qui peut être identifié avec l'expression générale  $y = ax + b$ .

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (\text{III.4})$$

La déformation ( $\epsilon$ ) peut être évalué à travers l'équation ci-dessous [8], le tracé a une pente positive et indique ainsi la présence d'une déformation en traction (0,41 %).

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (\text{III.5})$$



**Figure III.2:** Digramme de Hall -Williamson pour CTSe en poudre.

Les valeurs estimées pour la taille des cristallites ( $D$ ), la densité de dislocation ( $\delta$ ) et la déformation ( $\varepsilon$ ) de la poudre de (CTSe) sont résumées dans le tableau III.2 ci-dessous, en utilisant à la fois la méthode de Scherrer et la méthode de Hall-Williamson. On observe que la taille des cristallites de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  déterminée à l'aide de la formule de Hall-Williamson est plus grande que celle obtenue par la méthode de Scherrer. Cette différence est due au fait que la formule de Hall-Williamson est plus sensible aux petites tailles de cristallites que la méthode de Scherrer. En effet, la formule de Hall-Williamson prend en compte la distribution de la taille des cristallites, tandis que la méthode de Scherrer ne considère que la taille moyenne des cristallites.

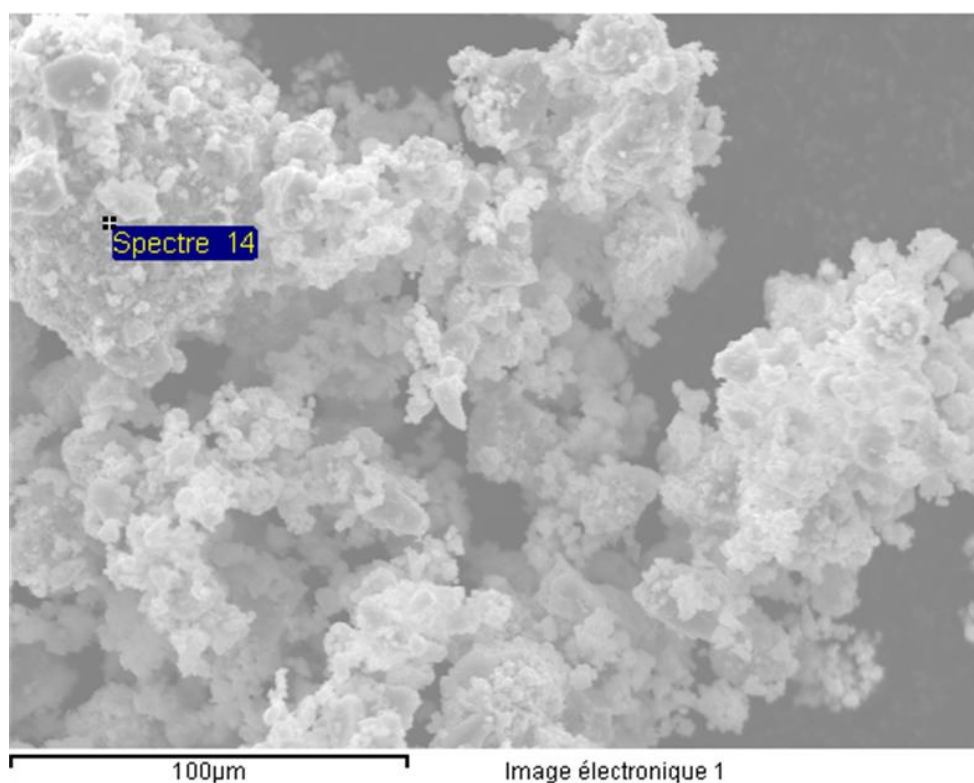
Temp de broyage (min)	Méthode de Scherrer		Méthode de Hall-Williamson	
	D(nm)	( $\delta$ )(lignes/cm <sup>2</sup> )	D (nm)	$\varepsilon (\times 10^{-3})$
240	19	$0.25 \times 10^{12}$	37	4.08

**Tableau III.2:** Valeurs de la taille des grains ( $D$ ), la densité des dislocations ( $\delta$ ) et La déformation ( $\varepsilon$ ) de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  en poudre.

### III.1.4 Caractérisations morphologiques :

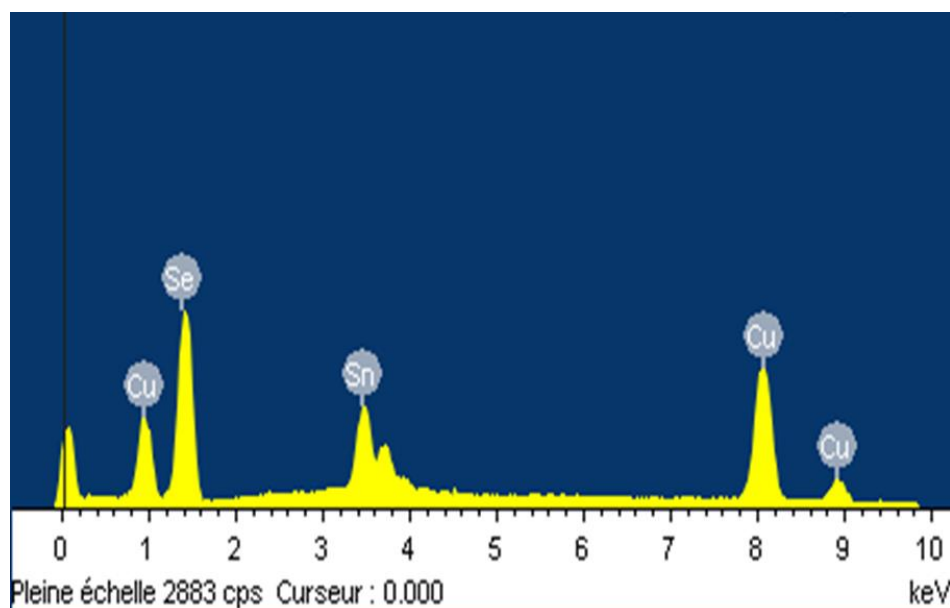
La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique utilisée pour caractériser la morphologie de surface, la taille et l'évolution des grains, ainsi que la composition des phases [9]. La morphologie de nos échantillons a été observée en mode

électrons secondaires à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de marque PHILIPS XL 30 FEG ESEM. En revanche, l'analyse de la composition chimique a été réalisée à l'aide d'un analyseur de rayons X par dispersion d'énergie (EDX) couplé au microscope électronique. La figure III.3, représente la morphologie de la surface de la poudre de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  broyée. L'image MEB montre clairement des agrégats constitués de petites particules compactes semblables à des nuages.



**Figure III.3:** Image MEB pour la morphologie de la surface de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  en poudre.

D'autre part, le résultat de l'analyse de rayons X par dispersion d'énergie (EDX) combiné à un microscope électronique à balayage (Jeol-JMS 6400), confirme que la poudre ne contient que les éléments de base Cu, Sn et Se qui sont détectés et quantifiés (voir la figure III.4). Les résultats de l'EDS permettent non seulement de déterminer avec précision la stœchiométrie d'un composé, mais aussi d'obtenir une estimation des concentrations des éléments constituant ce composé. La composition globale (Cu : 34,90 at%, Sn : 15,62 at%, Se : 49,48 at%) correspond à la structure cubique sans aucune autre phase binaire ( $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ,  $\text{SnSe}$  et  $\text{SnSe}_2$ .....etc.). La composition finale de la poudre élaborée correspond à la formule chimique suivante :  $\text{Cu}_{2,23}\text{Sn}_1\text{Se}_{3,17}$ , la poudre est presque stœchiométrique avec les rapports atomiques Cu/Sn de 2,23 et Se/ (Cu + Sn) de 0,98.



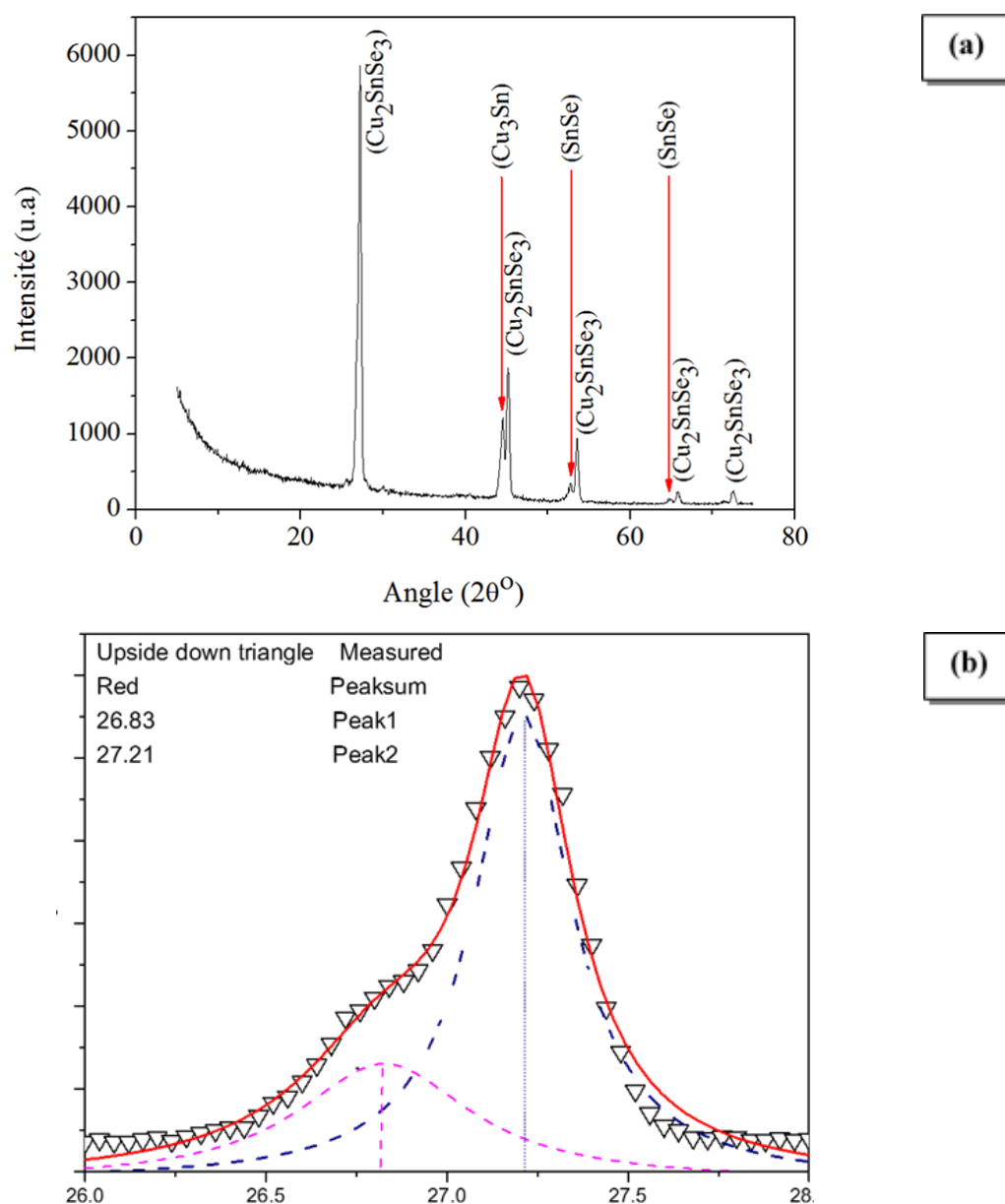
**Figure III.4:** L'analyse de rayons X par dispersion d'énergie (EDX) de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  en poudre.

## III.2. Etude de $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ en couche mince

### III.2.1. Caractérisations structurales:

La couche mince de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  a été déposée sur un substrat de verre par évaporation thermique à une température de  $T_S=400$  °C, sous un vide d'environ  $10^{-6}$  Torr pendant deux heures. Le spectre de diffraction de rayons X de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  en couche mince est présenté sur la figure III.5. (a). Les principales raies situées aux angles  $2\theta = 27,21^\circ, 45,19^\circ, 53,55^\circ, 65,81^\circ, 72,53^\circ$  correspondent respectivement aux plans : (111), (220), (311), (400), (331).

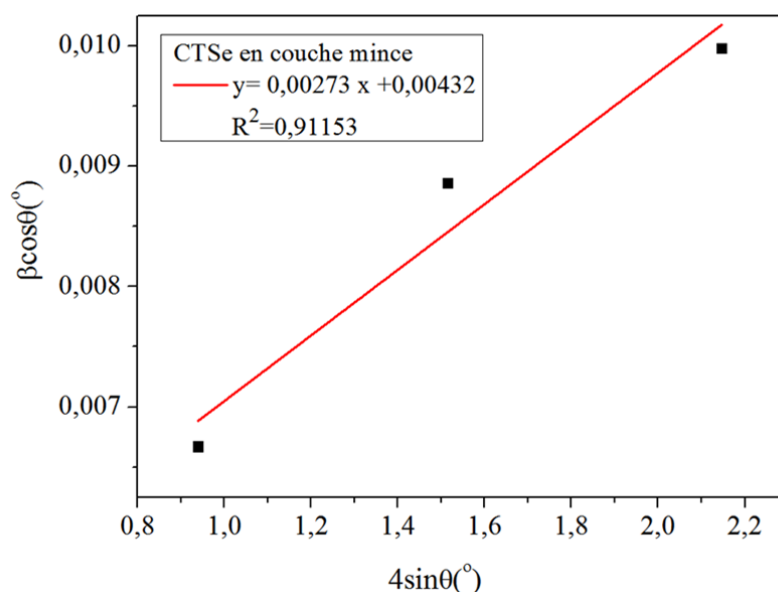
Ces derniers pics observés confirment la structure cubique du  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , en accord avec les pics les plus intenses indiqués dans la fiche JCPDS du matériau (n° 03-065-4145). Cependant, le pic d'épaule situé entre  $2\theta = 26^\circ$  et  $28^\circ$  est composé de deux pics à  $2\theta = 26,83^\circ$  et  $27,21^\circ$ . Les caractéristiques des différents pics obtenus par déconvolution à l'aide de fonctions de type Lorentziennes du pic expérimental sont représentées sur (la figure III.5. (b)). Ces derniers sont associés à la phase binaire  $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ . De plus, on peut également indiquer la présence de deux phases binaires localisées aux pics de faible intensité,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  (Fiche JCPDS n° 03-065-9057) à  $2\theta = 44,49^\circ$  et  $\text{SnSe}$  (Fiche JCPDS n° 36-1042) situé à  $2\theta = 52,78^\circ$  et  $64,90^\circ$ . Le paramètre cristallin a été déterminé comme étant  $a = 5,67$  Å en utilisant l'équation (III.1) ci-dessus. Cette valeur est en bon accord avec celles rapportées par d'autres chercheurs [10-11-12].



**Figure III.5 :**(a) Spectre de diffraction des rayons X de la couche mince de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , (b) Déconvolution du pic expérimental entre  $2\theta = 26^\circ$  et  $28^\circ$ .

D'après le spectre de diffraction des rayons X du couche mince de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , la taille moyenne des cristallites ( $D$ ) est de 21,72 nm en utilisant la formule de Scherrer (Equation III.2) avec ( $2\theta=27,17^\circ$  et  $\beta =0,39^\circ$ ) et la densité de dislocation  $\delta = 0,21 \times 10^{12}$  lignes/cm<sup>2</sup> selon la formule de Williamson et Smallman's (Equation III.3). Le tracé de ( $\beta \cos \theta$ ) en fonction de ( $4 \sin \theta$ ) présenté sur la figure III.6, conduit aux valeurs de ( $D$ ) et ( $\epsilon$ ) (voir tableau III.3).

À partir de la pente du graphique, la déformation correspondante ( $\epsilon$ ) du film mince de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  en traction est de 0,27 %.



**Figure III.6:** Digramme de Hall -Williamson pour CTSe en couche mince.

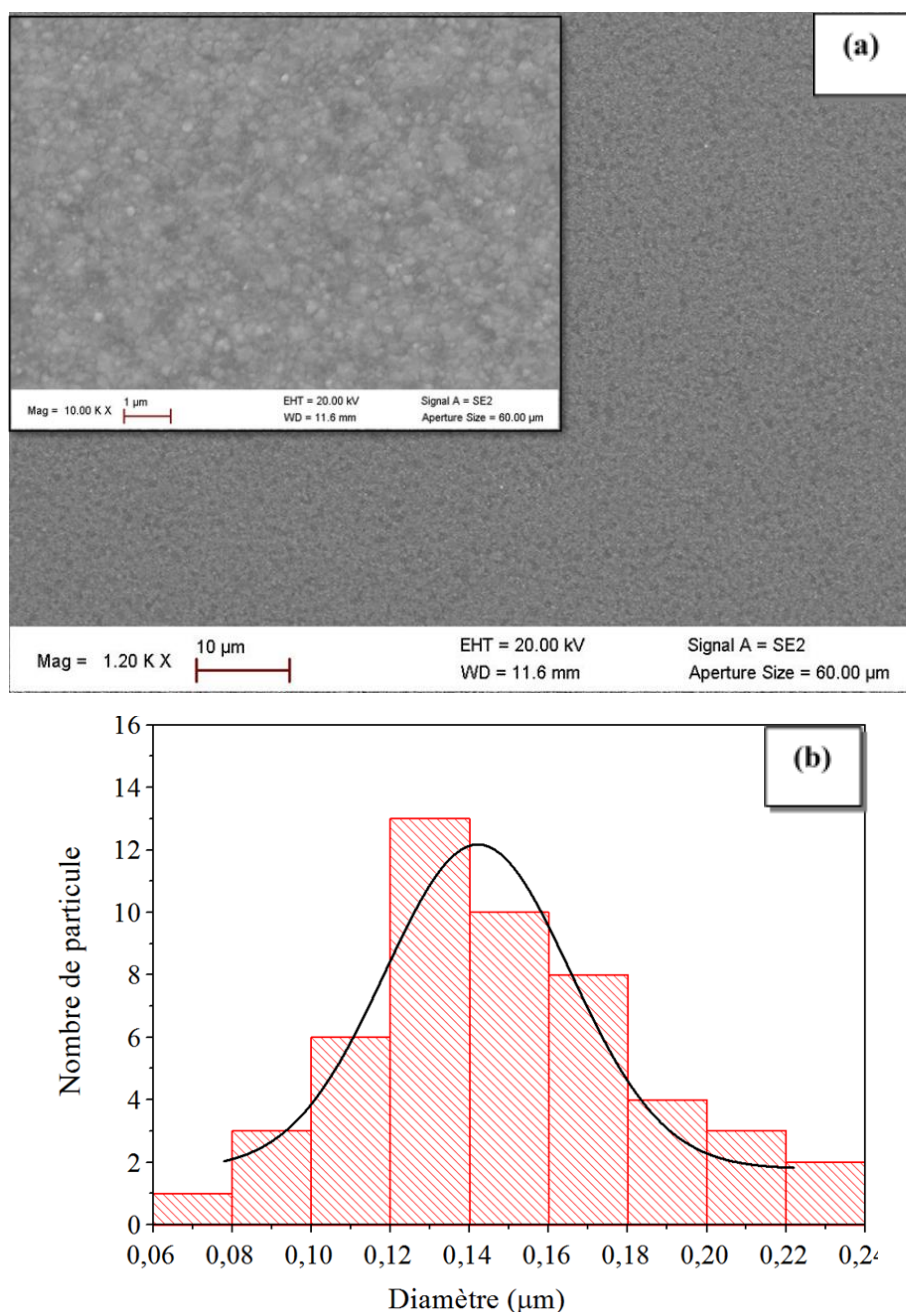
Méthode de Scherrer		Méthode de Hall- Williamson	
D(nm)	( $\delta$ )(lignes/cm <sup>2</sup> )	D(nm)	$\epsilon$ ( $\times 10^{-3}$ )
21	$0.21 \times 10^{12}$	33	2.73

**Tableau III.3:** Valeurs de la taille des grains (D), la densité des dislocations ( $\delta$ ) et la déformation ( $\epsilon$ ) de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  en couche mince.

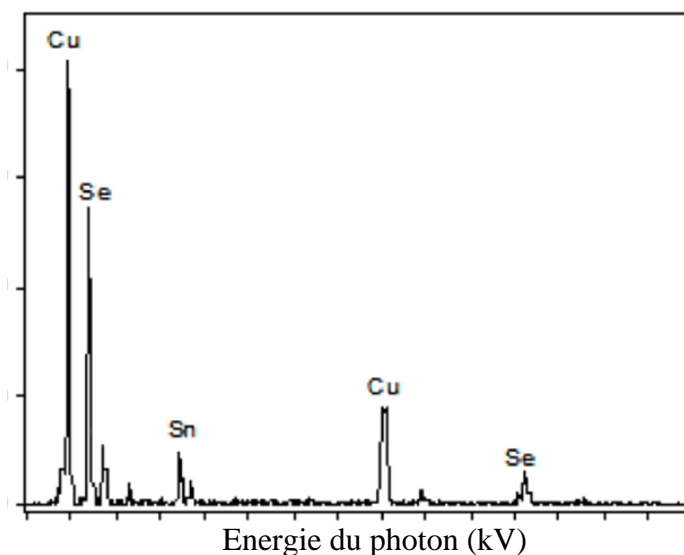
### III.2.2. Caractérisations morphologiques :

La morphologie de surface de la couche mince de CTSe est représentée sur la figure III.7. (a). Cette image révèle une surface homogène sans fissures. La zone encadrée à gauche représente un grossissement plus élevé de l'image MEB correspondante, où la taille des cristaux peut être mesurée et un mélange de petits et gros granulés sphériques est clairement identifié. Nous avons tracé les nombres de grains en fonction de leur taille à partir du programme ImageJ (voir la figure III.7. (b)), un logiciel d'analyse et de traitement d'image créé par Wayne Rasband. Cet histogramme est cohérent avec la distribution statistique du diamètre des particules observées sur les images MEB. On observe que la majorité des cristaux a une dimension de  $0,14 \mu\text{m}$ . De plus, la composition moyenne (en at. %) du film, obtenue par analyse EDX est la suivante : Cu = 40,45 %, Sn = 12,62 %, Se = 46,93 %. Cette analyse indique que les concentrations de Cu et Se sont supérieures à la concentration de Sn (voir la figure III.8). Les ségrégations de phases binaires et les fortes déviations de composition sont des caractéristiques typiques des films de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  non stœchiométriques.

Ainsi, la nature, la quantité et la distribution spatiale des phases supplémentaires sont déterminées par la composition totale de l'échantillon et les conditions de préparation. L'écart par rapport à la composition idéale et l'hétérogénéité structurale peuvent fortement affecter les propriétés optiques et électriques et doivent être étudiés à l'échelle macroscopique et microscopique.

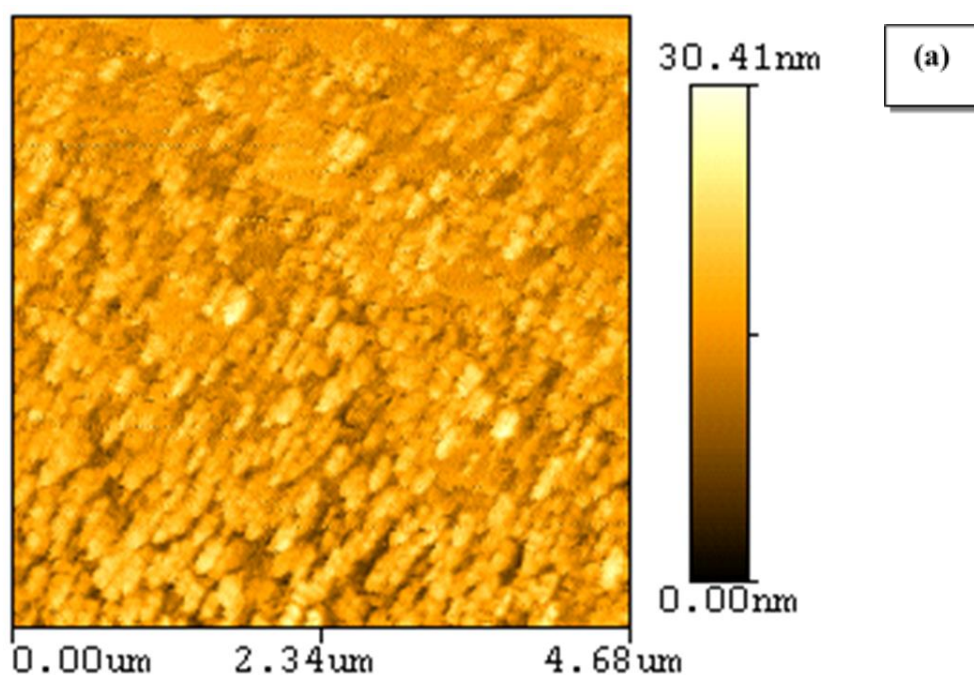


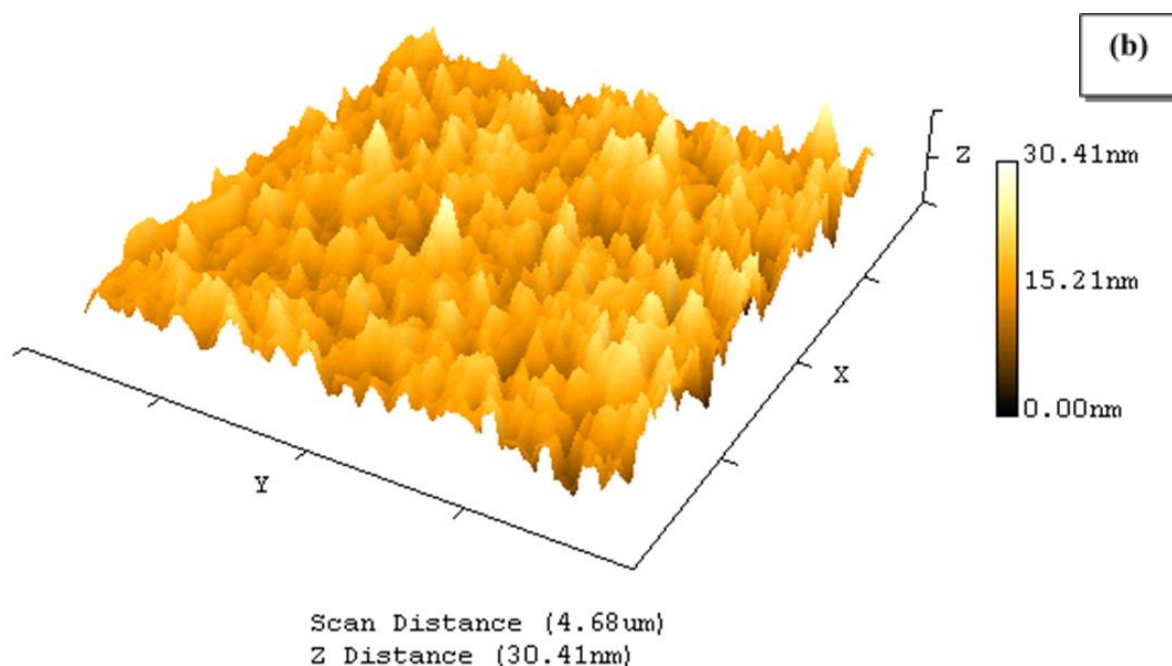
**Figure III.7 :** (a) Image MEB représentant la morphologie de la surface de la couche mince de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . (b) Histogramme de la distribution des cristallites en fonction de la taille cristallite de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  en couche mince.



**Figure III.8 :** Spectres d'analyses quantitatives par EDS de la couche mince CTSe.

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique qui permet d'obtenir des informations complémentaires sur la surface de l'échantillon, notamment des images de la structure et de la topographie de la surface à l'échelle nanométrique. Dans la figure III.9, nous présentons des images AFM 2D (a) et 3D (b) pour l'échantillon  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  étudié déposé sur des substrats en verre Corning. Les images AFM montrent des grains nanométriques bien définis dispersés uniformément sur toute la surface, avec une rugosité quadratique moyenne (RMS), une rugosité moyenne et des valeurs de hauteur moyenne de 3,04 nm, 2,38 nm et 26,74 nm, respectivement.





**Figure III.9:** Image AFM : (a) 2D et (b) 3D de la couche mince CTSe.

### III.3. Caractérisations optiques :

#### III.3.1. Transmission, Réflexion et Coefficient d'absorption optique ( $\alpha$ ):

La figure III.10, montre les spectres de transmission (T) et de réflexion (R) du  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  dans le domaine de longueurs d'onde [500-2500] nm. On observe que les amplitudes de transmission et de réflexion présentent une variation périodique en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ). La présence d'interférences dans les spectres  $T(\lambda)$  et  $R(\lambda)$  atteste de la haute perfection structurale de la couche. A partir des données de réflexion et de transmission, on peut déterminer le coefficient d'absorption optique ( $\alpha$ ) du  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  en utilisant l'expression ci-dessous [13]. La figure III.11 présente la variation du coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) en fonction de l'énergie du photon incident ( $h\nu$ ) pour la couche mince du  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . La valeur du coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) du  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  peut être estimée à environ  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ .

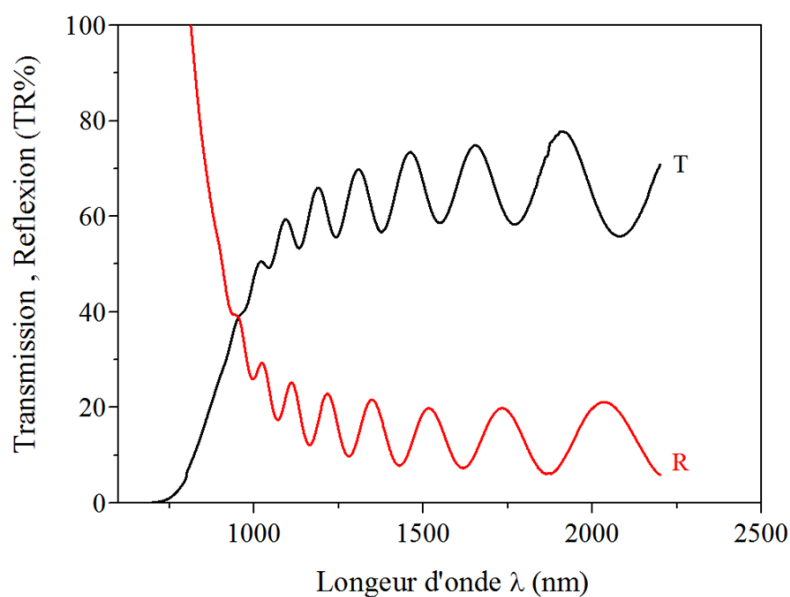
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{(1-R)^2}{T} \right) \quad (\text{III.6})$$

Où :

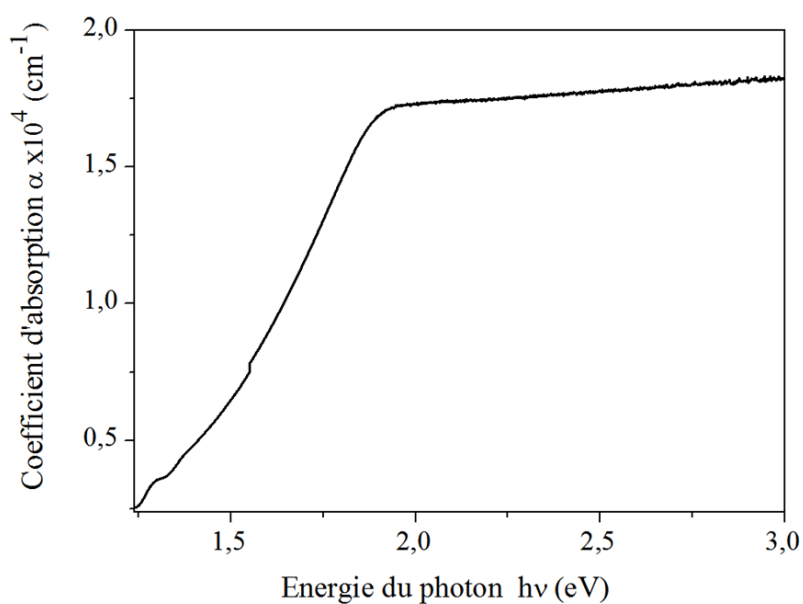
d : Epaisseur de la couche CTSe.

R : Réflexion.

T : Transmission.



**Figure III.10 :** Spectre de transmission et de réflexion en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) d'une couche mince du CTSe.



**Figure III.11 :** Coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) en fonction de l'énergie ( $h\nu$ ) d'une couche mince du CTSe.

### III.3.2. L'épaisseur ( $d$ ) de la couche mince $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ :

La méthode d'enveloppe a été développée par Swanepoel [14], s'avérant être une approche à la fois simple et efficace. Le spectre de transmission de la couche enregistré dans le domaine de longueurs d'onde [500-2500 nm] est représenté sur la figure III.12. Les franges d'interférence observées dans ce spectre ont été utilisées pour calculer certains paramètres optiques essentiels, notamment l'indice de réfraction ( $n$ ). En utilisant les équations (III.7) et

(III.8) avec une valeur connue de l'indice de réfraction du substrat de verre ( $s = 1,51$ ) [14-15]. De plus, l'équation (III.9) a été employée pour déterminer l'épaisseur ( $d$ ) qui a été évaluée à  $4,419 \mu\text{m}$ . Dans les spectres de transmission, les valeurs maximales de transmission sont notées ( $T_M$ ) et les valeurs minimales sont désignées ( $T_m$ ). Chacune de ces valeurs correspond à un maximum ou un minimum observé dans le spectre.

Les équations utilisées sont les suivantes :

Calcul de la période d'interférence ( $N$ ) :

$$N = 2s \left( \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} \right) + \left( \frac{S^2 + 1}{2} \right) \quad (\text{III.7})$$

Calcul de l'indice de réfraction ( $n$ ) :

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - S^2}} \quad (\text{III.8})$$

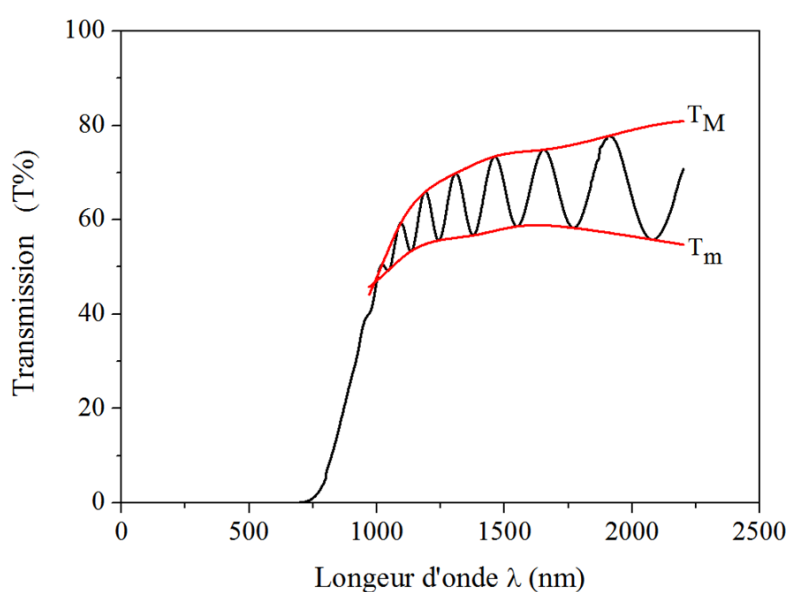
Calcul de l'épaisseur ( $d$ ) :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (\text{III.9})$$

Ces équations permettent de déterminer des caractéristiques optiques cruciales de la couche mince à partir des franges d'interférence observées dans le spectre de transmission, fournissant ainsi des informations précieuses sur ses propriétés optiques.

Où :

$n_1$  et  $n_2$  : Indices de réfraction pour deux maxima adjacents correspondant aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ .



**Figure III.12 :** Spectre de transmission du film CTSe pour le calcul de l'épaisseur.

### III.3.3. Gap d'énergie ( $E_g$ ):

La bande interdite d'énergie optique pour un semi-conducteur peut être estimée grâce à la théorie de l'absorption fondamentale. Cette théorie montre qu'au bord de l'absorption optique, la bande interdite d'énergie ( $E_g$ ) et le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) sont associés de la manière suivante [16] :

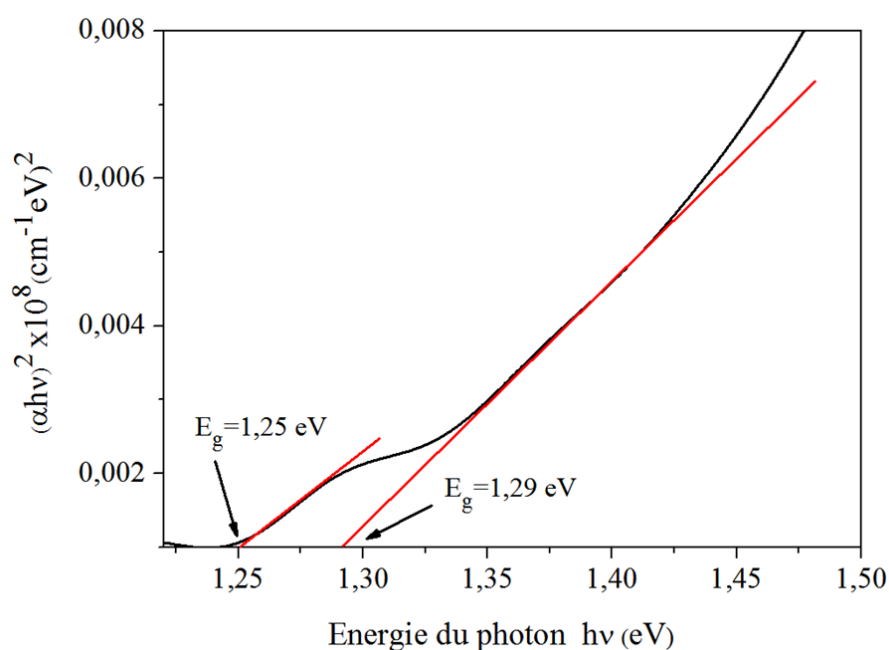
$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{III.10})$$

Où :

A : Un paramètre qui dépend de la probabilité de transition.

$E_g$  : L'énergie du gap avec n pris comme 1/2 pour le matériau à bande interdite directe.

La figure III.13 présente le spectre de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon ( $h\nu$ ) pour un film mince de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . La valeur de la bande interdite d'énergie peut être déterminée par extrapolation de la partie linéaire du tracé à  $\alpha = 0$ . La bande interdite d'énergie estimée pour le film  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  est de 1,29 eV, ce qui est inférieur à celui des films minces utilisant une synthèse colloïdale par injection à chaud (1,34 eV) [17] et à celui de la valeur des films CTSe développés au moyen d'une réaction chimique à l'état solide entre les précurseurs binaires déposés séquentiellement (CuSe/SnSe) dans un processus en deux étapes (1,6 eV) [18]. Il est possible que la deuxième bande interdite de 1,25 eV soit associée à la phase binaire  $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  ou SnSe.



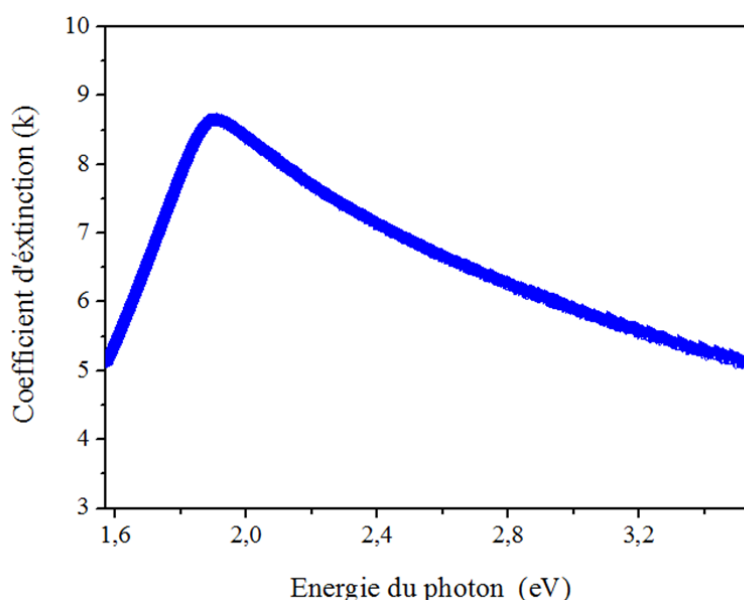
**Figure III.13:** L'allure du  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  du film CTSe.

### III.3.4. Coefficient d'extinction ( $K$ ) :

La figure III.14, représente la mesure de la fraction de lumière perdue due à la diffusion et à l'absorption par unité de distance du milieu participant. Cette mesure consiste à calculer le coefficient d'extinction en utilisant la relation ci-dessous [19] :

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (\text{III.11})$$

On observe une augmentation de la valeur de ( $k$ ) en raison de l'augmentation de l'absorption dans la plage [1.5eV -1.90 eV]. Le maximum de ( $k$ ) correspond à l'énergie du photon d'environ 2 eV. On observe alors une diminution du coefficient d'extinction avec l'augmentation de l'énergie du photon montre que la fraction de lumière perdue en raison de la diffusion et de l'absorbance diminue.



**Figure III.14:** Variation du coefficient d'extinction ( $k$ ) en fonction de l'énergie de la couche mince  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .

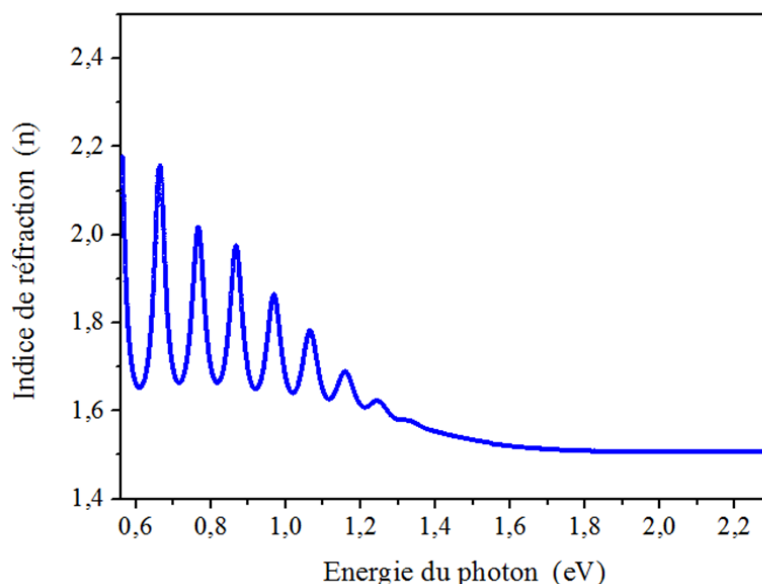
### III.3.5. Indice de réfraction ( $n$ ) :

L'indice de réfraction ( $n$ ) de la couche mince de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  a été estimé en utilisant l'expression suivante [20] :

$$n = \left[ \frac{1+R}{1-R} \right] + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (\text{III.12})$$

Il est bien établi que l'indice de réfraction ( $n$ ) d'un semi-conducteur diminue avec l'augmentation de l'énergie du photon. Cette diminution peut être corrélée à une augmentation

de la transmission et à une réduction du coefficient d'absorption. De plus, la diminution de l'indice de réfraction reflète le comportement de dispersion normal du matériau. La figure III.15, représente la distribution spectrale de l'indice de réfraction. On remarque que le maximum de l'indice de réfraction qui est d'environ 2,20, correspond à une énergie photonique de 0,56 eV pour la couche mince de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  déposée.



**Figure III.15:** Variation de l'indice de réfraction ( $n$ ) en fonction de l'énergie de la couche mince  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .

De nombreuses recherches ont établi une relation directe entre l'indice de réfraction et l'énergie du gap. Dans le cadre de cette étude, l'indice ( $n$ ) a été calculé en utilisant cinq modèles différents, tous directement liés à  $E_g$ .

- ✓ L'un de ces modèles est une relation simple proposée par Moss basée sur le modèle atomique [21]:

$$n^4 E_g = K \quad (\text{III.13})$$

Où :

$E_g$  : Gap optique expérimentale.

$K$  : Constante égale 95 eV.

- ✓ Ravindra et al ont proposé une relation linéaire décrivant la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du gap dans les semi-conducteurs [22,23], exprimée comme suit :

$$n = 4.08 - 0.62 E_g \quad (\text{III.14})$$

- ✓ Dans un semi-conducteur, l'indice de réfraction diminue avec l'augmentation de l'énergie de la bande interdite  $E_g$ . Une autre relation, la relation Hervé-Vandamme [24], est donnée par :

$$n^2 = 1 + \left( \frac{A}{E_g + B} \right)^2 \quad (\text{III.15})$$

Où :

A : Constante égale 13.6 eV.

B : Constante égale 3.4 eV.

- ✓ L'expression empirique de Reddy et Anjaneyulu [25] est la suivante :

$$E_g e^n = 36.3 \quad (\text{III.16})$$

- ✓ Le modelé de Reddy Ahammed, est une simple modification de la relation de Moss originale par l'ajout d'un deuxième constant arbitraire (0,365). Ce modèle n'est valable que pour les semiconducteurs à bande interdite supérieur ou égale à  $E_g \geq 0,365$  eV [26].

$$n^4(E_g - 0.365) = 154 \quad (\text{III.17})$$

L'écart moyen en pourcentage de l'indice de réfraction est calculé à l'aide de la relation suivante:

$$\Delta n = \frac{100 |n_{\text{exp}} - n_{\text{relation}}|}{n_{\text{exp}}} \quad (\text{III.18})$$

Où:  $n_{\text{exp}}$  et  $n_{\text{relation}}$  Sont les indices de réfraction expérimentaux et estimés par différentes méthodes cités précédemment, respectivement.

Les résultats sont présentés dans le tableau III.4.

Méthode	Indice de réfraction	$\Delta n$
Moss	2.93	32.72
Ravindra et autres proposent	3.28	49.09
Hervé-Vandamme	3.07	39.40
Reddy et Anjaneyulu	3.34	51.81
Reddy Ahammed	2.72	23.64

**Tableau III. 4:** Indice de réfraction (n) et pourcentage de déviation ( $\Delta n$ ) de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  calculés par différentes méthodes.

### III.3.6. Paramètres diélectriques ( $\epsilon_1$ , $\epsilon_2$ ):

La Figure III.16 représente la variation du constant diélectrique, une grandeur physique complexe qui possède une partie réelle et une partie imaginaire. La partie réelle de la constante diélectrique ( $\epsilon_1$ ) est associée à la capacité d'un matériau, tandis que la partie imaginaire ( $i\epsilon_2$ ) est liée à la dissipation d'énergie dans un matériau. Par conséquent, les équations suivantes [27] sont utilisées pour calculer la partie réelle et la partie imaginaire de la constante diélectrique

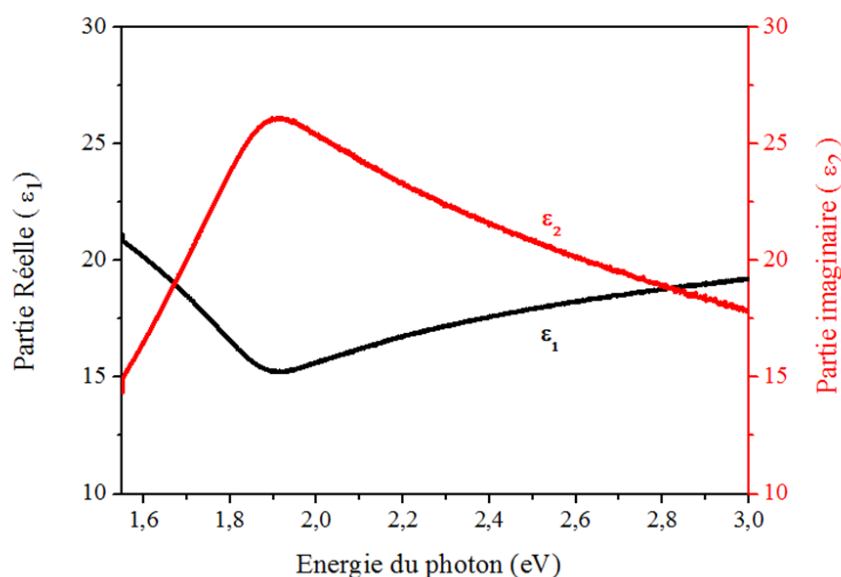
$$\epsilon_1 = n^2 + k^2 \quad (\text{III.19})$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (\text{III.20})$$

Où :

n : Indice de réfraction.

k : Coefficient d'extinction.



**Figure III.16 :** Variation des paramètres diélectriques ( $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ) en fonction de l'énergie de la couche mince  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .

D'après la figure, on observe que la partie réelle ( $\epsilon_1$ ) présente une dépendance énergétique croissante jusqu'à une valeur maximale à une énergie photonique de 1,90 eV, puis diminue. Tandis que la partie imaginaire ( $\epsilon_2$ ) présente une dépendance énergétique décroissante jusqu'à une valeur minimale à une énergie photonique de 1,90 eV, puis connaît une augmentation soudaine à mesure que l'énergie photonique augmente davantage.

### III.3.7. Conductivité optique ( $\sigma$ ) :

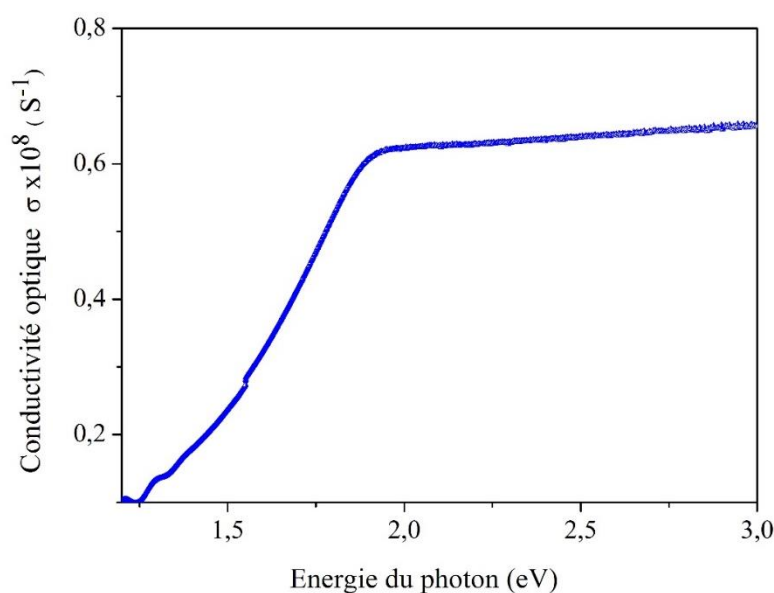
La conductivité optique dépend directement du coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) et de l'indice de réfraction ( $n$ ) du matériau et suit la même tendance en fonction de l'augmentation de l'énergie du photon. Elle a été obtenue en utilisant la formule suivante [28] :

$$\sigma = \frac{\alpha n c}{4\pi} \quad (\text{III.21})$$

Où :

c: Vitesse de la lumière dans le vide

La variation de la conductivité optique ( $\sigma$ ) du  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  est présentée dans la figure III.17. On remarque que la conductivité optique augmente de manière significative dans la plage d'énergie comprise entre [1,19 eV -1.94 eV]. Cette augmentation est attribuable à une forte croissance du coefficient d'absorption dans cette gamme d'énergie. La valeur maximale de la conductivité optique pour le film mince étudié atteint  $0.66 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  à 3 eV.



**Figure III.17 :** Variation de la conductivité optique ( $\sigma$ ) en fonction de l'énergie pour la couche mince de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .

### III.4. Caractérisations électriques :

Les propriétés électriques des films de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  sont essentielles pour l'optimisation des conditions de préparation, ainsi que pour divers traitements tels que le recuit et les effets des additifs en vue de leur utilisation dans les cellules solaires. La méthode de la sonde chaude est utilisée pour déterminer le type de conduction électrique dans le film  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , tandis que les mesures de résistance sont effectuées à l'aide du système de mesure standard de

l'effet Hall. Le film présente une conductivité de type « p ». La concentration des porteurs ( $n_p$ ), la mobilité ( $\mu_H$ ) et la résistivité ( $\rho$ ) ont été mesurées à une température du substrat  $T_s = 400^\circ\text{C}$  :  $10,04 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $94,33 \text{ cm}^2/\text{V s}$  et  $30,49 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ , respectivement.

La valeur de la résistance électrique est légèrement supérieure à la valeur des films minces évaporés thermiquement ( $1,01 \Omega \text{ cm}$ ) [29], des films minces pulvérisés ( $0,12 \Omega \text{ cm}$ ) [30] et des films élaborés par encre nanoscopique qui implique généralement la préparation de particules nanométriques dispersées dans un liquide, souvent utilisées dans des applications telles que l'impression de dispositifs électroniques, la fabrication de capteurs ou d'autres applications liées aux nanotechnologies ( $0,25 \Omega \text{ cm}$ ) [31]. Cependant, elle reste inférieure à celle des films minces évaporés par la méthode flash ( $16 \text{ à } 124 \Omega \text{ cm}$ ) [32] et inférieure à celle des films minces de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  évaporé par faisceau d'électrons ( $2,13 \Omega \text{ cm}$ ) [33].

Les résultats de cette étude indiquent que les films de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  préparés par dépôt en phase vapeur possèdent des propriétés électriques répondant aux exigences des cellules solaires. Ces propriétés peuvent être optimisées en ajustant les conditions de préparation, telles que la pression de dépôt, la composition du gaz de dépôt et la température du substrat.

## *Partie 2 : Le quaternaire $Cu_2FeSnSe_4$*

L'incorporation d'un élément moins coûteux dans la composition des couches minces des dispositifs photovoltaïques, comme les cellules solaires, est une stratégie répandue pour réduire les coûts de fabrication. Le fer se distingue par un rapport élevé entre son abondance et sa production annuelle, avec une concentration d'environ 63 000 ppm par rapport à une production annuelle de  $1,15 \times 10^9$  tonnes [34]. En réalité, le fer constitue environ 5 % de la croûte terrestre, ce qui en fait le quatrième élément le plus abondant après l'oxygène, le silicium et l'aluminium [35]. Le fer se trouve dans la nature principalement sous forme de minéraux d'oxyde de fer tels que la sidérite ( $FeCO_3$ ), la magnétite ( $Fe_3O_4$ ) et l'hématite ( $Fe_2O_3$ ). De plus, le manteau inférieur de la terre est principalement composé de composés à base de fer, tels que la ferropériclase (Mg, Fe) O et la perovskite de silicate (Mg, Fe)  $SiO_3$  [36]. La production industrielle du fer utilise principalement des minerais de fer, principalement la magnétite et l'hématite et implique une réaction carbothermique pour réduire les sources en métal [37].

Le fer (Fe) est un élément ferromagnétique dont la dureté se situe généralement entre 4 et 5 sur l'échelle de Mohs. De plus, il présente un avantage économique indéniable par rapport à d'autres éléments, constituant environ 4,7 % de la masse de la croûte terrestre. En raison de ces caractéristiques, nous avons décidé d'incorporer 1,76 g de fer au premier composé ternaire  $Cu_2SnSe_3$  et d'observer l'évolution de ces propriétés. Les caractéristiques optiques ont été réalisées sur les couches déposées sur un substrat en silicium Si(100) dopé au bore avec une concentration de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , à l'aide d'un ellipsomètre.

Certaines propriétés du fer sont résumées dans le tableau III.5 [38].

Elément	Fe
Structure électronique	[Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>
Nombre atomique	26
Rayon atomique (Å)	1.27
Paramètre cristallin de la structure	$\alpha$ , $\beta$ , $\delta$ -cc (A2) $\gamma$ -cfc (A2)
Paramètre de maille (Å) pour la phase $\gamma$ -cfc	3.6468 (à 900 °C)
Coefficient de diffusion pour la phase $\gamma$ -cfc (m <sup>2</sup> /s)	2.19 10 <sup>-15</sup>
Point de fusion (°C, K)	1535.1808
Coefficient de dilatation thermique à 20 °C (10 <sup>-6</sup> /°C) pour la phase $\gamma$ -cfc	12
Etat magnétique	Ferromagnétique ( $\alpha$ -Fe) Antiferromagnétique ( $\gamma$ -Fe)
Température du Curie (°C, K)	(cc $\alpha$ -Fe) 770.1043
Température de Néel (°C, K)	(cfc $\gamma$ -Fe) -203.70
Moment atomique $\mu_B$ /atome	2.2

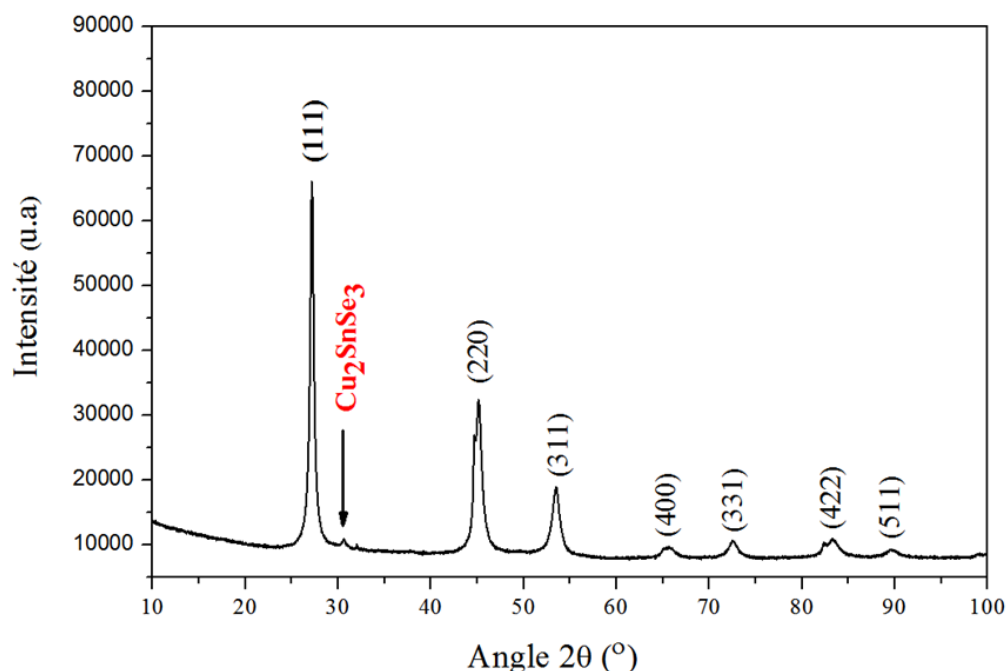
**Tableau III. 5** : L'élément pur de Fe et leurs propriétés [38].

### III.5. Etude de Cu<sub>2</sub>FeSnSe<sub>4</sub> en poudre

#### III.5.1. Caractérisations structurales:

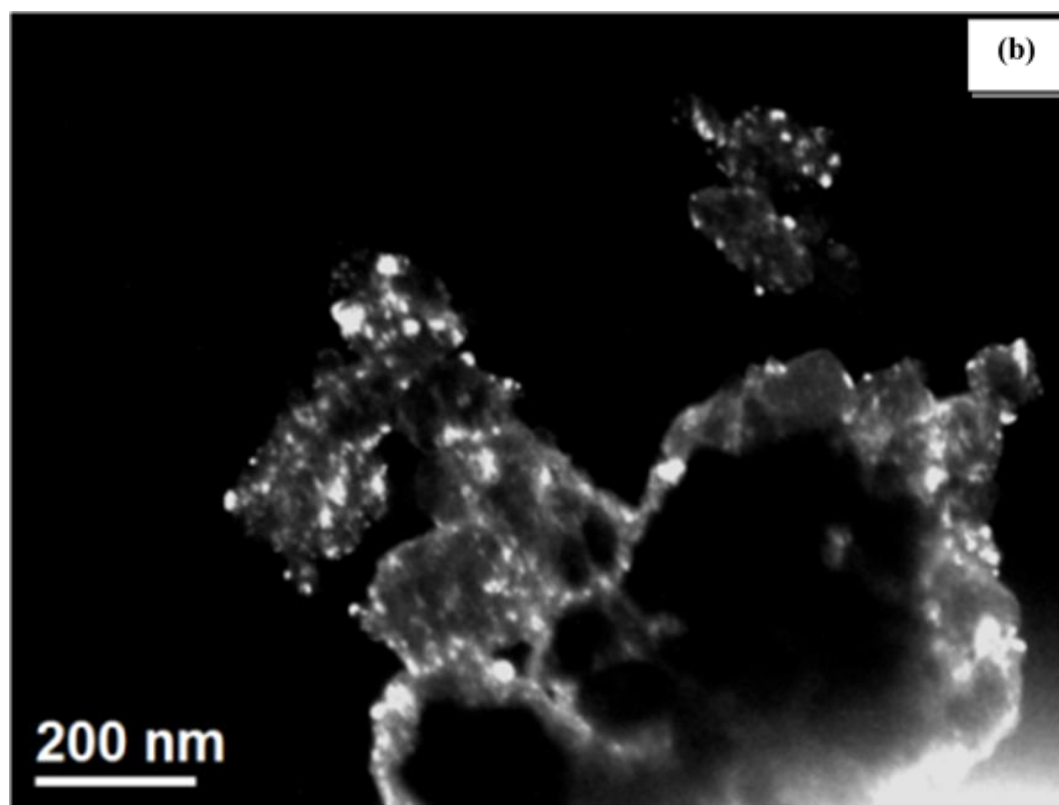
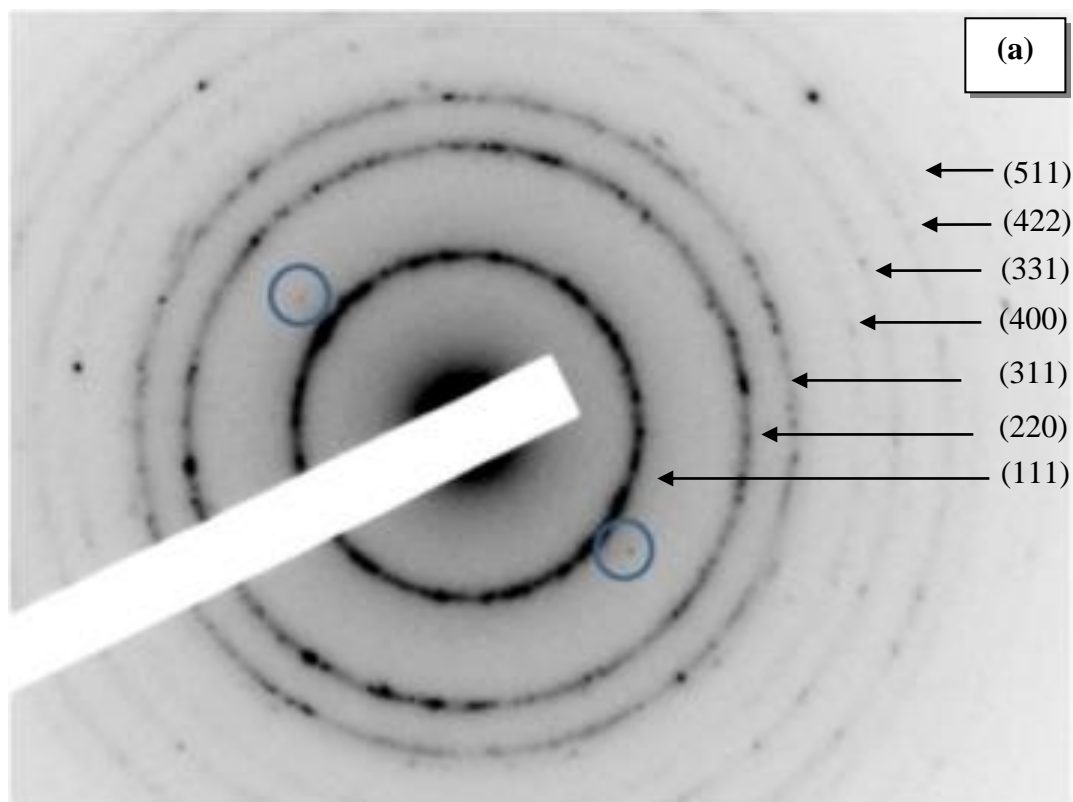
La figure III.18, représente le spectre de diffraction des rayons X enregistré de la poudre Cu<sub>2</sub>FeSnSe<sub>4</sub> obtenue par broyage mécanique à haute énergie pendant 3 heures et 30 minutes à une vitesse de rotation de 300 tours/min. On observe la présence des pics de diffraction les plus intenses situés aux angles  $2\theta = 27,18^\circ$ ,  $45,15^\circ$ ,  $53,51^\circ$ , ainsi que des pics de faible intensité aux angles  $2\theta = 65,61^\circ$ ,  $72,56^\circ$ ,  $83,26^\circ$ ,  $89,68^\circ$ . Ces pics sont respectivement attribués aux plans : (111), (220), (311), (400), (331), (422), (511). Tous les pics correspondent à la structure cubique de Cu<sub>2</sub>FeSnSe<sub>4</sub> (JCPDS n° 27-0167) avec un paramètre cristallin  $a = 5,68 \text{ \AA}$ . Cette valeur est en accord avec celles trouvées dans d'autres études [39].

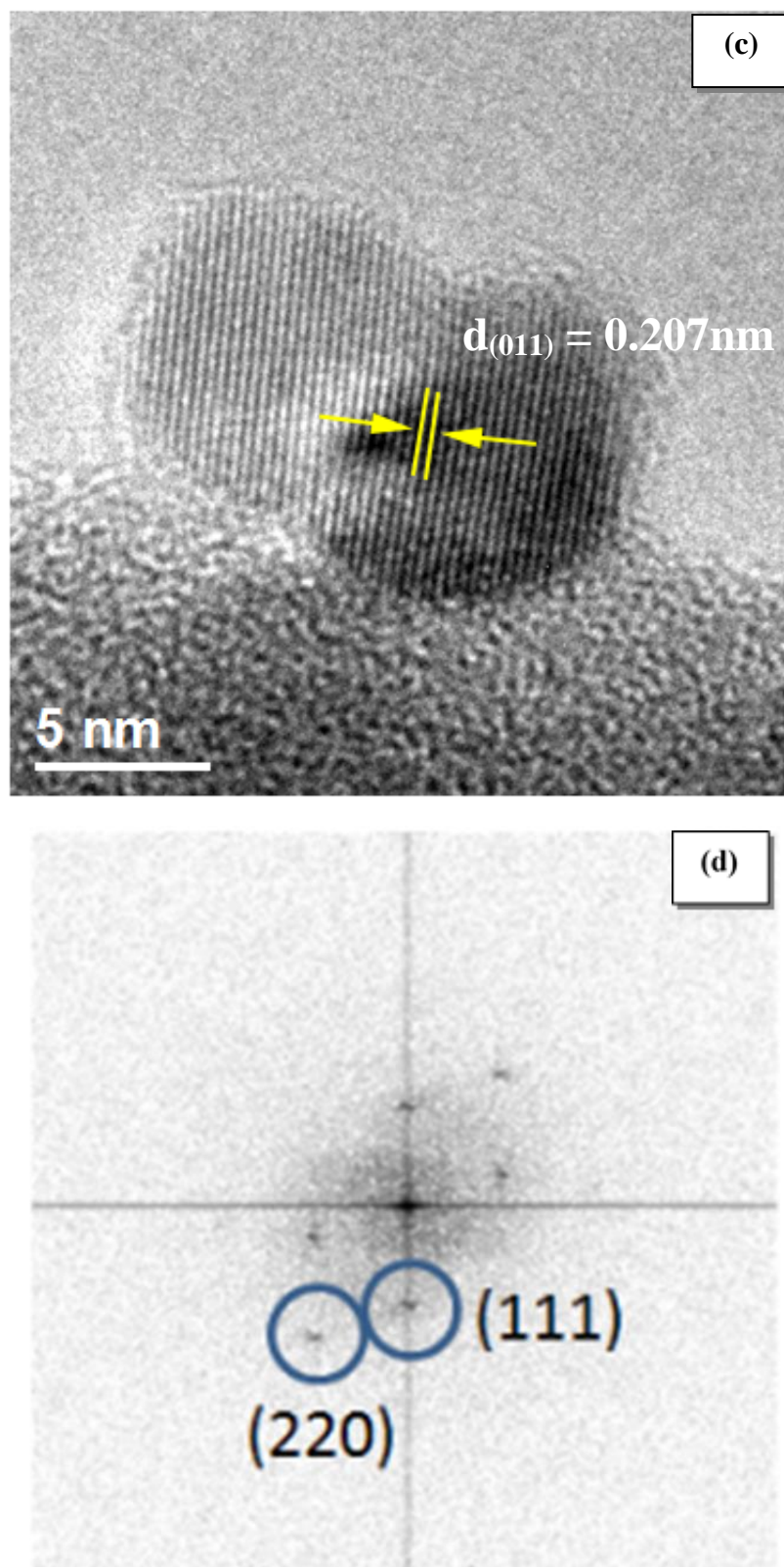
Cependant, il est également à noter la présence d'une phase ternaire  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (JCPDS n° 89-2879) de très faible intensité, située à l'angle  $2\theta = 30,71^\circ$ .



**Figure III.18 :** Spectre de diffraction de rayons X de  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  en poudre.

La figure III.19. (a) présente le cliché de diffraction (SAED: Selected Area Electron Diffraction) de la poudre broyée. On observe une bonne cristallisation. Les anneaux obtenus ont tous été indexés comme les anneaux de diffraction de la structure cubique. Il s'agit des raies (111), (220), (311), (400), (331), (422) et (511). Cela est en accord avec les résultats de la diffraction des rayons X. La figure. III.19. (b) montre l'image TEM en champ clair de CFTSe en poudre. Une image à haute résolution TEM (HREM) d'un grain et sa transformée de Fourier correspondante est compatible avec la structure cubique selon l'axe (011) du fer et une distance interréticulaire de  $d_{(011)} = 0,207$  nm représenté dans la figure III.19. (c). La figure III.19. (d) illustre la transformation de Fourier correspondante de l'image HREM de la figure III.19. (c) et confirme également la structure cubique du grain, les deux points de diffraction (cerclés en bleu) correspondent au fer (Fe).





**Figure III.19 :**(a) Le diagramme de diffraction d'électrons (SAED) correspondant à la zone sélectionnée, (b) Image en microscopie électronique en transmission de champ clair (TEM), (c) Image TEM en haute résolution d'un grain selon l'axe de zone [011], (d) L'image HREM, analysée par transformation de Fourier confirme la structure cubique du grain.

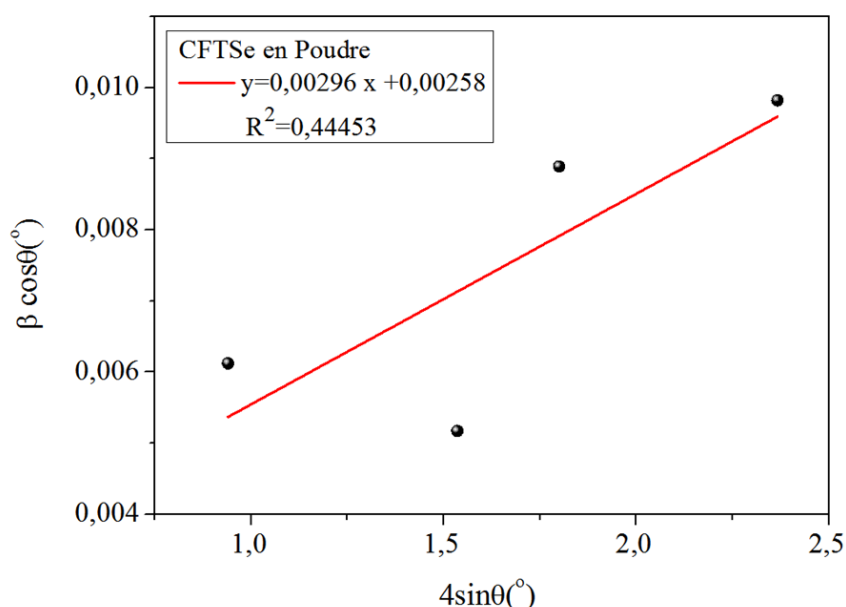
### III.5.2. Taille des cristallites(D) et déformation( $\epsilon$ )de la poudre $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ :

#### ✚ Méthode de Scherrer :

La taille moyenne des cristallites (D) de CFTSe en poudre peut être estimée à partir de la largeur à mi-hauteur ( $\beta$ ) du pic de diffraction le plus intense (111), en utilisant la formule de Debye Scherer (Equation III.2) et la densité de dislocations ( $\delta$ ) a été déterminée à partir de la formule de Williamson et Smallman's (Equation III.3).

#### ✚ Méthode de Hall-Williamson (W-H):

La formule de Williamson et Hall a été utilisée, comme indiqué ci-dessus (Equation III.4) pour déterminer la taille des grains (D) et de la déformation de la maille ( $\epsilon$ ) de la poudre CFTSe avec une meilleure appréciation. La figure III.20, représente le tracé de ( $\beta \cos \theta$ ) en fonction de ( $4 \sin \theta$ ) de la poudre  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  broyée. L'allure de la droite ne passe pas par l'origine. On observe une similarité avec ce qui a été mentionné précédemment : la taille des cristallites de CFTSe calculée par la méthode de Williamson-Hall, est significativement plus grande que celle déterminée par la méthode de Scherrer. Cette disparité peut être attribuée à divers facteurs, tels que des contraintes résiduelles, des distorsions cristallines, ou d'autres phénomènes complexes qui influent sur les résultats des deux méthodes de caractérisation. Le tableau III.6, ci-dessous résume les valeurs de la taille des cristallites (D) et la densité de dislocation ( $\delta$ ) pour la poudre et la couche mince estimées par la méthode de Scherrer.



**Figure III.20:** Le tracé de ( $\beta \cos \theta$ ) en fonction de ( $4 \sin \theta$ ) de la poudre  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  broyée.

Temp de broyage (min)	Parameter cristallin (Å)	Méthode de Scherrer		Méthode de Hall-Williamson	
		D (nm)	$\delta$ ( $10^{15}$ ) lines / m <sup>2</sup>	D (nm)	$\varepsilon$ ( $10^{-3}$ )
210	5.682	24	1.63	53	2.96

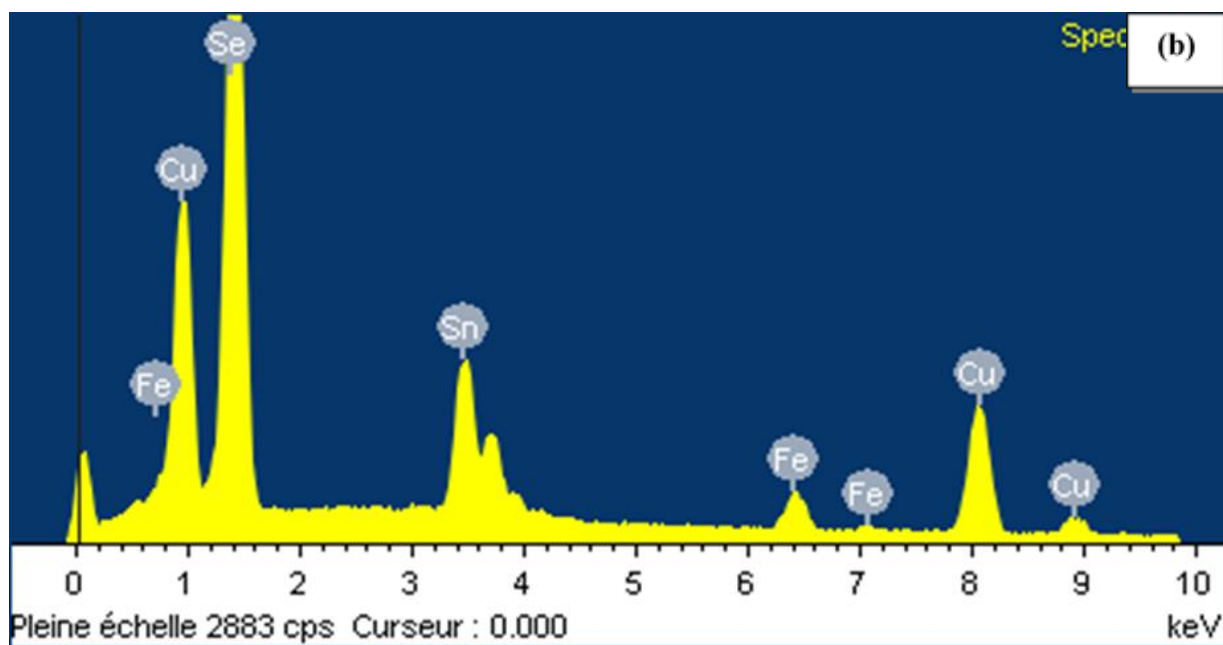
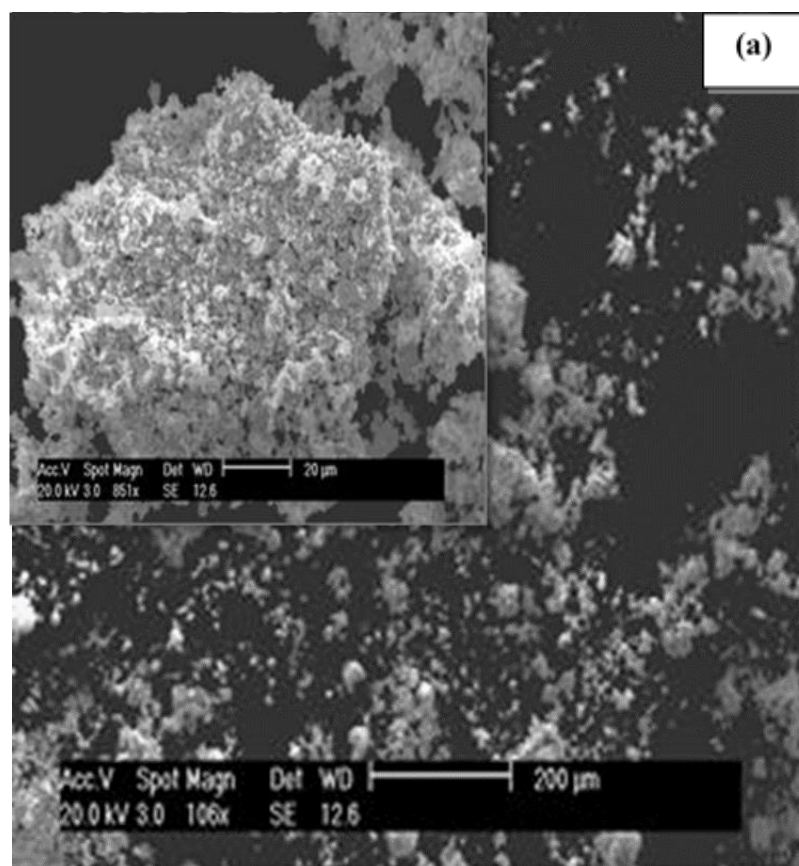
**Tableau III.6 :** Valeurs de la taille des grains(D), de la densité des dislocations ( $\delta$ ) et de la déformation( $\varepsilon$ ) de  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  en poudre.

### III.5.3. Caractérisations morphologiques :

La figure III.21. (a), représente la morphologie de surface de la poudre de  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ . L'image MEB montre clairement des agrégats constitués de petites particules compactes évoquant des nuages avec un diamètre moyen de  $200\mu\text{m}$ . L'insert ci-dessus indique un agrandissement plus important de l'image correspondante.

La composition de la poudre CFTSe broyée, telle qu'illustrée dans la figure III.18 (b) a été analysée à l'aide d'un spectromètre X en dispersion d'énergie (EDS). Les résultats sont les suivants : (Cu : 28,01 at%, Fe : 5,13 at%, Sn : 13,18 at%, Se : 53,68 at%). Évidemment, notre échantillon est riche en cuivre et en sélénium.

La composition finale de la poudre élaborée est exprimée par la formule chimique brute suivante :  $\text{Cu}_{1.03}\text{Fe}_{0.05}\text{Sn}_{0.25}\text{Se}_{2.12}$ . Il est crucial de souligner que la poudre obtenue présente une non-stœchiométrie. Cette déviation par rapport à une stœchiométrie parfaite peut découler de divers facteurs, tels que des conditions de synthèse spécifiques, des variations de température, ou des différences dans les proportions des éléments de départ. Ce constat va au-delà d'une simple observation générale ; il révèle également une proximité significative avec la formule binaire  $\text{CuSe}_2$ . Une réflexion approfondie sur cette similitude nous amène à considérer l'influence potentielle de la vitesse et du temps de broyage sur la composition finale de la poudre.

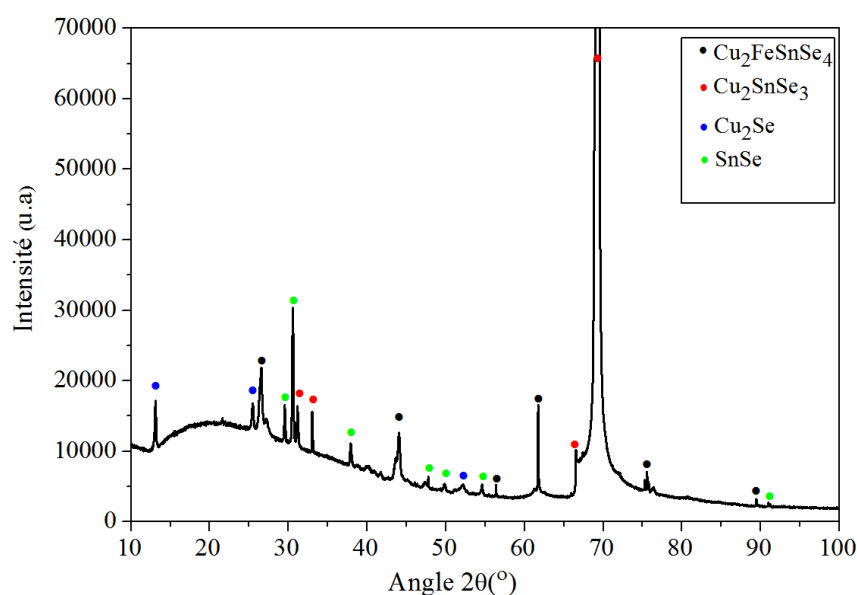


**Figure III.21** : (a) Image MEB pour la morphologie de la surface. (b) L'analyse de rayons X par dispersion d'énergie (EDX) de  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  en poudre.

### III.6. Etude de $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ en couche mince

#### III.6.1. Caractérisations structurales:

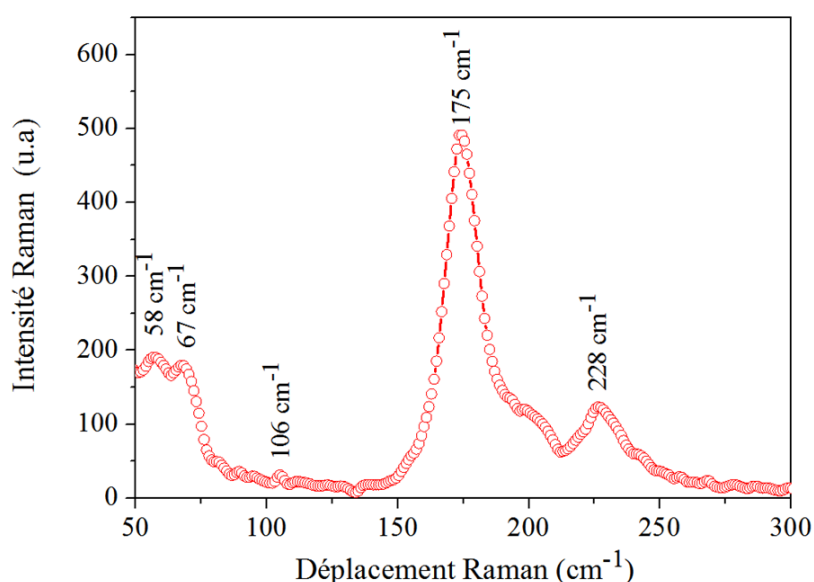
La figure III.22, montre le spectre de diffraction par rayons X (RX) de  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  en couche mince déposée par évaporation thermique sur un substrat en silicium Si(100) dopé au bore à une concentration de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  à  $T_s = 300 \text{ °C}$  sous un vide d'environ  $10^{-6} \text{ Torr}$ . Les raies situées aux angles  $2\theta = 26,61^\circ, 44,04^\circ, 56,45^\circ, 61,85^\circ, 75,65^\circ, 90,02^\circ$  confirment la structure cubique de  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  (JCPDS n° 27-0167). Elles correspondent respectivement aux plans (111), (220), (311), (400), (331) et (511). De plus, la phase cubique ternaire  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  située aux angles  $2\theta = 31,23^\circ, 33,16^\circ, 66,55^\circ, 66,20^\circ$ , qui sont assignés respectivement aux plans (200), (200), (400), (331), est en bon accord avec (JCPDS n° 89-2879). On peut également signaler la présence de deux phases binaires SnSe (JCPDS n° 32-1382, n° 35-1042) situées à  $2\theta = 25,46^\circ, 29,58^\circ, 30,57^\circ, 37,80^\circ, 47,79^\circ, 49,89^\circ, 52,23^\circ, 54,60^\circ, 91,08^\circ$  et la phase binaire  $\text{Cu}_2\text{Se}$  à  $2\theta = 13,09^\circ, 25,38^\circ, 52,18^\circ$ , en bon accord avec (JCPDS n° 19-0401).



**Figure III.22:** Spectre de diffraction de rayons X de  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  en couche mince.

D'autre part, les différentes phases présentes dans la couche mince de  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  se caractérisent par des vibrations différentes, ce qui permet à la spectroscopie Raman de les identifier. Les spectres Raman (voir la figure III.23 ci-dessous) ont révélé des pics de diffusion Raman à  $58 \text{ cm}^{-1}$ ,  $67 \text{ cm}^{-1}$  et  $228 \text{ cm}^{-1}$ , associés à la phase  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  [40]. Les vibrations Raman à  $106 \text{ cm}^{-1}$  et  $175 \text{ cm}^{-1}$  appartiennent respectivement aux phases binaires SnSe et FeSe<sub>2</sub> [41]. La spectroscopie Raman est une méthode complémentaire efficace pour étudier la structure et la composition des matériaux, permettant d'identifier les différentes

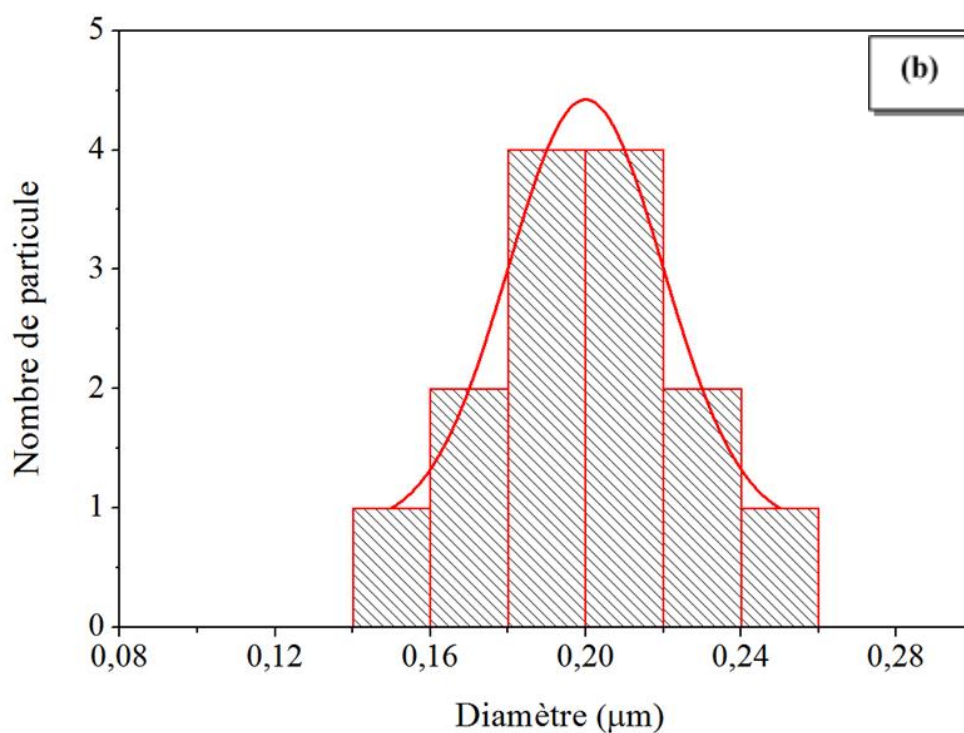
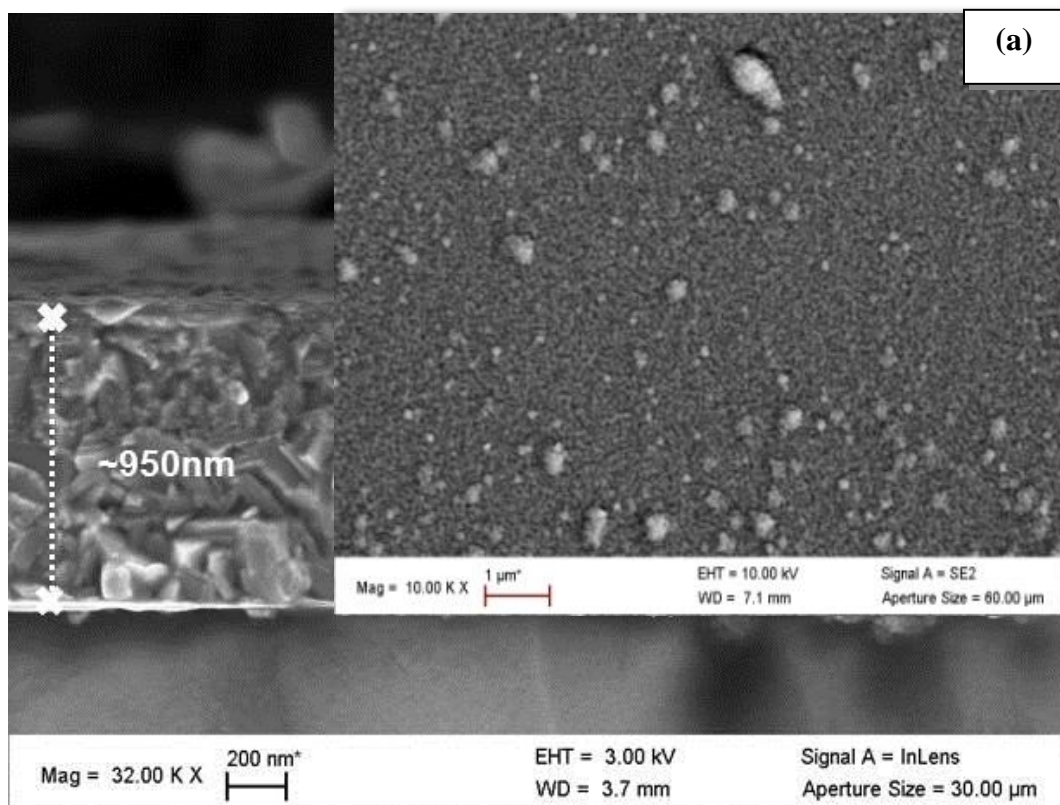
phases présentes dans un matériau et de caractériser leurs vibrations. L'absence de nombreuses phases peut être due à une température insuffisante, qui a été réduite de 400 °C à 300 °C. Les résultats de la spectroscopie Raman indiquent que la couche mince de  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  est un matériau multiphase avec des propriétés intéressantes. Les propriétés de ce matériau peuvent être encore améliorées en ajustant les conditions de dépôt et la température de dépôt.

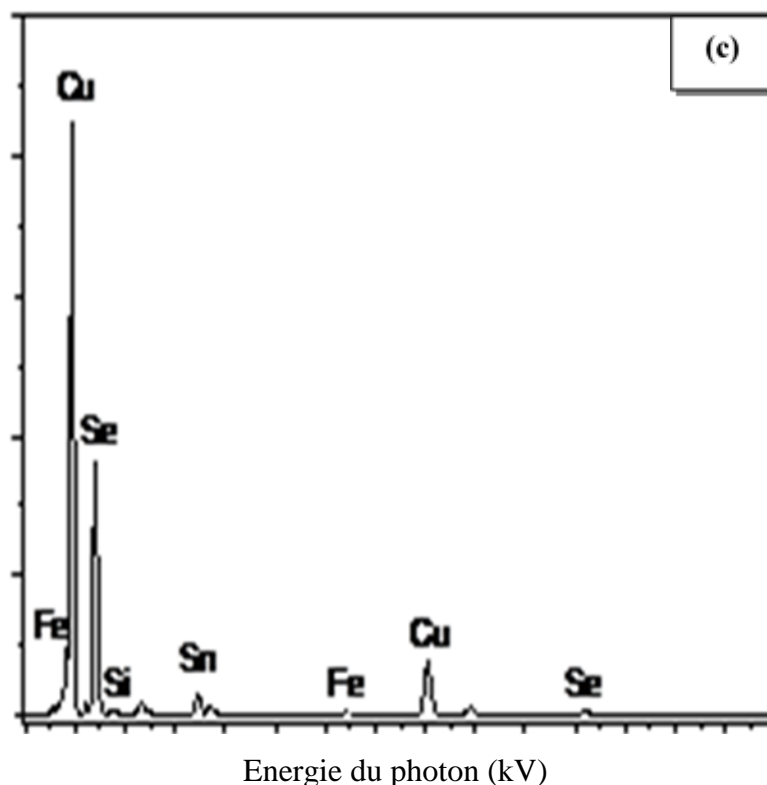


**Figure III.23:** Spectre Raman de  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  en couche mince.

### III.6.2. Caractérisations morphologiques :

La morphologie de surface de la couche mince de CFTSe est représentée sur la figure III.24. (a) avec une épaisseur d'environ 950 nm. L'encart supérieur indique un moindre agrandissement de l'image MEB correspondante. Dans cette configuration, les grains cristallins montrent une plus grande définition, révélant de petits grains sphériques. Le logiciel ImageJ (voir histogramme ci-dessous (figure III.24. (b)) a confirmé la taille moyenne des grains  $x_c = 0,2 \mu\text{m}$ . Cette valeur est représentée par la position du pic de la courbe Gaussienne de l'histogramme. Cependant, la figure III.24. (c) présente le spectre EDX du film mince CFTSe déposé. Dans ce cas, le rapport de composition chimique moyen est Cu : 59,53 at. %, Fe : 0,98 at. %, Sn : 3,94 at. % et Se : 35,54 at. %. Cette analyse quantitative est le résultat de diverses mesures effectuées sur différentes zones de la surface du film  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ . Il est évident de constater que la composition est fortement enrichie en Cu (c'est-à-dire  $\text{Cu} / (\text{Fe} + \text{Sn} + \text{Se}) > 1$ ), et que notre échantillon n'est pas proche de la stœchiométrie de 2:1:1:4.).



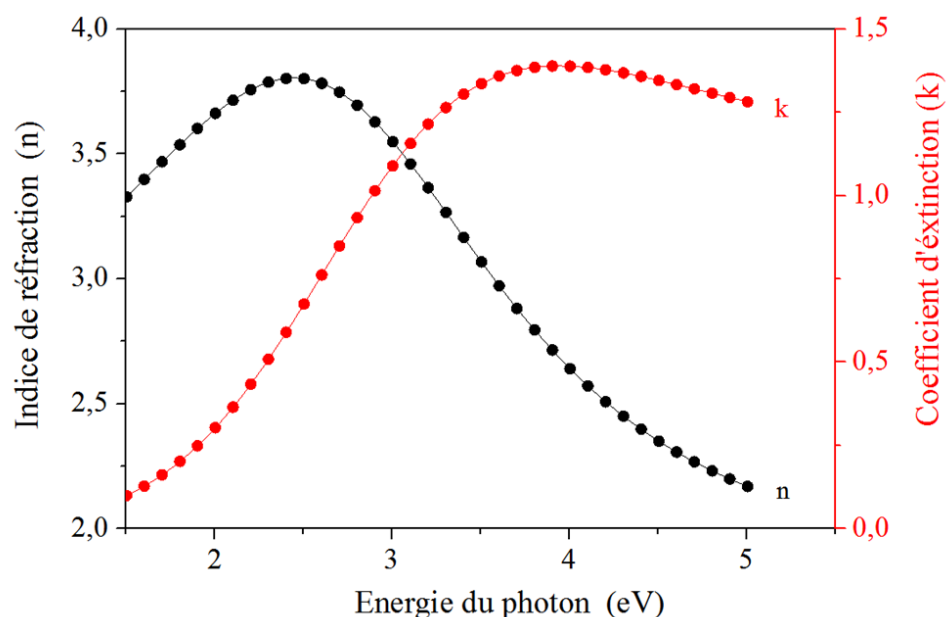


**Figure III.24 :** (a) La morphologie de surface du film mince CFTSe, (b) La taille moyenne des grains, (c) Le spectre EDX du film mince CFTSe.

### III.7. Caractérisations optiques :

Dans cette section, nous avons réalisé des caractérisations optiques du semi-conducteur  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  de type « p » déposé en couche mince sur un substrat en silicium (Si= semi-conducteur de type « n »), en utilisant une technique ellipsométrique appelée ellipsomètre de Mueller. Pour ces mesures, nous avons employé un ellipsomètre de type « Jobin–Yvon ellipsomètre (UVISEL) ». L'indice de réfraction ( $n$ ) et le coefficient d'extinction ( $k$ ) ont été déterminés en exploitant la matrice de Mueller (voir la figure III.25). Par la suite, nous avons étudié les autres propriétés optiques de la couche mince de  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ .

Le tableau III.7 ci-dessous, présente les valeurs de l'indice de réfraction ( $n$ ) obtenues en utilisant les différents modèles optiques mentionnés précédemment, avec une valeur expérimentale de ( $n$ ) égale à 3.80.



**Figure III.25 :** Variation de l'indice de réfraction ( $n$ ) et le coefficient d'extinction ( $k$ ) en fonction de l'énergie de la couche mince  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ .

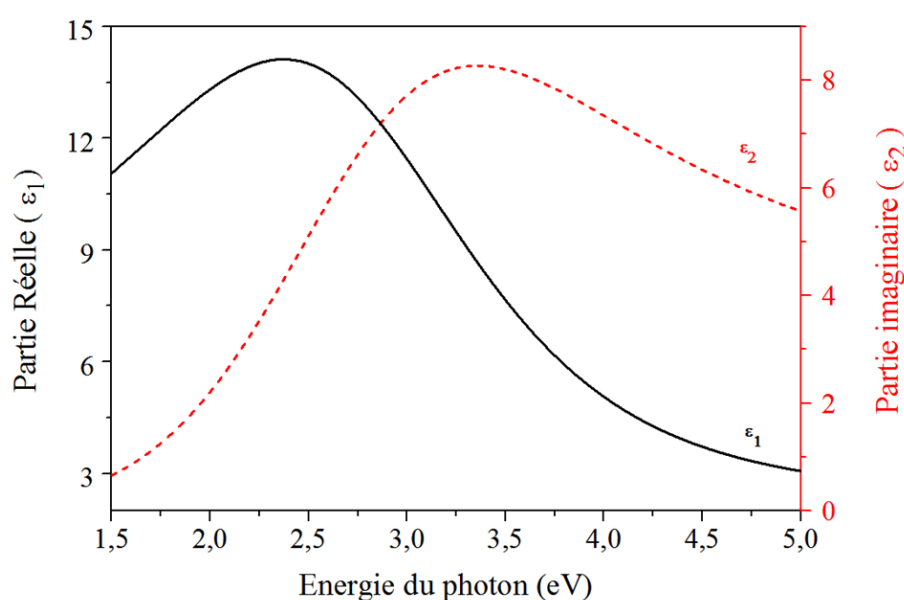
Méthode	Indice de réfraction	$\Delta n$
Moss	2.71	28.68
Ravindra et autres proposent	3.09	18.68
Hervé-Vandamme	2.89	23.95
Reddy et Anjaneyulu	3.12	17.89
Reddy Ahammed	2.71	28.87

**Tableau III. 7:** Indice de réfraction ( $n$ ) et pourcentage de déviation ( $\Delta n$ ) de  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  calculés par différentes méthodes.

On remarque que l'indice de réfraction calculé par les relations de (Moss et de Reddy Ahammed) sont égaux et proches avec le résultat obtenu par Hervé-Vandamme. Une autre observation a été faite : les indices de réfraction calculés en utilisant les équations de Ravindra et d'autres, ainsi que celles de Reddy et Anjaneyulu, sont significativement plus élevés que l'indice de réfraction calculé par les équations de Moss, Reddy Ahammed et Hervé-Vandamme.

### III.7.1. Paramètres diélectriques ( $\epsilon_1$ , $\epsilon_2$ ):

Les propriétés optiques jouent un rôle crucial dans leurs applications dans les dispositifs optiques et électroniques. L'un des moyens fondamentaux d'étudier les propriétés optiques d'un matériau consiste à déterminer ses valeurs complexes d'indice de réfraction ( $n$ ,  $k$ ) et de constante diélectrique ( $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ). Les paramètres diélectriques sont étroitement liés à l'indice de réfraction ( $n$ ) et le coefficient d'extinction ( $k$ ) à travers les équations (III.19) et (III.20) ci-dessus. D'après, la figure III.26. On observe que la variation de la partie réelle ( $\epsilon_1$ ) suit le même schéma que celle de la partie imaginaire ( $i\epsilon_2$ ). Comme prévu, les valeurs de la partie réelle sont supérieures à celles de la partie imaginaire. Les parties réelles et imaginaires du constant diélectrique augmentent avec l'énergie photonique, puis diminuent soudainement dans la partie énergétique la plus élevée.



**Figure III.26 :** Variation des paramètres diélectriques ( $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ) en fonction de l'énergie de la couche mince  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ .

### III.7.2. Coefficient d'absorption optique ( $\alpha$ ) et Réflectivité (R):

L'absorption ( $\alpha$ ) et la réflectivité (R) à incidence normale peuvent être obtenues de la présente étude sous forme de fonctions pratiques, car elles sont directement liées à la fonction diélectrique complexe [42]. La figure III.27, montre la dépendance spectrale de l'absorption ( $\alpha$ ) et de la réflectivité (R) à incidence normale pour les couches de  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  déduites des à partir des équations (III.22) et (III.23) [43-44]. Chacun d'entre eux augmente progressivement avec l'énergie des photons jusqu'à atteindre ses valeurs maximales, soit environ  $\sim 6.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  et 0.38, respectivement.

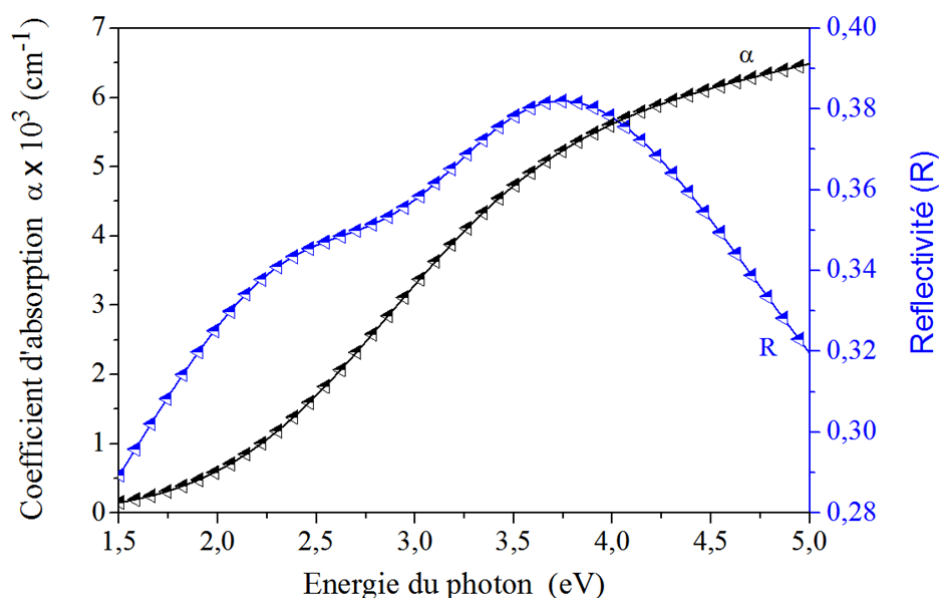
$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{III.22})$$

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{III.23})$$

Où :

$n$  : Indice de réfraction.

$\lambda$  : Longueurs d'ondes générées de l'ellipsométrie spectroscopique.

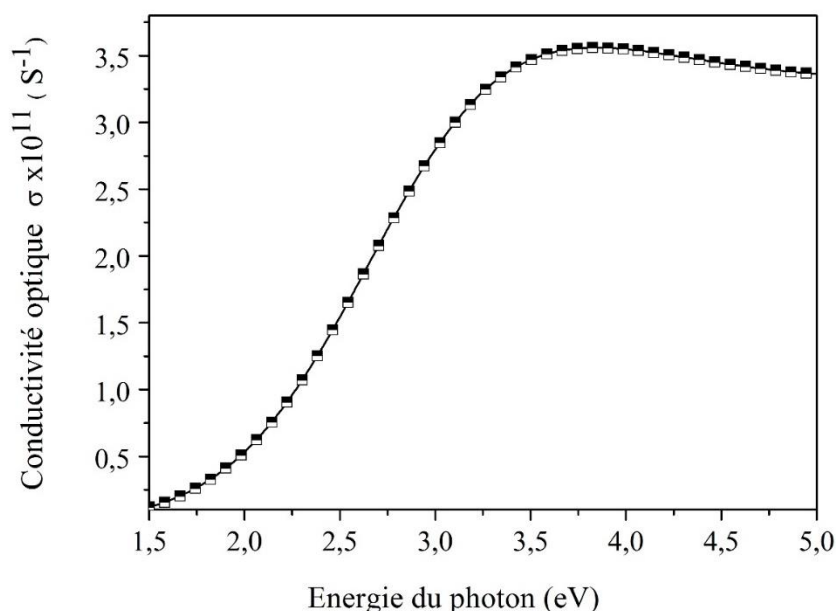


**Figure III.27** : Variation spectrale de l'absorption ( $\alpha$ ) et de la réflectivité ( $R$ ) à incidence normale en fonction de l'énergie pour les cristaux de  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ .

### III.7.3. Conductivité optique ( $\sigma$ ):

La conductivité optique est une propriété des matériaux qui mesure leur capacité à conduire l'électricité en réponse à l'interaction avec la lumière. Elle est souvent associée à la capacité d'un matériau à absorber et à transmettre la lumière tout en permettant le déplacement des charges électriques sous l'influence de cette lumière. La conductivité optique est étroitement liée aux propriétés électroniques des matériaux. Dans certains matériaux, la lumière peut exciter les électrons, créant ainsi des porteurs de charge (électrons libres ou trous) qui peuvent contribuer à la conduction électrique. La conductivité optique peut être influencée par divers facteurs tels que la fréquence de la lumière, la température, et la structure cristalline du matériau. Certains matériaux présentent une conductivité optique particulièrement élevée, ce qui les rend utiles dans des applications telles que les dispositifs optoélectroniques et les capteurs. On peut l'estimer à l'aide de l'équation (III.2). La figure III.28, illustre la variation de la conductivité optique ( $\sigma$ ) du film de CFTSe. Elle augmente

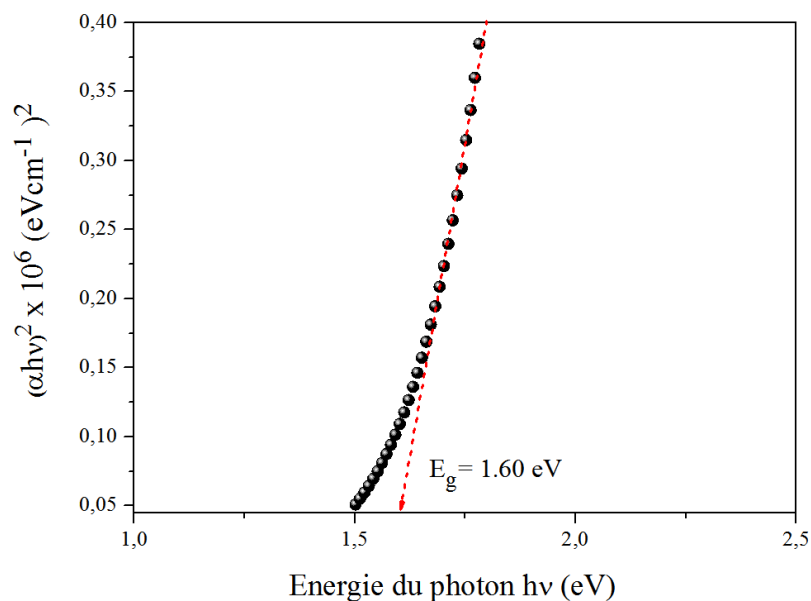
jusqu'à  $3.5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-1}$  à 4 eV d'énergie photonique, puis devient presque constante dans le domaine [3,5 eV-5 eV]. L'augmentation de la conductance optique à des énergies photoniques élevées est attribuable à l'absorbance élevée du film de CFTSe dans cette région.



**Figure III.28 :** Variation de la conductivité optique ( $\sigma$ ) du film CFTSe en fonction de l'énergie.

#### III.7.4. Gap optique ( $E_g$ ):

L'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ) du matériau  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  en couche mince a été étudiée en utilisant la relation de Tauc, comme présentée par l'équation (III.10) ci-dessus. L'allure du  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  pour une transition directe est représentée sur la figure III.29. L'énergie du gap optique du film CFTSe augmente de 1,50 eV à 1,75 eV. Cette valeur peut être estimée par extrapolation linéaire de la ligne jusqu'à l'axe des énergies, ce qui donne une valeur de  $E_g = 1,60 \text{ eV}$ . Cette estimation est en bon accord avec d'autres recherches, telles que celles réalisées par la méthode d'injection à chaud [45]. Toutefois, cette valeur est considérablement plus élevée que les résultats précédemment obtenus, notamment :  $E_g = 1,12 \text{ eV}$  par Binlei Zhang [46],  $E_g = 1,15 \text{ eV}$  par Wang [47], entre 1,0-1,20 eV par Punarja Kevin [48] et 1,11 eV par [41]. Cette différence est attribuée à la composition élémentaire différente des matériaux, qui est due au remplacement du substrat de verre par un substrat de silicium (Si de type n). En effet, le silicium (Si) possède une bande interdite plus large que le verre, ce qui signifie qu'il absorbe davantage d'énergie des photons du spectre solaire. Cette absorption supplémentaire améliore le rendement des cellules photovoltaïques.



**Figure III.29 :** L'allure du  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  du film CFTSe.

En effet, l'indice de réfraction ( $n$ ), le coefficient d'extinction ( $k$ ), les paramètres diélectriques ( $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ), le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) et la réflectivité à incidence normale ( $R$ ) concordent bien avec les données CTSe rapportées ailleurs [49-50]. Cette concordance s'explique par la faible quantité de fer (Fe) ajoutée, qui peut pratiquement disparaître après le processus de broyage mécanique à haute énergie.

### II.8. Caractérisations électrique :

Les propriétés électriques des films  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  à une température du substrat de  $700^\circ\text{C}$  ont été étudiées par la méthode Van der Pauw. Les résultats ont permis d'identifier le type des porteurs de charges dans un matériau conducteur en se basant sur la polarité de la tension de Hall. La résistivité électrique ( $\rho$ ) est de  $1.399 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ , ce qui est inférieur à la valeur obtenue par Saburo Endo qui est de  $2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  [51]. La concentration des trous ( $n_p$ ) est de  $1.646 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ce qui est considérablement inférieur à  $8,7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . En revanche, la valeur de la mobilité de Hall ( $\mu_H$ ) est de  $2.709 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{S}$ , ce qui est supérieur à  $1.85 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{S}$  par rapport aux résultats obtenus par Binlei Zhang [46].

**II.9. Conclusion :**

D'après la discussion des résultats expérimentaux dans les deux parties, nous avons conclu ce qui suit : L'analyse par diffraction des rayons X a montré que les deux semi-conducteurs ont une structure cubique avec un paramètre cristallin  $a = 5,68 \text{ \AA}$  pour CTSe. Les poudres sont utilisées comme précipités pour élaborer les couches minces par évaporation thermique à température ambiante, suivie d'un recuit à une température de  $400^\circ\text{C}$  pour CTSe et  $300^\circ\text{C}$  pour CFTSe sous un vide d'environ  $10^{-6}$  Torr. La morphologie, la composition chimique et les propriétés optiques et électriques ont été développées. Ces résultats ont été confrontés à ceux rapportés dans la littérature.

En conclusion, les semi-conducteurs étudiés  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  et  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  se caractérisent par une forte absorption et une énergie du gap optique élevée. Ces propriétés ont suscité un intérêt croissant chez les chercheurs, qui poursuivent leurs travaux dans le but de développer des applications technologiques.

## Référence chapitre III :

- [1]. Hamdani. K, Chaouche. M, Benabdeslem. M, Bechiri. L, et al. Synthesis and characterization of thermally evaporated  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  ternary semiconductor. *Optical Materials*, 37, 338-342, (2014).
- [2]. Sharma. B. B, Ayyar. R, Singh. H. Stability of the Tetrahedral Phase in the  $\text{Al}_2\text{BIVCVI}_3$  Group of Compounds. *physica status solidi (a)*, 40(2), 691-696, (1977).
- [3]. Nefzi. C, Souli. M, Cuminal. Y, Kamoun-Turki. N. Effect of sulfur concentration on structural, optical and electrical properties of  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  thin films for solar cells and photocatalysis applications. *Superlattices and Microstructures*, 124, 17-29, (2018).
- [4]. Sindhu. H. S, Maidur. S. R, Patil. P. S, Rajendra. B. V. Influence of structure and surface morphology on optical limiting property of spray pyrolyzed ZCO thin films. *Chemical Physics Letters*, 759, 137975, (2020).
- [5]. Oueslati. H, Ben Rabeh. M, Kanzari. M. Synthesis and Characterization of Next Generation  $\text{Cu}_2\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SnS}_4$  ( $x= 0, 0.25, 0.5, 0.75$  and 1) Compounds. *Journal of Electronic Materials*, 49, 627-636, (2020).
- [6]. Aly. K. A, Khalil. N. M, Algamal. Y, Saleem. Q. M. Lattice strain estimation for  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  nano particles using Williamson-Hall analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 676, 606-612, (2016).
- [7]. Biju. V, Sugathan. N, Vrinda. V, Salini. S. L. Estimation of lattice strain in nanocrystalline silver from X-ray diffraction line broadening. *Journal of materials science*, 43(4), 1175-1179, (2008).
- [8]. Jrad. A, Nasr. T. B, Turki-Kamoun. N. Study of structural, optical and photoluminescence properties of indium-doped zinc sulfide thin films for optoelectronic applications. *Optical Materials*, 50, 128-133, (2015).
- [9]. Salah. H. B. H, Bouzouita. H, Rezig. B. Preparation and characterization of tin sulphide thin films by a spray pyrolysis technique. *Thin Solid Films*, 480, 439-442, (2005).
- [10]. Venkateswarlu. K, Sandhyarani. M, Nellaippan. T. A, Rameshbabu. N. Estimation of crystallite size, lattice strain and dislocation density of nanocrystalline carbonate substituted hydroxyapatite by X-ray peak variance analysis. *Procedia Materials Science*, 5, 212-221, (2014).
- [11]. Kim. K. M, Tampo. H, Shibata. H, Niki. S. Growth and characterization of coevaporated  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  thin films for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*, 536,

- 111-114, (2013).
- [12]. Wang. J. J, Ryan. K. M. Colloidal synthesis of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  nanocrystals with structure induced shape evolution. *CrystEngComm*, 18(18), 3161-3169, (2016).
- [13]. Jebali. A, Khemiri. N, Kanzari. M. The effect of annealing in  $\text{N}_2$  atmosphere on the physical properties of  $\text{SnSb}_4\text{S}_7$  thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 673, 38-46, (2016).
- [14]. Swanepoel. R. Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 17(10), 896, (1984).
- [15]. Tashtoush. N. M, Alkasasbeh. O. Determining optical constants of selenium thin films using the envelope method. *American Journal of Applied Sciences*, 10(2), 164, (2013).
- [16]. Rahaman. S, Singha. M. K, Sunil. M. A, Ghosh. K. Effect of copper concentration on CTS thin films for solar cell absorber layer and photocatalysis applications. *Superlattices and Microstructures*, 145, 106589, (2020).
- [17]. Wang. J, Singh. A, Liu. P, Singh. S, Coughlan. C, Guo. Y, Ryan. K. M. Colloidal synthesis of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  tetrapod nanocrystals. *Journal of the American chemical society*, 135(21), 7835-7838, (2013).
- [18]. Guzman. F, Moreno. R, Hurtado. M, Gordillo. G. Synthesis and characterization of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  thin films compound used in the fabrication of solar cells. *Momento*, (47), 87-97, (2013).
- [19]. Sharma, P., & Katyal, S. C. Determination of optical parameters of  $\alpha\text{-(As}_2\text{Se}_3)_{90}\text{Ge}_{10}$  thin film. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(7), 2115, (2007).
- [20]. Aziz, S. B., Hassan, A. Q., Mohammed, S. J., Karim, W. O., FZ Kadir, M., A. Tajuddin, H., & NMY Chan, N. Structural and optical characteristics of pva: C-dot composites: Tuning the absorption of ultra violet (uv) region. *Nanomaterials*, 9(2), 216, (2019).
- [21]. Moss, T. S. A relationship between the refractive index and the infra-red threshold of sensitivity for photoconductors. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 63(3), 167, (1950).
- [22]. Ravindra, N., & Srivastava, V. K. Variation of refractive index with energy gap in semiconductors. *Infrared Physics*, 19(5), 603-604, (1979).
- [23]. Gupta, V. P, & Ravindra, N. Comments on the moss formula. *physica status*

- solidi(b), 100(2), 715-719, (1980).
- [24]. Hervé, P., & Vandamme, L. K. J. General relation between refractive index and energy gap in semiconductors. *Infrared physics & technology*, 35(4), 609-615, (1994).
- [25]. Reddy, R. R., Anjaneyulu, S., & Sarma, C. L. N. Relationship between energy gap, refractive index, bond energy and the Sziget charge in polyatomic binary compounds and semiconductors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 54(5), 635-637, (1993).
- [26]. Reddy, R. R., & Ahammed, Y. N. A study on the Moss relation. *Infrared physics & technology*, 36(5), 825-830, (1995).
- [27]. Kompa. A, Chaitra. U, Kekuda. D. Investigation on structural, optical and electrical properties of Nd doped titania films and application of optical model. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 121, 105293, (2021).
- [28]. Usman. F, Dennis. J. O, Ahmed. A. Y, Seong. K. C, Fen. Y. W, Sadrolhosseini. A. R. Ayodele. O. B. Structural characterization and optical constants of p-toluene sulfonic acid doped polyaniline and its composites of chitosan and reduced graphene-oxide. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(2), 1468-1476, (2020).
- [29]. Hamdani. K, Chaouche. M, Benabdeslem. M, Bechiri. L, Benslim. N, Amara. A, Marie. P. Synthesis and characterization of thermally evaporated  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  ternary semiconductor. *Optical Materials*, 37, 338-342, (2014).
- [30]. Zhu. L, Qiang. Y. H, Zhao. Y. L, Gu. X. Q, Song. D. M, Song. C. B. Facile synthesis of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  as counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 29(11), 2339-2344, (2013).
- [31]. Lee. P. Y, Shei. S. C, Hsu. E. H, Chang. S. J. A novel synthesis of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  nanoink prepared via elemental sources and isophorondiamine chelation. *Materials Letters*, 102, 120-122, (2013).
- [32]. Hema Chandra. G, Lakshmana Kumar. O, Prasada Rao. R, Uthanna. S. Influence of substrate and selenization temperatures on the growth of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  films. *Journal of materials science*, 46, 6952-6959, (2011).
- [33]. Helan. P. P. J, Mohanraj. K, Sivakumar. G. Studies on structural, optical and electrical properties of electron beam evaporated  $\text{CuSnSe}$  thin films. *Materials Science-Poland*, 34(4), 703-707, (2016).
- [34]. Abundance in Earth's Crust from WebElements.com ([https://www.webelements.com/periodicity/abund\\_crust/](https://www.webelements.com/periodicity/abund_crust/)).

- [35]. Commodity Statistics and Information, U.S. Geological Survey National Minerals Information Center (<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/>).
- [36]. Murakami, M., Ohishi, Y., Hirao, N., & Hirose, K. A perovskitic lower mantle inferred from high-pressure, high-temperature sound velocity data. *Nature*, 485(7396), 90-94, (2012).
- [37]. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production, European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (EIPPCB) at the European Commission's Joint Research Centre – Institute for Prospective Technological Studies (IPTS) (2012).
- [38]. Béranger. G, Duffaut. F, Morlet. J, Tiers. J. F. (Eds.). Les alliages de fer et de nickel: cent ans après la découverte de l'Invar... Technique et Documentation-Lavoisier, (1996).
- [39]. Liu. Y, Hao. M, Yang. J, Jiang. L, Yan.C, Huang. C, Liu. Y. Colloidal synthesis of  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  nanocrystals for solar energy conversion. *Materials Letters*, 136, 306-309, (2014).
- [40]. Rincón. C, Marcano. G, Casanova. R, Delgado. G. E, Marín. G, Sánchez-Pérez. G. Optical absorption, Raman spectra, and electrical properties of Mn-doped  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  semiconductor compound. *physica status solidi (b)*, 253(4), 697-704, (2016).
- [41]. Khadka. D. B, Kim. J. Structural, optical and electrical properties of  $\text{Cu}_2\text{FeSnX}_4$  (X= S, Se) thin films prepared by chemical spray pyrolysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 638, 103-108, (2015).
- [42]. Adachi. S. Optical properties of crystalline and amorphous semiconductors: Materials and fundamental principles. Springer Science & Business Media, (2012).
- [43]. Ziti. A, Hartiti. B, Labrim. H, Fadili. S, TchogniaNkuissi. H. J. Ridah. A, Thevenin. P. Effect of copper concentration on physical properties of CZTS thin films deposited by dip-coating technique. *Applied Physics A*, 125, 1-9, (2019).
- [44]. Isik. M, Gasanly. N. Ellipsometric study of optical properties of  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  layered mixed crystals. *Optical Materials*, 54, 155-159, (2016).
- [45]. Liu. Y, Hao. M, Yang. J, Jiang. L, Yan. C, Huang. C, Liu. Y. Colloidal synthesis of  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  nanocrystals for solar energy conversion. *Materials Letters*, 136, 306-309, (2014).
- [46]. Zhang. B, Cao. M, Li. L, Sun. Y, Shen. Y, Wang. L. Facile synthesis of  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  sheets with a simple solvothermal method. *Materials Letters*, 93, 111-114, (2013).

- 
- [47]. Wang. X. R, Guan. Y. S, Ali. O. A, Yao. K, Coa. M, Huang. J, Shen. Y. Facile synthesis of  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  nanoparticles for solar energy water splitting. *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, 14(March-April 2020), 196-200, (2020).
- [48]. Kevin. P, Malik. S. N, Malik. M. A. Growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  thin films by AACVD from molecular precursors. *Materials Letters*, 152, 60-64, (2015).
- [49]. Gurieva. G, Levchenko. S. Schorr, S., León, M., Serna, R., Nateprov, A., & Arushanov, E. Characterization of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  by spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films*, 535, 384-386, (2013).
- [50]. Choi. S. G, Kang. J, Li. J, Haneef. H, Podraza. N. J, Beall. C, Repins. I. L. Optical function spectra and bandgap energy of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . *Applied Physics Letters*, 106(4), (2015).
- [51]. Endo. S, Irie. T. Electrical and Magnetic Properties of  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ . *Journal of the Physical Society of Japan*, 29(5), 1393-1393, (1970).

# ***Conclusion générale***

---

## Conclusion générale

---

L'objectif de cette recherche est d'optimiser les paramètres d'élaboration des composés  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  et  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ . Des recherches antérieures menées en laboratoire ont démontré que ces matériaux peuvent être utilisés comme absorbeurs dans les cellules photovoltaïques. Ces types de semi-conducteurs à base de cuivre ont été choisis pour leurs propriétés optiques, notamment le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) et la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ), qui permettent de mieux capter la lumière solaire. Les deux composés ont été élaborés par la mécanosynthèse dans un broyeur planétaire à haut énergie pendant 240 minutes avec une vitesse de rotation fixée à 350 tours/min pour le ternaire CTSe et 210 minutes à une vitesse de rotation de 300 tours/min pour le quaternaire CFTSe.

Les résultats obtenus dans cette étude sont :

### Pour le ternaire $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ :

- Les couches minces de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (CTSe) déposées par évaporation thermique sur un substrat en verre à  $T_s = 400\text{ °C}$  ont une structure cubique avec une orientation préférentielle des plans (111), paramètre de maille  $a = 5,68\text{ \AA}$  selon les résultats du diffractogramme.
- La taille des cristallites ( $D$ ), la densité de dislocation ( $\delta$ ) et la microdéformation ( $\epsilon$ ) pour  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  en poudre et en couche mince sont estimées par la méthode de Scherrer et la méthode de Hall-Williamson.
- La morphologie et la rugosité de la surface du CTSe ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB) et AFM (Microscopie à Force Atomique).
- L'analyse de la composition chimique a été réalisée à l'aide d'un analyseur de rayons X par dispersion d'énergie (EDX), couplé au microscope électronique.
- Les mesures des propriétés optiques des films minces de CTSe ont montré que le coefficient d'absorption  $\alpha$  est supérieur à  $10^4\text{ cm}^{-1}$  et que l'énergie de la bande interdite est de 1,29 eV.
- Les films se sont avérés être conducteurs de type p avec la concentration des porteurs ( $n_p$ ), la mobilité ( $\mu_H$ ) et la résistivité ( $\rho$ ), ont été mesurées à une température du substrat  $T_s = 400\text{ °C}$  :  $10,04 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ ,  $94,33\text{ cm}^2/\text{V s}$  et  $30,49 \times 10^{-2}\text{ }\Omega\text{ cm}$ , respectivement. Ces paramètres sont adaptés aux absorbeurs de cellules solaires.

### Pour le quaternaire $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ :

- Pour le deuxième semi-conducteur, les analyses structurales révèlent que la poudre de  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  (CFTSe) préparée à une structure cubique avec une orientation

## Conclusion générale

---

préférentielle le long du plan (111), avec un paramètre de maille  $a = 5,682 \text{ \AA}$ , et une phase ternaire  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  a été observée.

- La taille des grains a été estimée par deux méthodes : Debye-Scherrer et Williamson-Hall.
- Les propriétés optiques montrent que le semi-conducteur CFTSe a un coefficient d'absorption élevé ( $\alpha \sim 6,5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) et une bande interdite de  $E_g = 1,60 \text{ eV}$ . Ces résultats sont dus à l'utilisation de la technique d'ellipsométrie spectroscopique (SE).
- Les films se sont avérés être conducteurs de type p avec la concentration des porteurs ( $n_p$ ), la mobilité ( $\mu_H$ ) et la résistivité ( $\rho$ ), ont été mesurées à une température du substrat  $T_s = 700^\circ\text{C}$  :  $1,646 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,  $2,709 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{V s}$  et  $1,399 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ , respectivement.
- En résumé, l'incorporation de fer dans le composé ternaire  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  en vue de former  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  pourrait engendrer des modifications notables dans les propriétés physiques du matériau résultant. Ces changements toucheraient divers aspects, tels que la structure cristalline, la conductivité électrique et la conductivité optique.

Enfin, Cette étude a apporté des preuves irréfutables que les couches minces de CTSe et le CFTSe sont des absorbeurs performants pour les cellules solaires en couches minces. Ce résultat renforce la pertinence de ces composés pour les dispositifs photovoltaïques à moindre coût et encourage la poursuite des recherches pour le développement de ces technologies.