الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة وهران 1 أحمد بن بلة
Université Oran 1
كلية العلوم الدقيقة والتطبيقية
Faculté des sciences exactes et appliquées

FSEA 2021/2022

THÈSE

En vue de l'obtention du diplôme
De Doctorat LMD

Spécialité : Physique

Présenté par : **BENAMEUR Khedidja**

Elaboration et caractérisation des couches minces chalcopyrites $CuIn_{1-x}M_xSe_2$ (M = Ga, Zn, Fe …) pour application photovoltaïque

Soutenue publiquement le 23/03/2022 devant le Jury composé de :

BARKAT Lamia	Pr. Univ. Oran1-A.B	Président
MOULAYAT Nasreddine	Pr. Univ. Oran1-A.B	Examinateur
A.BOUDGHENE Stambouli	Pr. USTO.MB Oran	Examinateur
REGUIG Abdelkrim	Pr. Univ. Mascara	Examinateur
BENCHOUK Kheireddine	Pr. Univ. Oran1-A.B	Directeur de thèse
BARILLE Regis	Pr. Univ. Angers	Co-directeur de thèse
MOUCHAAL Younes	MCA. Univ. Mascara	Invité

Dédicaces

Je dédie cette thèse à mes parents source de mes succès et en signe de reconnaissance de leur amour et leur affection. On ne saurait jamais traduire ce qu'on ressent vraiment envers eux et je prie Dieu le tout puissant de leur donner longue vie.

A vous mes sœurs et mes frères qui m'avez toujours soutenu et encouragé durant ces années d'études et à qui je dois beaucoup.

A mon neveu ***Makhfi Abderrahim***
Avoir un neveu est le plus beau cadeau qu'une Sœur puisse vous faire. Tu as apporté beaucoup de bonheur à notre famille. Je t'aime

K. Benameur



Remerciements

Avant tout, nous remercions Allah le tout puissant de m'avoir donné l'énergie et la patience nécessaires à l'aboutissement de ce travail.

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de physique des couches minces et matériaux pour l'électronique (LPCMME) à l'Université d'Oran 1 Ahmed Ben Bella, Algérie en collaboration avec le laboratoire Moltech Anjou à l'université d'Angers, France dans le cadre du programme National Exceptionnel (P.N.E). Ce travail a été dirigé par le Professeur BENCHOUK Kheireddine de l'Université d'Oran 1 Ahmed Ben Bella et le Professeur Barillé Regis de l'Université d'Angers.

Nous tenons à remercier le Programme National Exceptionnel (PNE) accordé par le gouvernement algérien en finançant ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Benchouk kheireddine, mon directeur de thèse pour avoir dirigé mes travaux de thèse de doctorat. J'ai eu le grand plaisir de travailler avec lui tout au long de cette thèse et je le remercie pour son encadrement, sa patience, sa disponibilité et ses conseils précieux et avisés.

Je remercier Monsieur Barille Regis de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire Moltech-Anjou à Angers (France), de m'avoir soutenu et d'avoir été toujours présent. Je le remercie pour ses encouragements, ses discussions sympathiques et encourageantes aussi pour ses qualités scientifiques et humaines.

J'aimerais remercier vivement, Professeur Khelil Abdelbacet de m'avoir accueilli dans son laboratoire LPCMME à Univ-Oran1, pour son attention et son soutien qu'il a porté à mon travail de doctorante.

Je tiens à remercier les membres de jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail :

Madame Barkat Lamia professeur à l'université d'Oran 1 Ahmed Ben Bella qui m'a fait l'honneur de présider ce jury, Monsieur Boudghene Stambouli Amine professeur à l'université USTO MB Oran, Monsieur Moulayat Nasreddine professeur à l'université

d’Oran1 Ahmed Ben Bella, Monsieur Reguig Abdelkrim professeur à l’université de Mustapha stambouli de mascara, qui ont bien voulu mobiliser leur temps et leurs compétences pour examiner ce travail.

Je voudrais remercier grandement Monsieur Mouchaal Younes, Maître de conférences grade A à l’Université Mustapha Stambouli de Mascara et membre du laboratoire LPCMME pour son aide, sa disponibilité, ses conseils, son amabilité et sa fraternité. «Vous resterez toujours pour moi un symbole exemplaire de l’intégrité scientifique et de la bonne collaboration. Veuillez croire en l’expression de ma gratitude. »

Un grand Merci est adressé au Dr. Bernède Christan de l’Université de Nantes (France) pour sa coopération et de nous avoir enrichi par sa grande expérience dans ce domaine.

Je tiens à remercier tous les membres de l’équipe de mon laboratoire LPCMME d’Oran1 pour leurs aides amicales et leurs soutiens moraux tout le long du trajet qu’on a passé et qu’on passera ensemble en particulier Dr. Ouari Zemalache Kadda et Mr. Yaici Sofiane.

Mes remerciements chaleureux vont à tous les membres du laboratoire Moltech Anjous, en particulier Dr. Alexandre Abherve dont l'aide durant les expériences m'a été d'un grand apport.

Je tiens à remercier Pr. Hamdadou de l'université ENPO pour l'analyse DRX, Pr. Ghamnia du laboratoire LSMC de l'université d'Oran1 pour l'imagerie AFM, DR. Tab Abdelkader du laboratoire LMSEM de l'université USTO Oran pour l’analyse DRX et la microanalyse des échantillons et Dr. Romain MALLET de MOLTECH-Anjou et SCIAM (Université d'Angers) pour leur aide dans la caractérisation des échantillons et les discussions fructueuses.

Mes chaleureux remerciements vont au Dr. Gharbi Sirine de l'Université de Sfax, Tunisie pour son aide.

Je ne saurais oublier de remercier toutes les personnes qui me sont chères, en particulier mes amies pour leurs encouragements, la confiance et le soutient morale dont ils ont fait preuve tout au long de ces années de thèse.

Merci à ma famille qui ma soutenue toute ces années.

Résumé

Le développement récent des structures photovoltaïques est à l'origine de nombreuses études qui sont actuellement menées sur les cellules solaires en couches minces à base de composés chalcopyrites. L'objectif de cette thèse est l'élaboration, la caractérisation et l'étude des propriétés physiques de matériaux chalcopyrites à base de de $CuIn_{1-x}M_xSe_2$ (M=Zn ou Fe) (couches minces et poudre). Ces matériaux ont été élaborés, synthétisés et caractérisés par plusieurs techniques.

Tout d'abord, les couches minces de $CuInSe_2$ et $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ ont été élaborées par la technique d'évaporation thermique. La technique d'évaporation utilisée est le dépôt séquentiel par feuillets successifs selon la configuration In/Cu/In/Zn/.../Se sous un vide secondaire de l'ordre de 6.10^{-4} Pa. Après dépôt, les composés ont été synthétisées par recuit in-situ par lampe halogène sous vide secondaire. Le but de cette partie du travail est de remplacer une quantité d'In par le Zn car c'est un élément rare et cher et afin d'ajuster la différence d'énergie en adaptant le rapport atomique Zn/In qui permet d'optimiser l'absorption du spectre solaire.

Etant donné que la synthèse sous vide exige des conditions rigoureuses, nous avons décidé de synthétiser les chalcopyrites $CuIn_{1-x}M_xSe_2$ (M = Zn ou Fe) par d'autres procédés chimiques, simples et moins chère, en l'occurrence la méthode de solvothermal. Cette dernière a permis de synthétiser ces matériaux sous forme de poudre. Ces poudres ont ensuite été déposées en couches minces sur des substrats de verre par la technique du spin coating.

Toutes les expériences ont montré que les propriétés physiques de $CuIn_{1-x}M_xSe_2$ (M = Zn ou Fe) sont fortement influencées par le rapport atomique M/In. Les diagrammes de DRX ont montré que tous les échantillons sont de nature polycristalline avec une structure chalcopyrite bien formée lorsque le pourcentage atomique de M est faible dans $CuIn_{1-x}M_xSe_2$. Ceci a également influencé la topologie des poudres et des films synthétisés. Nous avons également montré que ces chalcopyrites $CuIn_{1-x}M_xSe_2$ présentent des propriétés optiques intéressantes influencées par le pourcentage atomique de M dans le $CuIn_{1-x}M_xSe_2$.

Mots-clés : $CuIn_{1-x}M_xSe_2$, chalcopyrite, nanoparticule, couche mince, évaporation thermique, solvothermal, spin coating.

Asbract

The recent development of photovoltaic structure is origin of many studies that are currently being undertaken on thin-film solar cells based on chalcopyrite compounds. The goal of this thesis is the elaboration, characterization and study of physical properties of chalcopyrite materials based on $CuIn_{1-x}M_xSe_2$ (M = Zn ou Fe) (thin layers and nano-powder).These materials have been elaborated, synthesized and characterized by several techniques.

First, the thin layers of $CuInSe_2$ and $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ were developed using the thermal evaporation technique. The evaporation technique used is sequential deposition by successive layers according to the In/Cu/In/Zn/…/Se deposited under secondary vacuum of 6.10^{-4} Pa. After deposition the layers were synthesized by in-situ annealing by secondary vacuum halogen lamp. The purpose of this part of work is to replace a quantity of In by the Zn witch is a rare and expensive element and in order to adjust the energy difference by adapting the atomic ratio Zn/In which optimizes the absorption of the solar spectrum.

Since vacuum synthesis requires rigorous conditions, we decided to synthesize $CuIn_{1-x}M_xSe_2$ chalcopyrites (M = Zn or Fe) by another chemical process, simple and less expensive, it is the solvothermal method. This method make possible to synthesize materials in the form of nano-powders. These powders were then deposited in thin layers on glass substrates by the spin coating technique.

All experiments showed that the physical properties of $CuIn_{1-x}M_xSe_2$ are strongly influenced by the M/In atomic ratio. XRD diagrams showed that all samples are polycrystalline in nature with a well-formed chalcopyrite structure when the atomic percentage of M is lower $CuIn_{1-x}M_xSe_2$.This percentage of M in $CuIn_{1-x}M_xSe_2$ also influenced the topology of synthesized nano-powders and thin films. We have also shown that this $CuIn_{1-x}M_xSe_2$ chalcopyrite provide interesting optical properties influenced by the percentage of M in $CuIn_{1-x}M_xSe_2$.

Keywords: $CuIn_{1-x}M_xSe_2$, chalcopyrite, nanoparticle, thin film, Thermal evaporation, solvothermal, spin coating.

TABLE DES MATIERES

Dédicaces ..... **I**

Remercîements ..... **II**

Résumé ..... **IV**

Table des matieres ..... **VI**

Liste des figures **13**

Liste des tableaux **17**

Introduction générale : **19**

Références Bibliographique : **22**

Chapitre I : Généralités

I.1 Généralité sur les cellules photovoltaïques **24**

I.1.1 Introduction 24

I.1.2 Energie photovoltaïque : 24

I.1.3 Les paramètres physiques d'une cellule photovoltaïque (PV): 25

I.1.3.1 Tension de circuit ouvert V_{CO} : 25

I.1.3.2 Courant de court-circuit I_{CC} 25

I.1.3.3 Puissance max P_{max} idéale : 25

I.1.3.4 Le facteur de forme FF : 26

I.1.3.5 Le rendement énergétique η: 26

I.1.4 Les différents types des cellules photovoltaïques : 26

I.1.4.1 Les cellules solaires de la première génération : 27

I.1.4.2 Les cellules solaires de la deuxième génération : 27

I.1.4.2.1 La filière du silicium amorphe (a-Si:H) : 28

I.1.4.2.2 La filière tellurure de cadmium (CdTe) : 28

I.1.4.2.3 La filière des composés à structure chalcopyrite : 29

I.1.4.3 Les cellules solaires de la troisième génération : 30

I.2 L'état de l'art des matériaux chalcopyrites Cu-III-VI_2 ..... **31**

I.2.1 Introduction : 31

I.2.2 Propriétés des constituants de base du $CuInSe_2$: 32

I.2.2.1 Le cuivre (Cu) : 32
I.2.2.2 L'indium (In) : 32
I.2.2.3 Le sélénium (Se) : 32
I.2.3 Propriétés structurales de $CuInSe_2$: 33
I.2.4 Le diagramme de phase pseudo-binaire du couple Cu_2Se-In_2Se_3 : 34
I.2.5 Microstructure et défauts dans le $CuInSe_2$: 35
I.2.6 Propriétés optiques : 36
I.2.7 Les propriétés électriques : 37
I.3 Conclusion : 38
I.4 Références : 39

Chapitre II : Techniques d'élaborations et de caractérisations des couches minces

II.1 Notions de couches minces : 43
II.1.1 Définition d'une couche mince : 43
II.1.2 Les mécanismes de croissance d'une couche mince : 43
II.1.3 Modes de croissance d'une couche mince : 44
II.1.3.1 La croissance de Volmer-Weber : 44
II.1.3.2 La croissance de Frank Van-der-Meme : 44
II.1.3.3 La croissance de Stranski-Krastanov : 44
II.2 Les techniques d'Elaborations de couches minces 45
II.2.1 Introduction 45
II.2.2 Les techniques de dépôt physique 45
II.2.2.1 L'évaporation 45
II.2.2.2 Co évaporation 46
II.2.2.3 Pulvérisation cathodique 47
II.2.2.4 Ablation laser 47
II.2.2.5 L'épitaxie 48
II.2.3 Les techniques de dépôts chimiques 49
II.2.3.1 Electrodéposition 49
II.2.3.2 Spray pyrolyse 50
II.2.3.3 Dip coating : 50

II.2.3.4 Spin coating : 51

II.3 Les techniques de caractérisations 52

II.3.1 Introduction : 52

II.3.2 Techniques de caractérisations structurales : 52

II.3.2.1 Diffraction des rayons X (DRX) : 52

II.3.3 Techniques de caractérisation morphologique, topologique et de microanalyse : 53

II.3.3.1 Microscope électronique à balayage couplé au Microanalyse X (MEB/EDX) : 53

II.3.3.2 Le Microscope Électroniques en Transmission (MET) : 55

II.3.3.3 Spectroscopie photoélectronique X (XPS) : 56

II.3.3.4 Le microscope à force atomique (AFM) : 57

II.3.3.5 Profilomètre : 57

II.3.4 Techniques de caractérisation optique : 58

II.3.4.1 Spectroscopie Raman : 58

II.3.4.2 Spectrophotomètre UV-Visible Double Faisceau (UV-vis) : 59

II.3.4.3 Spectroscopie de Photoluminescence (PL) : 60

II.3.4.4 Spectroscopie d'absorption infrarouge IR : 60

II.3.5 Techniques de caractérisation électrique : 61

II.3.5.1 Mesures électriques par Effet Hall : 61

II.5 Conclusion : 62

II.5 Références : 63

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces de $CuInSe_2$ et $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$

III.1 Introduction : 69

III.2.1 Les caractéristiques de dépôt : 69

III.2.2 Méthode de dépôt : 69

III.3 Caractérisation des échantillons: 71

III.4 Résultats et discussions des couches minces de CuInSe2 : 71

III.4.1. Propriétés structurales des couches de $CuInSe_2$: 71

III.4.2 Morphologie et Analyse compositionnelle des couches minces de $CuInSe_2$: 73

III.4.3 Propriétés optiques des couches de $CuInSe_2$: 75
III.4.4 Analyse élémentaire des couches de $CuInSe_2$: 76
III.5. Résultats et discussions des couches minces de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$: 78
III.5.1 Les propriétés structurales des couches minces de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$: 78
III.5.2 Morphologie et Analyse compositionnelle des couches de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$: 79
III.5.3 Propriétés optiques des couches de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$: 82
III.6 Conclusion : 83
III.7 Références : 84

Chapitre IV : Synthèses et caractérisations des nanoparticules et des films minces de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$

IV.1 Introduction : 89
IV.2 Protocole de synthèsesdes nanoparticules de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$: 89
IV.2.1 La technique Solvothermal **89**
IV.2.2 Les produits chimiques utilisés. 89
IV.2.3 Méthode de synthèse : 90
IV.3 Résultats et discussions des nanopoudres de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$: 91
IV.3.1 Propriétés structuralesdes nanopoudres de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$: 91
IV.3.2 Morphologie et analyse de la composition des nanopoudres de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$: 94
IV.3.3 Analyse élémentaire des nanopoudres de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$: 98
IV.3.4 Propriétés optiques des nanopoudres de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$: 100
IV.4 Résultats et discussions des films minces de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$: 103
IV.4.1 Propriétés structurales des films minces de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ 103
IV.4.2 Morphologies des films minces de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$: 104
IV.4.3 Propriétés optiques des films minces de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ 105
IV.5 Conclusion : 106
IV.6 Références: 107

Chapitre V : Synthèses et caractérisations des nanoparticules et des films minces de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$

V.1 Introduction : 112
V.2 Protocole de synthèses des nanoparticules de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$: 112

V.2.2 Les produits chimiques utilisés. 112
V.2.3 Méthode de synthèse : 112
V.3 Résultats et discussions des nanopoudres de $CuIn1_{-x}Fe_xSe_2$:..... 113
V.3.1 Propriétés structurales des nanopoudres de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$: 113
V.3.2 Morphologie et analyse de la composition des nanopoudres de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$: 118
V.3.3 Propriétés optiques des nanopoudres de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$:..... 121
V.4 Résultats et discussions des films minces de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$: 124
V.4.1 Propriétés structurales des films minces de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ 124
V.4.2 Morphologies des films minces de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$:..... 124
IV.4.3 Propriétés optiques des films minces de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$:..... 125
V.4 Conclusion :..... 126
V.5 Références: 128
Conclusion générale : 131

Liste des figures et des tableaux

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Généralité

Figure I.1 Schéma simplifié d'une cellule solaire sous éclairement. 24
Figure I.2 Caractérisation courant-tension et paramètres physiques d'une cellule photovoltaïque**.** 26
Figure I.3 Structure de cellule photovoltaïque de première génération (Au silicium cristallin).. 27
Figure I.4 Cellule à base de silicium amorphe à structure p-i-n. 28
Figure I.5 Structure d'une cellule photovoltaïque au CdTe. 29
Figure I.6 Cellule solaire en couches minces à base de matériau chalcopyrite CIGS. 30
Figure I.7 Structure d'une cellule solaire organique. 30
Figure I.8 Classification des principales technologies des cellules solaires. 31
Figure I.9 (a) Structure de la maille élémentaire du zinc-blende, (b) Structure de la maille élémentaire de la chalcopyrite du $CuInSe_2$. 33
Figure I.10 Diagramme de phase pseudo-binaire de Cu_2Se- In_2Se_3 **[22]**. 35
Figure I.11 Coefficient d'absorption optique (α) en fonction de l'énergie des photons incidents **[28].** 37

Chapitre II : Techniques d'élaborations et de caractérisations des couches minces

Figure II.1 Couche mince sur un substrat épais. 43
Figure II.2 Diagramme des étapes du procédé de dépôt des couches minces. 43
Figure II.3 Modes de croissance de Volmer-Weber. 44
Figure II.4 Modes de croissance de Frank Van-der-Meme..... 44
Figure II.5 Modes de croissance de Stranski-Krastanov..... 45
Figure II.6 Principe de fonctionnement du dépôt de couches minces par évaporation sous vide. 46
Figure II.7 Principe de fonctionnement de la Co évaporation sous vide. 46
Figure II.8 Principe de fonctionnement de la technique de dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique. 47
Figure II.9 Principe de fonctionnement de dépôt des couches minces par Ablation Laser. ... 48

Figure II.10 Principe de fonctionnement de l'épitaxie. 48
Figure II.11 Principe de fonctionnement du dépôt des couches minces par électrodéposition. 49
Figure II.12 Principe de fonctionnement de dépôt de couches mince par Spray pyrolyse. 50
Figure II.13 Principe de fonctionnement du dépôt de couches minces par dip coating. 51
Figure II.14 Principe de fonctionnement de la technique de dépôt par spin coating. 51
Figure II.15 Techniques principales d'élaboration des couches minces. 52
Figure II.16 Principe de fonctionnement de la technique DRX. 53
Figure II.17 Schémas de principe du microscope électronique à balayage 54
Figure II. 18 Principe de fonctionnement de MET. 55
Figure II.19 Principe de fonctionnement de l'XPS. 56
Figure II.20 Principe de fonctionnement d'AFM. 57
Figure II.21 Représente principe du profilométre. 58
Figure II.22 Principe de fonctionnement de la technique Raman. 58
Figure II.23 Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Vis. 59
Figure II.24 Principe de fonctionnement spectroscopie de Photoluminescence PL. 60
Figure II.25 Principe de fonctionnement de la spectroscopie IR. 61
Figure II.26 P Quelques formes de contact possibles pour la configuration de Van der Pauw. 61
Figure II.27 Représente mesure d'effet Hall et Van der Pauw pour la caractéristique électrique. 62

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces de $CuInSe_2$ et $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$

Figure III.1 Forme massif des éléments déposés et leurs creusets d'évaporation. 69
Figure III.2 Diagramme de rayon X des couches minces de $CuInSe_2$. 72
Figure III.3 Photographie MEB de la surface des couches minces de $CuInSe_2$. 73
Figure III.4 Les images de topographie par AFM des couches minces de $CuInSe_2$. 74
Figure III.5 Spectre d'absorbance optique des couches minces de $CuInSe_2$ déposé sur verre. 75
Figure III.6 Variation de l'entité $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'ènergie photonique hν des couches minces de $CuInSe_2$. Le trait fin représente l'extrapolation de lapartie linèaire... 76
Figure III.7 Spectres XPS des éléments composants les couches minces $CuInSe_2$. 77

Figure III.8 Diagramme de diffraction de rayon X des couches minces de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$.... 78
Figure III.9 Photographie MEB de la surface des couches minces de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$..... 80
Figure III.10 Images AFM des couches minces de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$. 81
Figure III.11 Spectre d'absorbance optique et variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique hν pour les couches minces de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ déposé sur verre. 82

Chapitre IV : Synthèses et caractérisations des nanoparticules et des films minces de $CuIn_{1-x}Zn_xSe$

Figure IV.1 Les Formes massifs des éléments de synthèse. 89
Figure IV.2 Synthèse Solvothermal des poudres $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$. 90
Figure IV.3 Diffractogrammes DRX des poudres $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$. 92
Figure IV.4 Décalage des raies (112) en fonction de x du composé $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$. 92
Figure IV.5 La variation de la densité des dislocations (δ) et de la taille des grains (D) de poudres $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ en fonction du rapport atomique Zn/(In+Zn)). 94
Figure IV.6 Les images de MEB à fort grossissement des poudres $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$. 96
Figure IV.7 Images de MEB de la poudre $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$. 96
Figure IV.8 Images TEM et distribution granulométrique des nanopoudres $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$. . 97
Figure IV.9 Spectres XPS de la poudre $CuIn_{1-x}Zn_xS_{e2}$ avec x = 0,21, (a) Cu2p, (b) In3d, (c) Zn2p et (d) Se3d.. 99
Figure IV.10 Evolution du spectre XPS de Zn2p avec la concentration en Zn dans la poudre $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ 99
Figure IV.11 Spectres FT-IR des poudres $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$..... 100
Figure IV.12 Spectre d'absorption des nanopoudres $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ 101
Figure IV.13 Fonction de Tauc et variation d'énergie de bande interdite en fonction du rapport atomique Fe/(In+Fe) des poudres $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ 102
Figure IV.14 Diagramme de diffraction de rayon X des couches minces $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ 103
Figure IV.15 Images d'AFM des films minces $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ obtenue par spin coating. 104
Figure IV.16 Spectres de photoluminescence des couches minces $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$, déposés sur verre.. 104

Chapitre V : Synthèses et caractérisations des nanoparticules et des films minces de $CuIn_{1-x}FeSe_2$

Figure V.1 Les Formes massifs des éléments de synthèse. 112
Figure V.2 Synthèse Solvothermal des poudres $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$. 113
Figure V.3 Diffractogrammes DRX des poudres $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$. 114
Figure V.4 Décalage des raies (112) en fonction de x du composé $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$. 115
Figure V. 5 La dépendance des constantes de réseau a et c par rapport à la teneur nominale de Fe 116
Figure V.6 La variation de la densité des dislocations (δ) et de la taille des grains (D) de poudres $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ en fonction du rapport atomique Fe/(In+Fe)). 117
Figure V.7 Images de MEB des poudres $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$. 119
Figure V.8 Images MEB de la poudre $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$. 119
Figure V.9 Images TEM et distribution granulométrique des nanopoudres $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$. . 120
Figure V.10 Spectres FT-IR des poudres $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ 121
Figure V.11 Spectre d'absorption des nanopoudres $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$. 122
Figure V.12 Fonction de Tauc et variation d'énergie de bande interdite en fonction du rapport atomique Fe/(In+Fe) des poudres $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ 123
Figure V.13 Diagramme de diffraction de rayon X des couches minces $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ 124
Figure V.14 Images AFM des films minces CuIn1-xFexSe2 obtenues par spin coating. 125
Figure V.15 Spectres de photoluminescence des couches minces $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$, déposés sur verre. 126
Figure V.16 Résumé de l'expérience de synthèse des nanopoudres de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$. 127

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : Généralités

Tableau I.1 Résumé de quelques propriétés des constituants de base du composé $CuInSe_2$.. 33
Tableau I.2 Positions des atomes de Cu, In et Se dans la maille chalcopyrite du $CuInSe_2$. ... 34
Tableau I.3 Les défauts intrinsèques et leur énergie de formation dans $CuInSe_2$ 36
Tableau I.4 Type de conduction dans le $CuInSe_2$ en fonction des concentrations des éléments 38

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces de $CuInSe_2$ et $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$

Tableau III.1 Paramètres de dépôt des structures In/Cu/Zn/Se. 70
Tableau III.2 Paramètres structurales des couches minces de $CuInSe_2$. 73
Tableau III.3 Propriétés morphologiques des couches minces $CuInSe_2$. 74
Tableau III.4 Paramètres structurales des couches minces $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$. 79
Tableau III.5 Propriétés morphologiques des couches minces $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$. 80

Chapitre IV : Synthèses et caractérisations des nanoparticules et des films minces de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$

Tableau IV.1 Composition chimique et paramètres structurels de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$. 93
Tableau IV.2 Composition des poudres de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ en fonction de la composition de la solution précurseur. 95

Chapitre V : Synthèses et caractérisations des nanoparticules et des films minces de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$

Tableau V.1 Composition chimique et paramètres structurels de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$. 115
Tableau V.2 Composition des poudres de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ en fonction de la composition de la solution précurseur. 118

Introduction générale

Introduction générale :

L'évolution actuelle de la population et les préoccupations écologiques entraînent une augmentation de la demande en énergies propres. La demande d'électricité entraîne le développement de produits pour les énergies renouvelables. Les cellules solaires à couche mince sont intéressantes pour leur légèreté, leur bonne photo-stabilité, leur rentabilité et leurs flexibilités.

Dans ce contexte, la recherche sur les matériaux pour l'énergie solaire est une question importante pour la conversion maximale de la lumière solaire sur terre. Un matériau particulier pertinent pour la récolte de l'énergie solaire parmi le groupe des composés I-III-VI_2, où le métal du groupe I est généralement Cu, le métal du groupe III est généralement In ou Ga, et l'élément du groupe VI est généralement Se ou S **[1]**. Ces composés semi-conducteurs sont des matériaux importants ayant de larges applications dans les cellules solaires photovoltaïques en raison de leur bonne stabilité thermique sous rayonnement solaire et de leur coefficient d'absorption élevé, généralement de l'ordre de 10^5 cm^{-1}**[2-3]**.

Cependant, malgré les propriétés intéressantes de $CuInSe_2$ (CIS), la présence d'indium est un inconvénient majeur car étant un matériau rare sur terre, ce qui constitue un obstacle au développement économique des dispositifs photovoltaïques basés sur ces matériaux. Dans le but de surmonter ce problème, des études ont proposé de remplacer partiellement l'indium par d'autres éléments moins chers et plus abondants sur terre tels que Al, Zn et Fe afin de fabriquer des cellules solaires en couche mince à faible cout avec des techniques de fabrication simples néanmoins une tension de circuit ouvert élevée **[2]**.

On suppose également que les métaux de transition (MT) comme le Zn et le Fe présentent un avantage technologique en raison de leurs propriétés magnétiques, optiques et électroniques favorables requises pour les matériaux spintroniques et les dispositifs optoélectroniques. Une approche très prometteuse est l'ingénierie des défauts par dopage. Avec des propriétés physico-chimiques différentes, les dopants peuvent effectivement déstabiliser l'oxyde parent hôte et améliorer de manière significative les diffusions ou les transports ioniques en induisant des distorsions structurelles locales, des contraintes/déformations ainsi que des défauts ioniques.

Le but de ce travail de thèse est l'élaboration, la caractérisation et l'étude des propriétés physiques des matériaux chalcopyrites à base de $CuIn_{1-x}M_xSe_2$ (M=Zn ou Fe), afin d'obtenir de

meilleurs rendements que le $CuInSe_2$ qui a une bande interdite relativement faible 1.02 eV **[4]**. Ces chalcopyrites sont formées par l'introduction du Zn ou du Fe, qui substitue partiellement l'indium, de façon à élargir la bande interdite et améliorer ainsi les propriétés physiques de ces matériaux. Ces matériaux ont été élaborés, synthétisés et caractérisés par plusieurs techniques.

Le présent manuscrit de thèse se compose d'une introduction générale, cinq chapitres et une conclusion générale.

Le chapitre I est consacré aux généralités sur le photovoltaïque ainsi qu'un rappel sur les propriétés physico-chimiques du matériau $CuInSe_2$ en couche minces pour des applications photovoltaïques.

Le chapitre II est focalisé sur la description de quelques techniques d'élaborations et de caractérisations des couches minces.

Le chapitre III portera sur l'élaboration des couches minces polycristallines $CuInSe_2$ et $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ à l'aide de la technique d'évaporation thermique. L'objectif était de déposer des couches superposées de métaux par évaporation thermique sur un substrat de verre non chauffé puis de les recuire pendant 30 mn à 723 K. Nous étudierons aussi dans cette partie l'influence du rapport atomique Cu/In et Zn/In sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de $CuInSe_2$ et $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ respectivement. Nous donnerons les résultats des différentes caractérisations physico-chimiques qui ont montrées que les couches minces de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ possèdent des propriétés satisfaisantes pour leur application comme couches absorbantes dans les cellules solaires.

Le chapitre IV est consacré à la synthèse et la caractérisation des poudres du composé quaternaire $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ par la méthode solvotermal, ces poudres ont ensuite été déposées en couches minces sur des substrats en verre par la technique du spin coating afin de réduire le coût de production et d'adapter les paramètres du réseau ainsi que l'énergie de gap direct du composé de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$. Ensuite, leurs structures cristallines et leurs propriétés optiques ont été caractérisées par la Diffraction des rayons X **(**DRX), le Microscope électronique à balayage couplé au Microanalyse X (MEB/EDX), le Microscope Électroniques en Transmission (MET) , la Spectroscopie photoélectronique X (XPS), le microscope à force atomique (AFM), la Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR) et le Spectrophotomètre UV-Visible Double faisceau (UV-vis) afin d'expliquer l'influence par l'incorporation de Zn sur la microstructure et la composition des poudres absorbantes et des couches minces de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$.

Le chapitre V est consacré à la synthèse et la caractérisation des poudres du composé quaternaire $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ par la méthode solvotermal, Ces poudres ont ensuite été déposées en couches minces sur des substrats en verre par la technique du spin coating afin de réduire le coût de production et d'adapter les paramètres du réseau et l'énergie de gap direct du composé de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$. Ensuite, leurs structures cristallines et leurs propriétés optiques ont été caractérisées par la DRX, le MEB/EDX, le MET, l'AFM, IR et l'UV-vis afin d'expliquer l'influence par l'incorporation de Fe sur la microstructure et la composition des poudres absorbantes et des couches minces de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$.

Références Bibliographique:

[1] Choi, I.J., Jang, J.W., Lee, S.M., Yeon, D.H., Jo, Y.H., Lee, M.H., Yun, J.H., Yoon, K.H., Cho, Y.S., 2013. Electrical and photovoltaic characteristics of $CuInSe_2$ thin films processed by nontoxic Cu–In precursor solutions. J. Phys. D: Appl. Phys. 46, 245102. https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/24/245102

[2] Gremenok, V.F., Zaretskaya, E.P., Siarheyeva, V.M., Bente, K., Schmitz, W., Zalesski, V.B., Möller, H.J., 2005. Investigation of CuInZnSe2 thin films for solar cell applications. Thin Solid Films 487, 193–198. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.01.063

[3] Stroyuk, O., Raevskaya, A., Gaponik, N., 2018. Solar light harvesting with multinary metal chalcogenide nanocrystals. Chem. Soc. Rev. 47, 5354–5422. https://doi.org/10.1039/C8CS00029H

[4] Ribeaucourt, L., Savidand, G., Lincot, D., Chassaing, E., 2011. Electrochemical study of one-step electrodeposition of copper–indium–gallium alloys in acidic conditions as precursor layers for Cu(In,Ga)Se2 thin film solar cells. Electrochimica Acta 56, 6628–6637. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.05.033

Chapitre I : Généralités

Un intérêt particulier est porté sur les matériaux chalcopyrites de la famille I-III-VI_2 et de ses alliages, en raison de leurs propriétés structurales et optoélectroniques qui ouvrent un potentiel d'application dans différents domaines : physique, chimique, photo catalytique, photovoltaïque et aussi dans la spintronique. L'objectif de ce chapitre est de présenter de façon générale les cellules photovoltaïques ainsi que les propriétés structurales, optiques et électriques du matériau I-III-VI_2 qui joue le rôle d'absorbeur dans les dispositifs photovoltaïques.

I.1 Généralités sur les cellules photovoltaïques

I.1.1 Introduction :

De nos jours, les dispositifs électroniques sont courants et font partie de notre quotidien. Leur technologie se base sur le transport des porteurs de charges dans le semi-conducteur. Cette place centrale oblige les acteurs à cette industrie à relever deux défis majeurs, fabriquer des composants moins chers et plus performant pour remplacer les énergies fossiles qui engendre plusieurs problèmes environnementaux par d'autres énergies renouvelables. Cependant, les avancées technologiques de préparation des films minces ont permis de réaliser des dispositifs pour remplacer ces énergies fossiles par des énergies renouvelables telles que l'énergie photovoltaïque.

I.1.2 Energie photovoltaïque :

Le mot « photovoltaïque » (PV) est composé de deux mots ; « photo » qui veut dire lumière et «voltaïque » (d'après le nom du physicien italien Alessandro Volta (1745-1825) qui a découvert la première batterie électrochimique) qui veut dire électricité **[1]** donc la conversion photovoltaïque c'est l'énergie de soleil que l'on transforme en électricité, cette transformation se fait par l'intermédiaire d'un composant électronique dit cellule solaire à base de matériaux semi-conducteur. Ceci pour deux raisons, il absorbe facilement de la lumière et permet de générer un champ électrique.

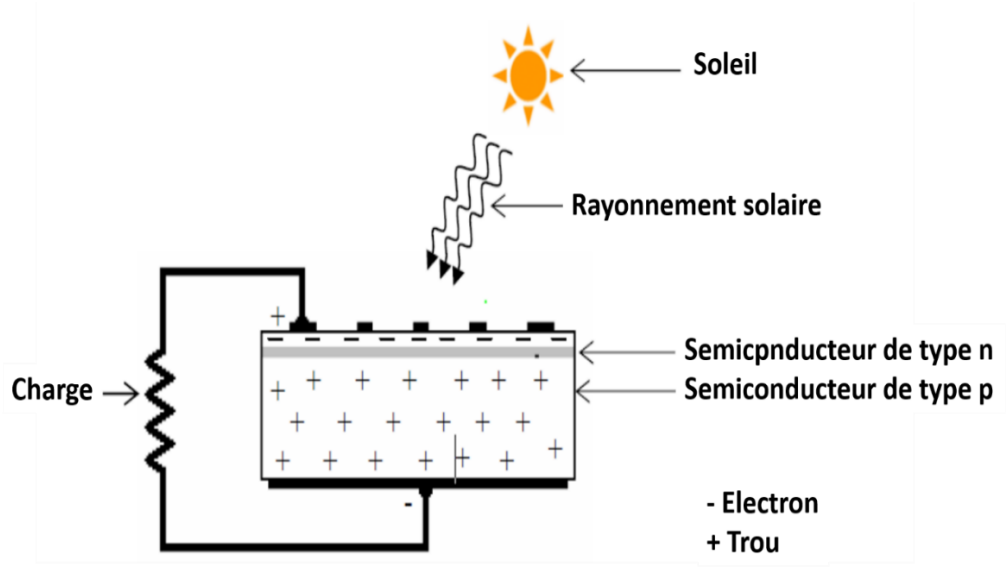


Figure I.1 Schéma simplifié d'une cellule solaire sous éclairement.

Cette transformation de la lumière en électrons libres est due à un phénomène appelé l'effet photovoltaïque découvert par le physicien français Alexandre-Edmond Becquerel en 1839 **[2].** Le principe de ce denier c'est l'absorption des photons d'énergie suffisante qui génère des paires électrons-trous, ces charges sont séparées par un champ électrique interne puis collectées entre une grille face avant et un contact ohmique face arrière de la cellule ce qui génère un courant électrique continue (**figure I.1**).

I.1.3 Les paramètres physiques d'une cellule photovoltaïque (PV) :

La cellule solaire est un composant semi-conducteur qui convertit l'éclairement incident en puissance électrique. Il est possible de caractériser une cellule PV par plusieurs paramètres qu'on peut déduire de la caractéristique courant- tension I(V). Ces paramètres photovoltaïques (I_{CC}, V_{CO}, P_{max}, A, *ff* et η) permettent de comparer différentes cellules éclairées dans des conditions identiques **[3]**. Pour l'expérimentation, on présente la caractéristique courant-tension I(V) à l'obscurité (illumination = 0 Lux) puis sous illumination moyenne d'une cellule PV à jonction PN **(figure I.2)**. A travers le tracé de cette courbe, on peut accéder aux différents paramètres physiques qui caractérisent la cellule PV **[4].**

I.1.3.1 Tension de circuit ouvert V_{CO} :

La tension de circuit ouvert (V_{CO}) est la tension maximale qu'une cellule solaire peut fournir. Elle est obtenue quand le courant est nul. Typiquement, la valeur maximale de cette tension est d'environ 0.5 à 0.8 V **[5]**.

I.1.3.2 Courant de court-circuit I_{CC}

Courant du court-circuit (I_{CC}) représente le courant délivré par une cellule solaire lorsque celui-ci est en court-circuit, autrement dit lorsqu'il délivre le maximum de courant. Elle est proportionnelle à la quantité de lumière disponible **[6]**.

I.1.3.3 Puissance maximale P_{max} idéale :

La puissance maximale en sortie des modules est le critère le plus important pour savoir si le module photovoltaïque est efficace **[7].** Elle correspond à la tension du circuit ouvert multipliée par le courant de court-circuit :

$$P_{max} = V_{co} \times I_{cc} \qquad \text{(I.1)}$$

I.1.3.4 Le facteur de forme FF :

Ce facteur détermine la qualité électrique de la cellule solaire, exprime la différence entre la puissance réelle débitée par la cellule et sa puissance idéale. Le FF est limité dans la plupart des cas par des résistances parasites **[7].** Les cellules photovoltaïques, dont le facteur de forme est supérieur à 0,7, sont considérées de bonne qualité **[8].**

I.1.3.5 Le rendement énergétique η:

Le rendement énergétique caractérisant le taux de conversion photons-électrons d'une cellule solaire photovoltaïque dépend de la fraction du rayonnement absorbé par le matériau semi-conducteur. Il est défini par la relation entre la puissance du flux lumineux incident (P_{in}) et la puissance maximal P_{max} obtenue par la cellule.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF * I_{cc} * V_{oc}}{P_{in}} \qquad \text{(I.2)}$$

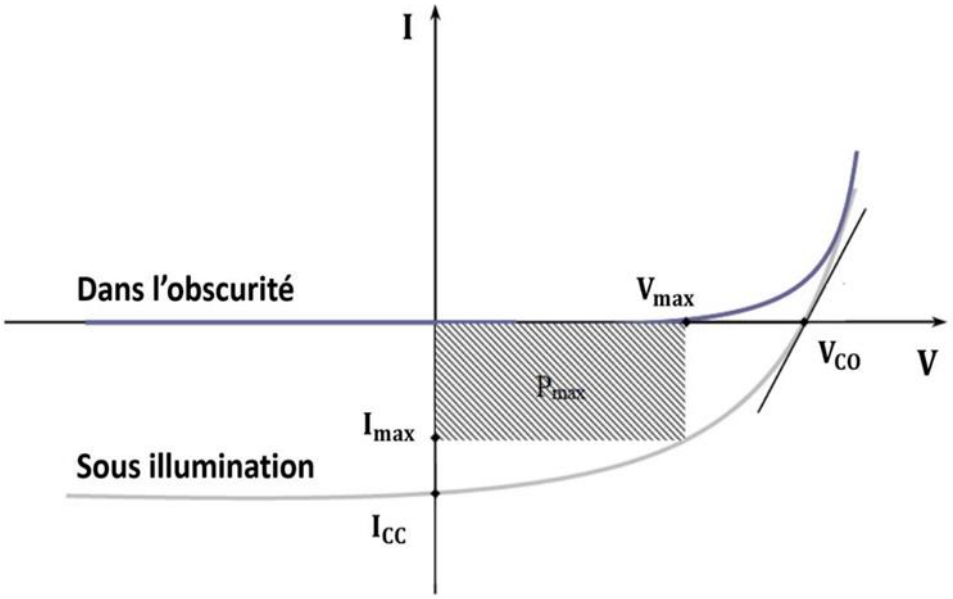


Figure I.2 Caractérisation courant-tension et paramètres physiques d'une cellule photovoltaïque**.**

I.1.4 Les différents types des cellules photovoltaïques :

Généralement, on distingue trois types des cellules solaires en fonction de développement technologique.

I.1.4.1 Les cellules solaires de la première génération :

Les cellules solaires de la première génération sont basées sur une seule jonction p-n, utilisant généralement le silicium sous forme cristalline comme matériaux semi-conducteur (**figure I.3**). La technique de fabrication de ces cellules, basée sur la production de "wafers" à partir d'un silicium très pure, reste très énergivore et coûteuse et présentant un bon rendement de conversion.

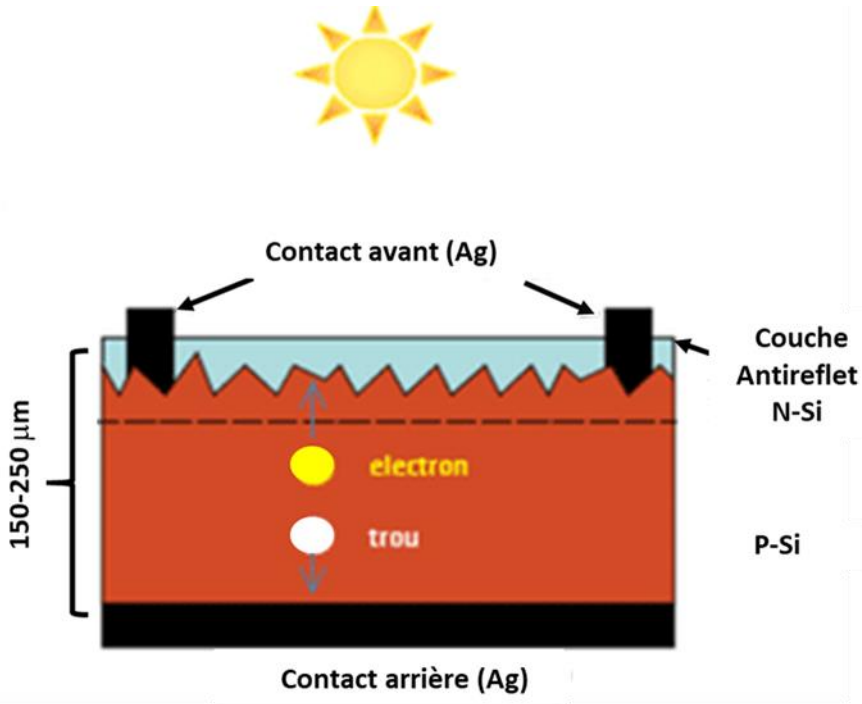


Figure I.3 Structure de cellule photovoltaïque de première génération (Au silicium cristallin) **[9]**.

I.1.4.2 Les cellules solaires de la deuxième génération (les cellules en couches minces) :

La production de ce type de cellules solaire est moins chers que celle des cellules de première génération car elles consomment moins de matériau semi-conducteur et elles sont fabriquées par des techniques simples mais elles possèdent un rendement inférieur par rapport aux cellules à base silicium cristallin. Ce type de photopile dépend en grand partie du choix de matériau utilisé pour réaliser la couche absorbante et grâce à celle on distingue trois filières principales :

- La filière du silicium amorphe (a-Si:H)
- La filière tellurure de cadmium (CdTe)
- La filière des composés à structure chalcopyrite

I.1.4.2.1 La filière du silicium amorphe (a-Si:H) :

Le silicium amorphe (a-Si) est un alliage de silicium vitreux à faible teneur en hydrogène (5-20%) et de structure atomique désordonnée et non cristallisée **[10].** Ce matériau présente trois avantages majeurs :

- ✓ Un fort coefficient d'absorption 100 fois supérieur à celui du monocristal ce qui autorise de très faibles épaisseurs, de l'ordre du micron diminuant ainsi le risque de pénurie de silicium,
- ✓ Une faible consommation énergétique durant le cycle de production,
- ✓ Possibilité de dépôt sur de grandes surfaces.

Cependant, sa structure amorphe est caractérisée par un taux de recombinaison élevé, d'où la faiblesse des rendements de conversion photovoltaïque. D'autre part, des problèmes de stabilité apparaissent rapidement lorsqu'on l'expose au soleil et aux intempéries.

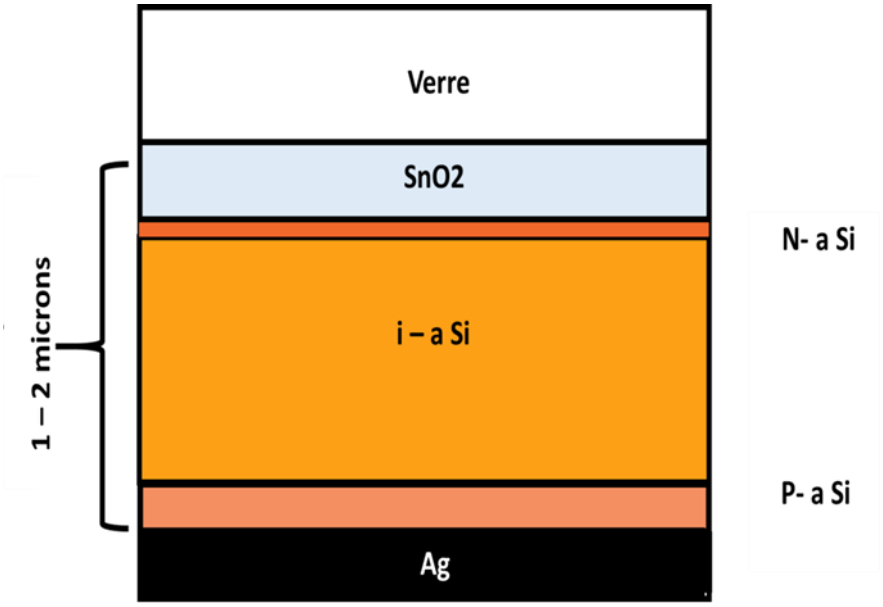


Figure I.4 Cellule à base de silicium amorphe à structure p-i-n **[9].**

I.1.4.2.2 La filière tellurure de cadmium (CdTe) :

Le tellurure de cadmium est un semi- conducteur de la famille (II–VI) ayant de bonnes propriétés, utilisées pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques ou en photovoltaïque. Le meilleur rendement à l'échelle de laboratoire a été de 16.5%, annoncé par Wu *et al,* **[11].** La valeur de la bande d'énergie interdite du CdTe est idéalement adaptée au spectre solaire. Malgré ces signes prometteurs en termes de rendements sauf ce type de cellule pose des problèmes non négligeables comme la difficulté de réaliser des contacts ohmiques stables, d'utiliser de substrat

fort couteux, la sensibilité de ces cellules à la vapeur d'eau et présence du cadmium qui est toxique et polluant.

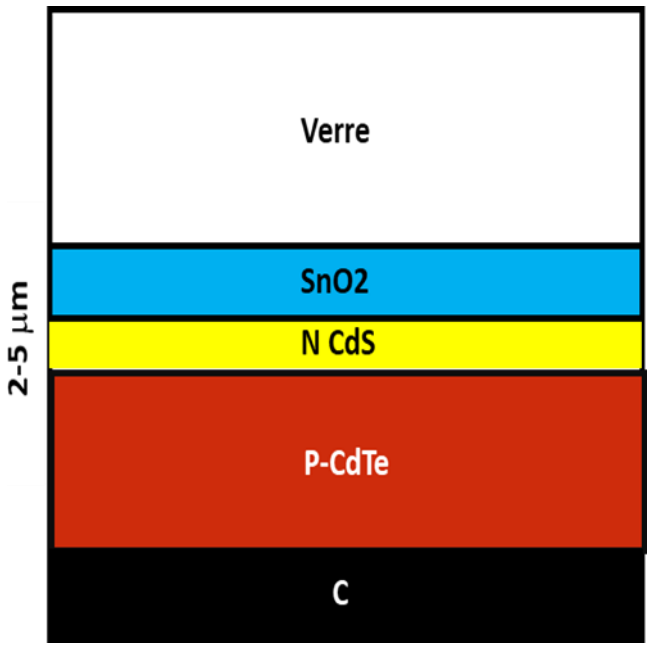


Figure I.5 Structure d'une cellule photovoltaïque au CdTe **[9].**

I.1.4.2.3 *La filière des composés à structure chalcopyrite :*

Les cellules solaires en couche mince à base de matériau chalcopyrite possèdent un intérêt particulier en raison de leur utilisation dans différents domaines d'application, de sa facilité de fabrication, de son potentiel de réduction des coûts de fabrication et de son évolutivité de sa flexibilité. Leur principe de fonctionnement est simple :

On dépose directement sur le substrat de verre une couche absorbante à base de matériau chalcopyrite qui permet de transformer les rayonnements lumineux en des charges électriques. Cette couche doit être constituée d'un matériau semi-conducteur à grand coefficient d'absorption, une énergie de gap directe comprise entre 1.1 et 1.6 eV, de type p et une épaisseur qui varie de 1 à 2μm. Une couche tampon comme le CdS situé entre la couche conductrice transparente et la couche absorbante. Cette couche doit être constituée d'un matériau semi-conducteur de type n, de bande interdite comprise entre 2.4 et 3.2 eV et possède une conductivité de l'ordre 10^{-3} cm^{-1}. Elle doit présenter aussi une affinité et une morphologie bien adaptées à la couche absorbante afin de réaliser la jonction P-N et d'éviter les courts circuits. Enfin, une couche d'oxyde transparent conducteur et un substrat couvert d'une couche de Molybdène (Mo). De plus, leur rendement est le plus élevé à ce jour pour des cellules photovoltaïques en couches minces. Le rendement record est de 22.3 % **[12]**. Dans l'objectif de

cette thèse de doctorat, nous nous sommes intéressés à ce type de cellule solaire et plus particulièrement aux matériaux destinés à être employés comme couche active.

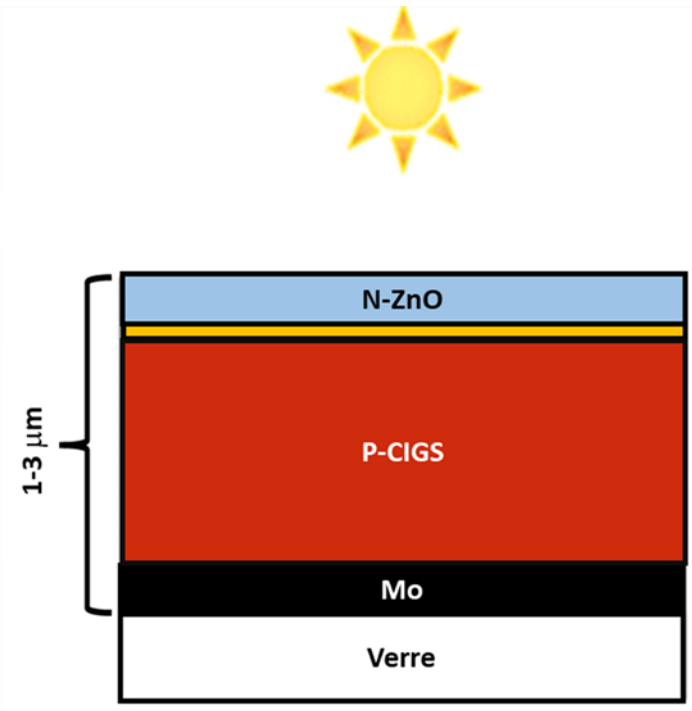


Figure I.6 Cellule solaire en couches minces à base de matériau chalcopyrite CIGS **[9]**.

I.1.4.3 Les cellules solaires de la troisième génération :

Les cellules organiques sont des cellules basées sur l'utilisation des colorants et des matériaux polymères (**figure I.7**). Elles sont moins chers que celles de la deuxième génération mais possède un rendement faible autour de 17 % **[13]**.

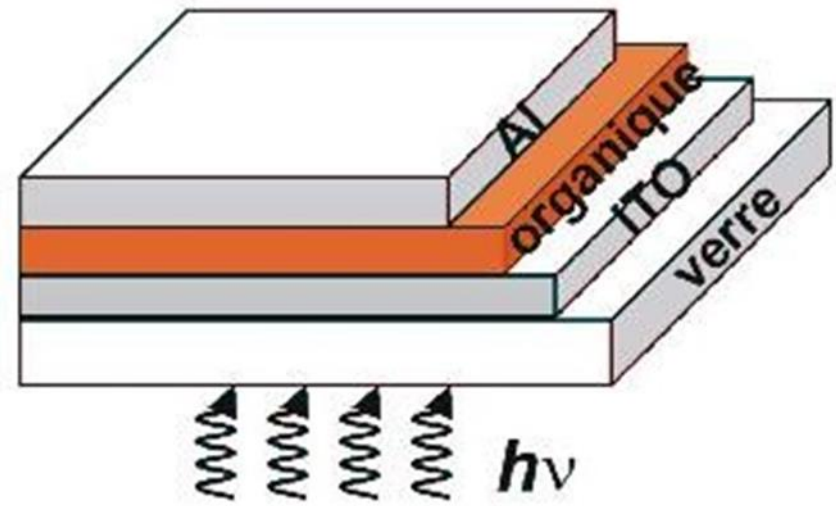


Figure I.7 Structure d'une cellule solaire organique.

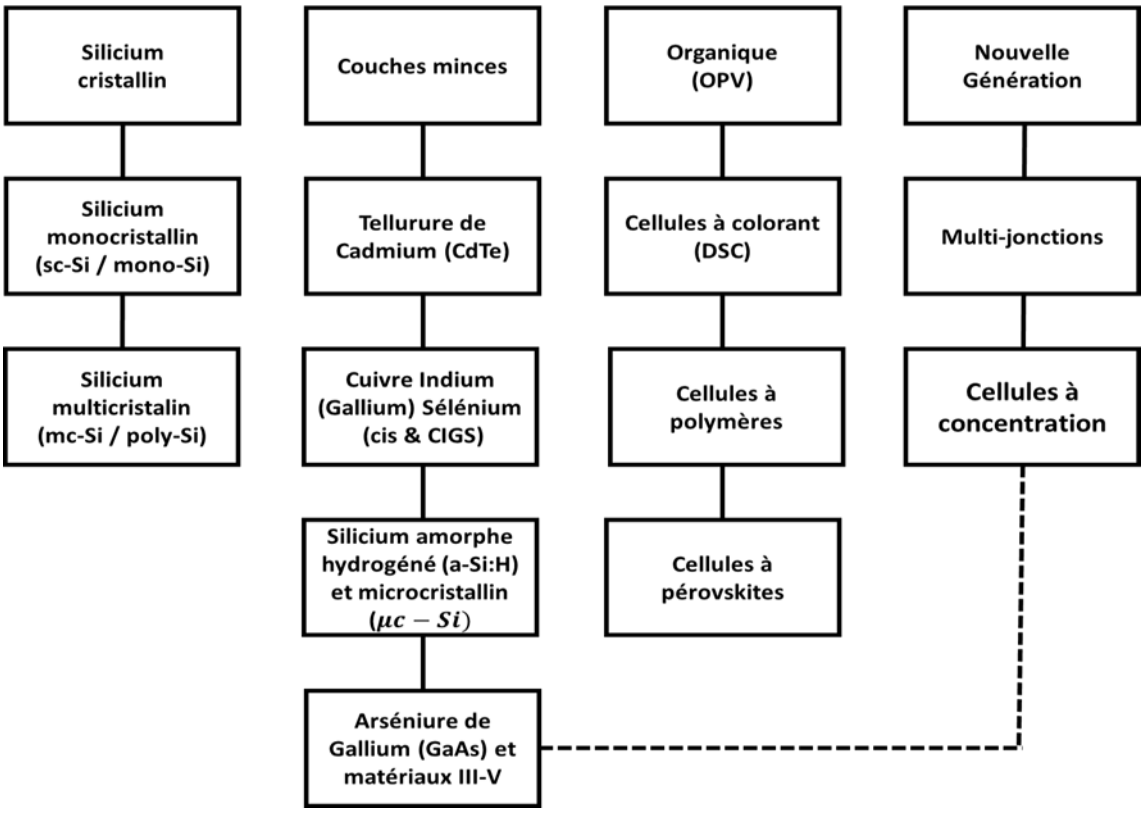


Figure I.8 Classification des principales technologies des cellules solaires.

I.2 L'état de l'art des matériaux chalcopyrites Cu-III-VI_2

I.2.1 Introduction :

Les premiers travaux qui consistent en la caractérisation de la structure et de la croissance des composés Cu-III-VI_2 ont été publiés par Hahn et al en 1953**[14]**. D'autres travaux ultérieurs sur les chalcopyrites ont été largement motivés jusqu'à maintenant grâce à leurs propriétés structurales et optoélectroniques qui ouvrent un potentiel d'application dans différents domaines. Parmi ces ternaires, le di-séléniure de cuivre et d'indium $CuInSe_2$ (CIS) a été plus particulièrement étudié. Le CIS est un matériau prometteur en vue d'obtention des couches minces absorbantes pour la fabrication des cellules solaires, avec sa bande interdite directe et son fort coefficient d'absorption le CIS est donc un semi-conducteur dont les caractéristiques optiques intrinsèques sont mieux adaptées à la conversion photovoltaïque que celles du silicium cristallin, qui possède une bande interdite indirecte. On peut faire varier les propriétés du CIS par substitution (de tout ou en partie) des atomes d'indium et/ou de sélénium par des atomes de même valence. Ceci conduit à une nouvelle filière qui développe ce type de cellules ainsi réduire les coûts de l'électricité photovoltaïque **[15].**

I.2.2 Propriétés des constituants de base du $CuInSe_2$:

I.2.2.1 Le cuivre (Cu) :

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29 et de masse atomique 63.54 g/mol, il appartient au groupe (I_b) de la classification périodique des éléments. Le cuivre existe sous trois degrés d'oxydation : 0, +1 et +2. Un métal de couleur rougeâtre, il possède une exceptionnelle conductivité thermique et électrique. C'est un métal très pur et très résistant à la corrosion, mais aussi très malléable. **[16].** La plupart des éléments sont solubles dans le cuivre, et peuvent constituer des alliages dont certains ont des applications d'un intérêt considérable. On peut introduire dans le cuivre jusqu'à 40 % de zinc, 25 % d'étain et 15 % d'aluminium. Le domaine d'application des alliages de cuivre et en particulier du laiton est immense **[17].**

I.2.2.2 L'indium (In) :

L'Indium est un élément chimique de symbole In et de numéro atomique 49 et de masse atomique 114.82 g/mol, il appartient au groupe (III_a) de la classification périodique des éléments. Les degrés d'oxydation du l'indium sont différents (0, +1, +2, +3). L'indium est un métal brillant, de couleur blanc-argenté, très malléable et ductile.

En milieu aqueux l'indium est un métal non noble, son domaine de stabilité étant entièrement situé au-dessous de celui de l'eau. En présence de solutions nettement acides ou nettement alcalines, l'indium se dissout avec dégagement d'hydrogène. Cette dissolution est accélérée par la présence d'agents oxydants **[18]**.

I.2.2.3 Le sélénium (Se) :

Le sélénium est un élément chimique de symbole Se et de numéro atomique 34 et de masse atomique 78.96 g/mol, il appartient au groupe (VIa) de la classification périodique des éléments. Les degrés d'oxydation du sélénium sont nombreuses (-2, 0, +2, +4, +6). Le sélénium est un métalloïde mou, il peut être noir, gris ou rouge, et forme des composés aux propriétés voisines de ceux du soufre.

Le sélénium est un produit solide, stable, insoluble dans l'eau et dans les solvants organiques usuels et qui ne s'oxyde pas à température ordinaire. Il peut former des sels oxygénés ou réaliser des liaisons covalentes. Ainsi il peut être présent sous sa forme métallique libre mais aussi sous formes minérales et organiques liées à d'autres éléments tels que le plomb et le cadmium, les aminoacides et les protéines **[19]**.

Tableau I.1 Résumé de quelques propriétés des constituants de base du composé $CuInSe_2$.

Symbole	Cu	In	Se
Numéro atomique	29	46	34
Masse atomique (g/mole)	63.54	114.82	78.96
Densité massique à 300 K (g/cm^3)	08.96	07.31	04.79
Température de fusion (C°)	1083	156.76	217
Température d'ébullition (C°)	2667	2072	684.8

I.2.3 Propriétés structurales de $CuInSe_2$:

Le composé $CuInSe_2$ et leurs alliages peuvent êtres cristallisés sous deux structures bien connues ; la structure chalcopyrite et la structure sphalérite comme la montre la **figure I.8**. La maille chalcopyrite dérive de la structure zinc blende dans laquelle les atomes de zinc sont remplacés par un cation avec un nombre de valence plus élevé (In^{3+}) et un cation de valence moins élevée (Cu^{+}) de manière ordonnée. Ces changements conduisent à une maille de type centrée tétragonal dans la classification de Bravais (groupe d'espace $1\bar{4}\,2d$, a = 5.76 Å et c = 11.59 Å) **[20]**. Si les cations de valences sont répartis de manière aléatoire, la structure zinc blende est obtenue.

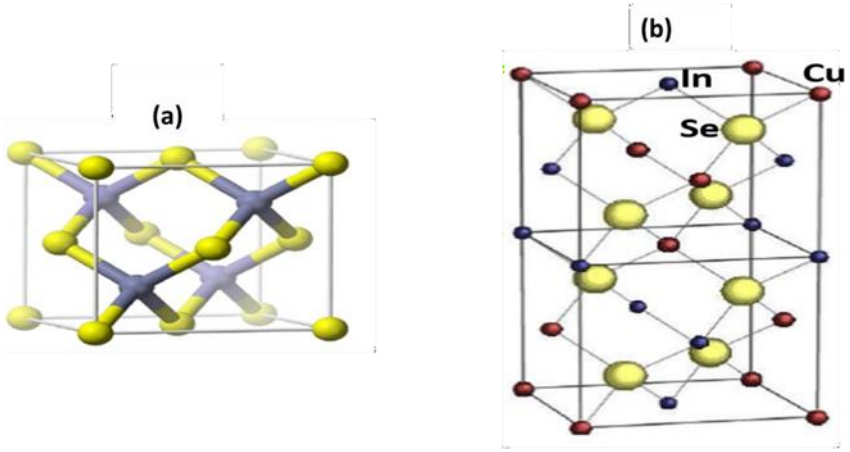


Figure I.9 (a) Structure de la maille élémentaire du zinc-blende, (b) Structure de la maille élémentaire de la chalcopyrite du $CuInSe_2$.

La structure chalcopyrite est la phase thermodynamique stable pour des températures inférieures à 600°C. Elle possède les caractéristiques optoélectroniques requises dans les dispositifs photovoltaïques. Jaffe et Zunger ont montré que l'on pouvait introduire un paramètre

μ qui rendrait compte de la distorsion de réseau **[21].** Ainsi les distances cation-chalcogène et anion-chalcogène sont exprimées par :

$$R_{Cu-ch} = a[\mu^2 + (1 + (c\ /\ 2a)^2\ /\ 16]^{1/2} \qquad \text{(I.3)}$$

$$R_{In-ch} = a[(\mu - 1/2)^2 + (1 + (c\ /\ 2a)^2\ /\ 16]^{1/2} \qquad \text{(I.4)}$$

Où a et c sont les paramètres cristallins.

Le déplacement μ de l'anion de sa position idéale est donnée par :

$$\mu = 1/4 + (\alpha/a^2) \qquad \text{(I.5)}$$

α est l'écart des longueurs des liaisons, qui s'écrit : $210\ \alpha = R^2{}_{Cu-Se} - R^2{}_{In-Se}$.
La valeur de μ après calcul est égal à 0,224 dans le cas du $CuInSe_2$ (a = 5,784 Å et b = 11,620 Å).

Nous présentons dans le **tableau I.2**, les coordonnées des différents atomes (Cu, In et Se) dans la maille élémentaire de $CuInSe_2$ à structure chalcopyrite **[22]**.

Tableau I.2 Positions des atomes de Cu, In et Se dans la maille chalcopyrite du $CuInSe_2$.

Cu	**(0, 0, 0)**	**(1/2, 0, 1/4)**	**(1/2, 1/2, 1/2)**	**(0, 1/2, 3/4)**
In	(1/2, 1/4, 0))	(0, 1/2, 1/4)	(0, 0, 1/2)	(1/2, 0, 3/4)
Se	(3/4, 1/4- μ, 5/8)	(1/4, 3/4+ μ, 5/8)	(1/4- μ, 1/4, 7/8)	(3/4- μ, 3/4, 7/8)

I.2.4 Le diagramme de phase pseudo-binaire du couple Cu_2Se-In_2Se_3 :

Le diagramme de phase pseudo-binaire du couple Cu_2Se-In_2Se_3 est présenté entre 500 et 1200C° sur la **figure I.9**. Le sélénium est généralement apporté en excès lors des procédés d'élaboration du CIS, c'est le taux de Cu qui détermine le type de phases formées. Le composé chalcopyrite α-$CuInSe_2$ existe dans une gamme entre 23.8 et 24,8% de Cu, ce qui correspond à un rapport Cu/In compris entre 0.9 et 0.98, entre la température ambiante et 800C°. Avec l'augmentation de la température apparait la structure Sphalérite δ-$CuInSe_2$, présente entre 600 et 1000C°. Pour un rapport Cu/In supérieur à 0.98 (entre 0 et 25%at d'indium), les phases Cu_2Se et α-$CuInSe_2$ coexistent jusqu'à 780C° environ. Cette configuration n'est pas souhaitable pour réaliser des dispositifs photovoltaïques car la présence de phases du type Cu_2Se conductrices

aux joints de grain du CIS peut être la source de court-circuit. Pour un rapport Cu/In supérieur à 0.9 (entre 25.2 et 50% d'indium) apparaissent les phases de type OVC (Ordered Vacancy Compound) comme β-$CuInSe_2$ puis γ-$CuInSe_2$ stable jusqu'à 850C° environ. Ces deux phases sont dérivées de la phase α-$CuInSe_2$ dans laquelle s'est formé le couple de défauts <<$2V'_{Cu} + In^{\cdot}_{Cu}$>> (deux lacunes de Cu(I) et substitution d'un atome de Cu(I) par un atome de In(III), électriquement neutre **[24]**.

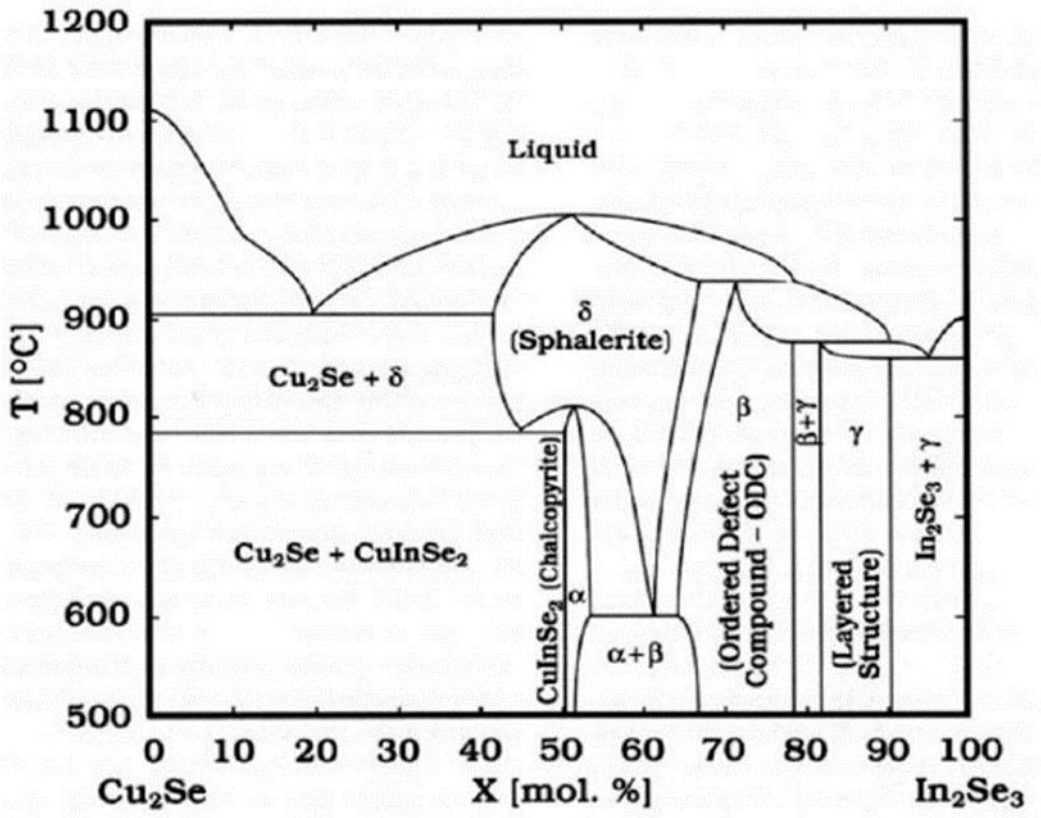


Figure I.10 Diagramme de phase pseudo-binaire de Cu_2Se- In_2Se_3 **[23]**.

I.2.5 Microstructure et défauts dans le $CuInSe_2$:

Les caractéristiques des matériaux chalcopyrites sont fortement influencées par les impuretés ou les défauts. Ces derniers sont ajoutés pour pouvoir augmenter la conductivité électrique ou le contrôle de la durée de vie. Parmi les défauts dans les composés $A^IB^{III}CV^I_2$ on peut citer : Les défauts ponctuels appelés lacunes ou défauts de Schottky, représentés par V_{AI}, V_{BIII}, V_{CVI} et les échanges de sites entre atomes ou antisites, représentés par A^I_{BIII}, A^I_{CVI}, B^{III}_{AI}, B^{III}_{CVI}, C^{VI}_{AI} et C^{VI}_{BIII} sont connues pour avoir les énergies de formation (E_{form}) les plus basses. Les sites interstitiels ou défauts de Frenkel, dans lesquels un atome, au lieu d'être sur un site du réseau est sur une position qui ne devrait pas être occupée par un atome sont représenté par A^Ii,

$B^{III}i$ ou $C^{VI}i$ et ont les énergies de formations les plus élevées **[25].** Ces défauts dépendent pratiquement de la température, la pression et l'énergie de formation. Ces conditions sur leur formation sont données en fonction de l'écart moléculaire et à la stœchiométrie de valence. Les énergies de formations des différents défauts dans $CuInSe_2$, calculées par Neumann sont résumées dans le **tableau I.3 [26].**

Tableau I.3 Les défauts intrinsèques et leur énergie de formation dans $CuInSe_2$ **[26]**.

Défaut	Energie de formation (eV)	Type de défauts
V_{Se}	2.6	Donneur-accepteur
Lacune V_{Cu}	2.9	Accepteur
V_{In}	2.8	donneur
Cu_i	4.4	Donneur
Site Interstitiel In_i	9.1	Donneur
Se_i	22.4	accepteur
In_{Cu}	1.4	Donneur
Cu_{In}	1.5	Accepteur
In_{Se}	5.0	Donneur
Antisite		
Se_{In}	5.5	Accepteur
Se_{Cu}	7.5	Donneur
Cu_{Se}	7.5	accepteur

I.2.6 Propriétés optiques :

Le rendement des cellules solaires dépend principalement de la lumière absorbée par la couche absorbante. D'un point de vue technologique, la couche absorbante doit avoir un gap optimal pour absorber la plus large gamme des longueurs d'ondes du spectre solaire avec un coefficient d'absorption élevé **[27].** Et puisque le $CuInSe_2$ et leurs alliages possèdent une bande interdite à transition directe de l'ordre de 1,02-1.65 eV et un coefficient d'absorption α relativement élevé, ($\alpha > 10^5$ cm^{-1}) dans le domaine du visible et le proche infrarouge (**figure I.10**) **[28]**, qui lui permet d'absorber la quasi-totalité du spectre solaire sur une profondeur de 1.5-2µm ce qui les rend actuellement comme des matériaux prometteurs entant qu'absorbants dans la conversion photovoltaïque.

Cependant, le CIS possède une faible bande interdite (~ 1 eV), qui est plus petite que la valeur idéale des absorbeurs de cellules solaires (1,40 eV), ce qui limite la tension de circuit ouvert et donc le rendement photovoltaïque. Pour l'élargir, on substitue à l'indium soit le galium ($Cu(In,Ga)Se_2$ ou CIGS) , soit le zinc ou l'aluminium ($Cu(In,Al)Se_2$ ou CIAS), et / ou on remplace partiellement le sélénium par le soufre ($CuIn(S,Se)_2$) **[22]**.

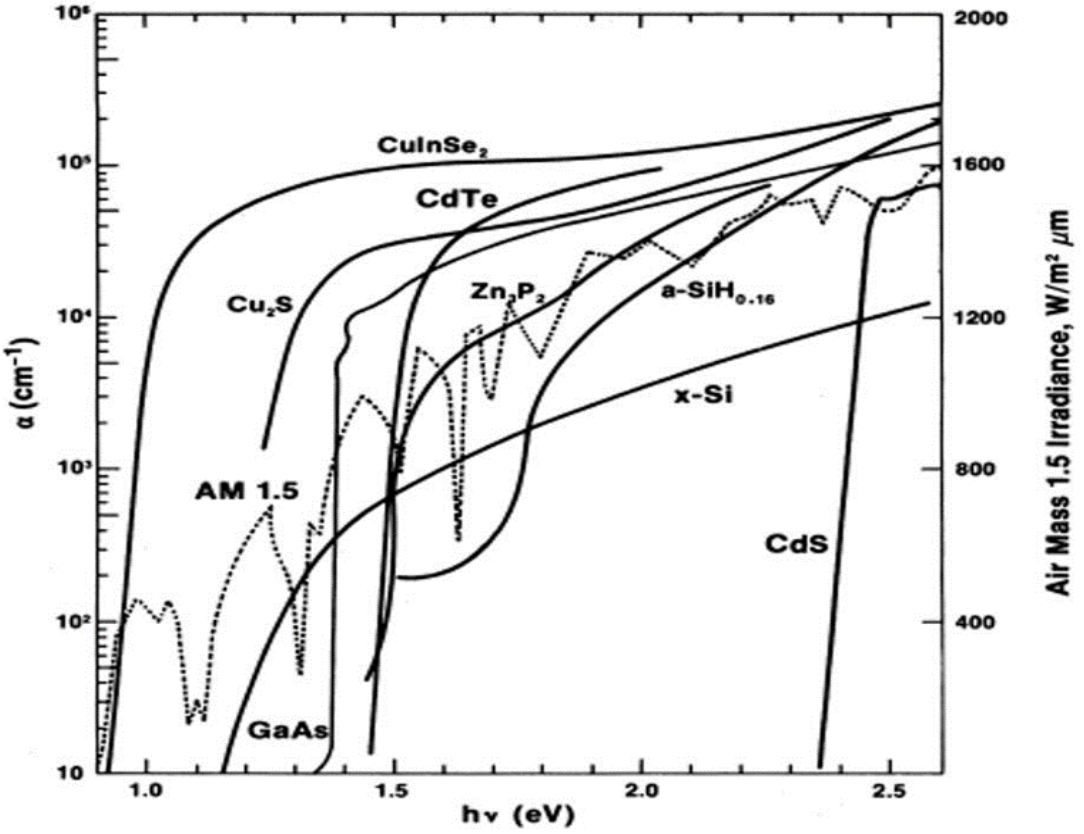


Figure I.11 Coefficient d'absorption optique (α) en fonction de l'énergie des photons incidents **[29].**

I.2.7 Les propriétés électriques :

Les propriétés électriques de $CuInSe_2$ varient beaucoup avec la composition. Le type de conductivité peut être modifié en agissant sur le rapport de Cu/In et Se/(Cu + In). On note de façon générale que les couches riches en Cu sont du type p alors que les couches riche en In de type n. D'autre part, le $CuInSe_2$ présente une excellente stabilité électrique dans un large domaine de composition **[28]**. Il présente des paramètres de maille et une affinité électronique compatibles avec ceux des matériaux utilisés dans la fabrication des autres couches constituants la cellule solaire à savoir : le CdS, l'ITO, le ZnO, etc. Sa stabilité électrique et thermique est excellente sous les conditions d'opérations ; c.-à-d. excellente résistance aux irradiations **[30]**.

Tableau I4 Type de conduction dans le $CuInSe_2$ en fonction des concentrations des éléments **[22]**.

$\frac{Se}{Cu+In} > 1$		$\frac{Se}{Cu+In} < 1$	
$\frac{Cu}{In} > 1$	$\frac{Cu}{In} < 1$	$\frac{Cu}{In} > 1$	$\frac{Cu}{In} < 1$
Type p avec une résistivité faible	Type p avec une résistivité moyenne ou type n avec une résistivité forte	Type p avec une résistivité faible	Type p avec une résistivité forte ou type p avec une résistivité faible

I.3 Conclusion :

Ce premier chapitre avait pour but de présenter des généralités sur les cellules photovoltaïques. Nous avons présenté les différents types des cellules solaires, exploré le principe de la conversion photovoltaïque et exploité les caractéristiques courants-tensions des cellules pour calculer les différents paramètres physiques. On a ainsi revu les différentes propriétés physiques de composé ternaire semi-conducteur $CuInSe_2$ qui joue le rôle d'absorbeur dans les dispositifs photovoltaïques.

I.4 Références :

[1] Abdelkader Mekemeche, Modélisation à deux dimensions des propriétés physiques de cellules solaires au silicium à base de substrat de type n. Étude de quelques cas particuliers de cellules innovantes, Thèse de doctorat de l'université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem, Algérie (2017).

[2] A. Becquerel, Originalarbeit zur Einwirkung von Licht auf Elektroden, (1839).

[3] Adel Soualmia, Intégration de la Production Décentralisée dans un Système de Pompage Photovoltaïque, Thèse de Magister de l'université de Constantine1, Algérie (2014).

[4] Mohamed Redha Rezoug, Etude et Réalisation d'un Système d'Orientation et Conversion Destiné à Optimiser le Rendement d'un système photovoltaïque, Thèse de doctorat de l'université des Frères Mentouri de Constantine, Algérie (2018).

[5] Petibon Stéphane, Nouvelles architectures distribuées de gestion et de conversion de l'énergie pour les applications photovoltaïques, Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, France (2009).

[6] Thomas Mambrini, Caractérisation de panneaux solaires photovoltaïques en conditions réelles d'implantation et en fonction des différentes technologies, Thèse de Magister de l'université de Paris-Sud, France (2014).

[7] Karima Sail, Contribution de la microscopie EBIC et des calculs numériques pour l'étude de cellules photovoltaïques, Thèse de doctorat de l'université de Djillali Liabes, Algérie (2016).

[8] Issam Houssamo, Contribution à l'étude théorique, à la modélisation et à la mise en œuvre d'un système multisource appartenant à un micro-réseau électrique. Considérations sur la qualité de l'énergie, Thèse de doctorat de l'université de Technologie de Compiègne, France (2012).

[9] Lincot, D., n.d. Les filières photovoltaïques en couches minces et leurs perspectives d'application à l'habitat 24.

[10] C. R. Wronski, J. M. Pearce, R. J. Koval, A. S. Ferlauto, et R. W. Collins, « Progress in Amorphous Silicon Based Solar Cell Technology », p. 7, 2002.

[11] Wu, X., 2004. High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells. Solar Energy 77, 803–814. https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.06.006

[12] Zouhair El Jouad, Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques, Thèse de doctorat de l'université de Bretagne Loire-Angers, France (2016).

[13] Cui, Y., Yao, H., Hong, L., Zhang, T., Tang, Y., Lin, B., Xian, K., Gao, B., An, C., Bi, P., Ma, W., Hou, J., 2020. Organic photovoltaic cell with 17% efficiency and superior processability. National Science Review 7, 1239–1246. https://doi.org/10.1093/nsr/nwz200

[14] Hahn, H., Frank, G., Klingler, W., Meyer, A.-D., Storger, G., 1953. Untersuchungen uber ternare Chalkogenide. V. uber einige ternare Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur. Z. Anorg. Allg. Chem. 271, 153–170. https://doi.org/10.1002/zaac.19532710307

[15] Ouissem Benhalima, Etude et élaboration du composé ternaire $CuInSe_2$ en couches minces pour des applications photovoltaïques, Thèse de doctorat de l'université de Badji Mokhtar - Annaba, Algérie (2018).

[16]Hadda Bougherra, Synthèse et caractérisation de complexes du cuivre(II) avec la diméthylglyoxime, une série d'acides aminés, les bases puriques et l'ortho phénylènediamine. Application biologique, Thèse de doctorat de l'université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie.

[17] Abdelali Fiala, Syntheses et Caracterisations de Nouvelles Molecules Contenant du Soufre et de l'Azote, Etudes de leur Effet Inhibiteur Sur la Corrosion des Metaux de Transition Application à la Protection du Cuivre en Milieux Acides, Thèse de doctorat de l'université de Mentouri Constantine, Algérie (2007).

[18] Youssouf TRAORE, Perspective nouvelle pour la récupération de l'indium issu des e-déchets par électrodéposition dans les liquides ioniques à température ambiante, Thèse de doctorat de l'université de Grenoble, France (2012).

[19] Assia Nait Merzoug, Cheminement du Sélénium dans l'est Algérien, Thèse de doctorat de l'université de Constantine 1, Algérie (2014).

[20] Paszkowicz, W., Lewandowska, R., Bacewicz, R., 2004. Rietveld refinement for CuInSe2 and CuIn3Se5. Journal of Alloys and Compounds 362, 241–247. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00592-9

[21] Jaffe, J.E., Zunger, A., 1984. Theory of the band-gap anomaly in AB C 2 chalcopyrite semiconductors. Phys. Rev. B 29, 1882–1906. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.1882

[22] Abdelhamid Ferdi, Synthèse et Propriétés électriques et optiques des composés du type Cu(In,Ga)Se_2, Thèse de doctorat de l'université de Badji Mokhtar Annaba, Algérie (2009).

[23] Fearheiley, M.L., 1986. The phase relations in the Cu,In,Se system and the growth of CuInSe2 single crystals. Solar Cells 16, 91–100. https://doi.org/10.1016/0379-6787(86)90076-1

[24] Aurélien Duchatelet, Synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se_2 pour cellules solaires par électrodépôt d'oxydes mixtes de cuivre-indium-galium, Thèse de doctorat de l'université de Lille1, France (2012).

[25] Djellal Lyakout, Elaboration et Caractérisation de Matériaux Semiconducteurs Ternaires et Quaternaires a Base de Cu, In, Ga et Se, Thèse de doctorat de l'université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB), Algérie (2007).

[26] Fatima Zohra Satour, Application de la spectroscopie de photoacoustique dans l'analyse des propriétés optiques des effets d'implantation de Ne^+ et de Xe^+ dans $CuInSe_2$, Thèse de doctorat de l'université de Ferhat Abbas – Setif UFAS, Algérie (2012).

[27] Mustapha Djabar, Etude et réalisation d'une cellule robotique d'imagerie photothermique et son application dans la caractérisation de quelques semiconducteurs ternaires, Thèse de doctorat de l'université de Ferhat Abbas - Setif 1, Algérie (2019).

[28] Zhang, S.B., Wei, S.-H., Zunger, A., 1997. Stabilization of Ternary Compounds via Ordered Arrays of Defect Pairs. Phys. Rev. Lett. 78, 4059–4062. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.4059.

[29] Jaffe, J.E., Zunger, A., 1984. Theory of the band-gap anomaly in AB C 2 chalcopyrite semiconductors. Phys. Rev. B 29, 1882–1906. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.1882

[30] Naima Touaffek, Contribution à l'étude d'une cellule solaire en couche mince à base de $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$, Thèse de doctorat de l'université des Frères Mentouri-Constantine, Algérie (2015).

Chapitre II :

Techniques d'élaborations et de caractérisations des couches minces

II.1 Notions de couches minces :

II.1.1 Définition d'une couche mince :

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau, appelé substrat. Cette faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi bidimensionnel) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques **[2]**. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnelle sera important, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

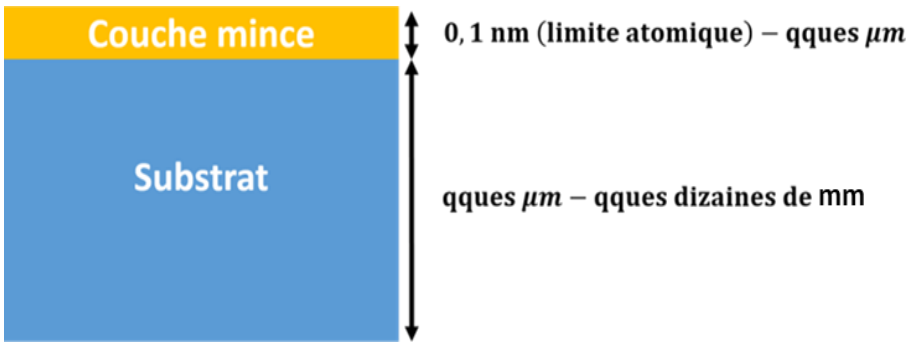


Figure II.1 Couche mince sur un substrat épais.

En général, les propriétés des films élaborés sont influencées par les paramètres suivants [3] :

- ✓ Le milieu environnant (gaz, liquide,…).
- ✓ Les réactifs utilisés (nature, concentration,…).
- ✓ Le substrat (nature, température,…).

II.1.2 Les mécanismes de croissance d'une couche mince :

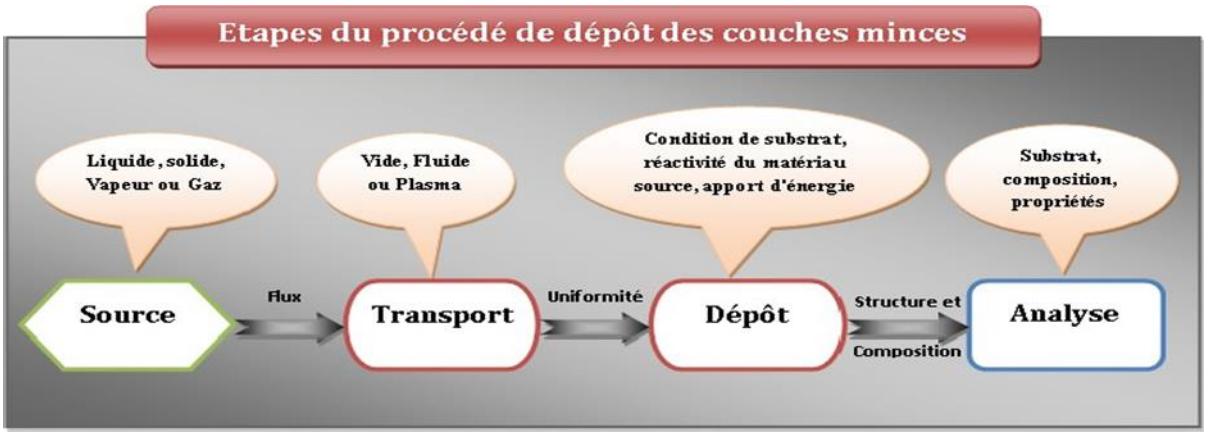


Figure II.2 Diagramme des étapes du procédé de dépôt des couches minces **[4].**

Quelle que soit la technique de dépôt utilisée, la formation de la couche au niveau de la surface du substrat se fait en trois étapes :

- La production des espèces appropriées.
- Le transport de ces espèces vers le substrat.
- La condensation sur ce même substrat.

II.1.3 Modes de croissance d'une couche mince :

Classiquement, on distingue 3 modes de croissance (**figure II.3**) :

II.1.3.1 La croissance tridimensionnelle de Volmer-Weber :

Ce mode de croissance consiste à la formation d'ilots de croissance (3D) qui ensuite s'élargissent par croissance de marches et finissent par coalescer pour former un film compact.

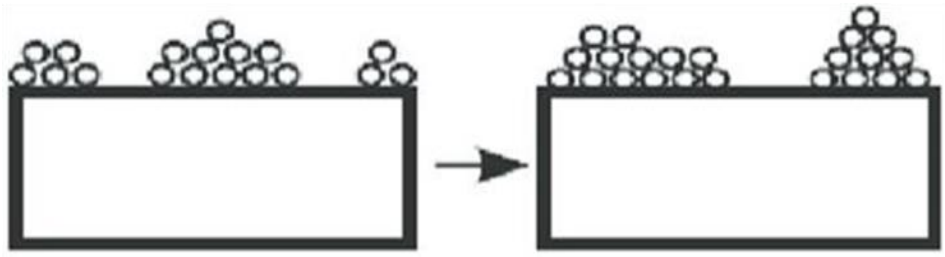


Figure II.3 Modes de croissance de Volmer-Weber **[5].**

II.1.3.2 La croissance bidimensionnelle de Frank Van-der-Meme :

Sur une face d'un cristal, les couches atomiques croissent les unes après les autres et la surface reste atomiquement plane au cours du dépôt.

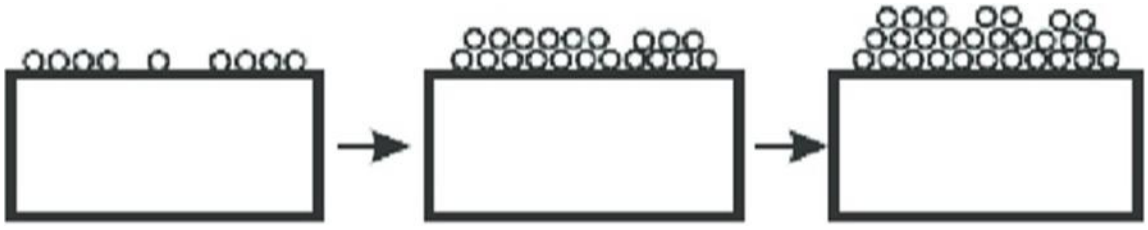


Figure II.4 Modes de croissance de Frank Van-der-Meme **[5].**

II.1.3.3 La croissance combinée de Stranski-Krastanov :

Ce mode est une combinaison des deux modes précédents : après un début de croissance bidimensionnelle, on observe un changement de mode de croissance alors que la formation d'îlots devient énergétiquement favorable. Cette transition d'un mode de croissance 2D vers

3D n'est pas encore complètement comprise bien qu'elle puisse être induite par la relaxation de l'énergie élastique emmagasinée dans une hétérostructure contrainte.

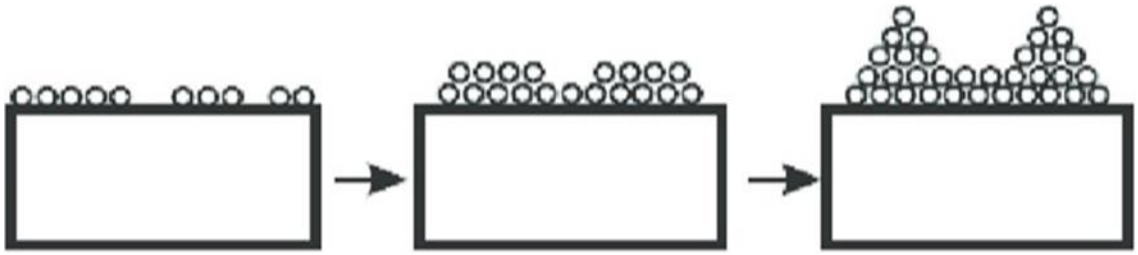


Figure II.5 Modes de croissance de Stranski-Krastanov **[5].**

II.2 Les techniques d'élaborations de couches minces

II.2.1 Introduction :

Un dépôt de couche mince est une étape essentielle dans la majorité des domaines de la technologie moderne qui désigne l'ensemble des techniques qui permettent de déposer une couche de matériaux sur un substrat ou sur des couches préalablement déposées. La plupart des techniques de dépôt permettent typiquement de déposer des épaisseurs de couches de quelques nanomètres. Par conséquent, le choix d'une technique de dépôt de couches minces dépend de plusieurs facteurs comme la nature du matériau à déposer, la vitesse de dépôt désirée, les contraintes imposées par le substrat, l'adhérence du dépôt sur le substrat, le dépôt sur des substrats de forme complexe ou non, la pureté du matériau envisagé, les considérations écologiques, la facilité d'approvisionnement du matériau à déposer, la reproductibilité et le cout de la réalisation **[3]**. Généralement ces techniques de dépôt divisent en deux catégories basées sur la manière de dépôt.

II.2.2 Les techniques de dépôt physique :

Un dépôt physique s'effectue par procédés mécaniques, électromécaniques ou thermodynamiques pour produire une couche mince de solide. Parmi ces techniques on cite :

II.2.2.1 L'évaporation :

Le principe de cette technique repose sur l'évaporation d'un matériau par chauffage d'une masse de ce matériau placé dans un creuset puis le transfert de ces particules évaporées sous l'effet du vide secondaire vers le substrat suivi enfin de la condensation de ces mêmes particules à la surface du substrat **[6].**

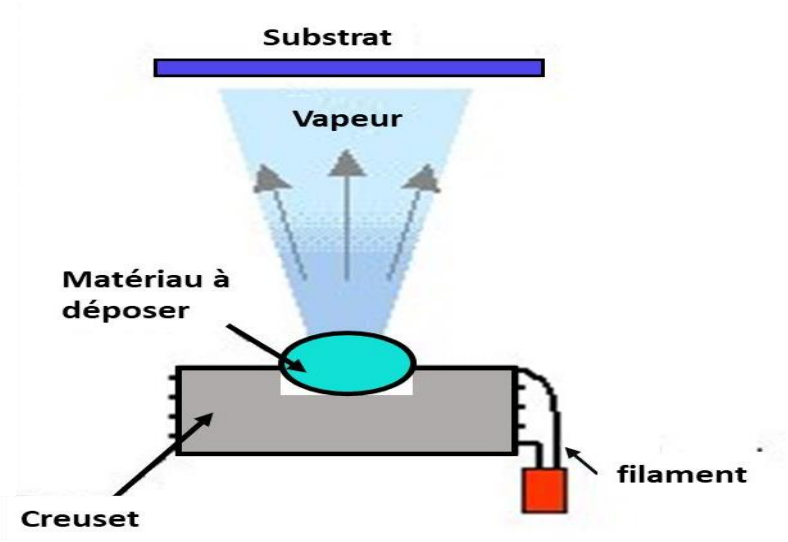


Figure II.6 Principe de fonctionnement du dépôt de couches minces par évaporation sous vide **[7].**

II.2.2.2 Co-évaporation :

Dans cette technique l'évaporation des éléments d'un matériau déposé se fait simultanément sous vide secondaire poussé (ultravides) à partir des sources thermiques individuelles positionnées sous le substrat (**figure II.5**). Cette technique a montré sa fiabilité d'atteindre les meilleur rendement de conversion photovoltaïque en laboratoire notamment les composés $Cu(In,Ga)Se_2$ ayant montré des rendement jusqu'à 20% par ZSW(Zertrun fur Sonnergie and Wasker) **[8]**. L'avantage de cette technique est de pouvoir ajuster facilement la composition et d'obtenir des films de haute cristallinité avec peu d'impuretés. L'inconvénient majeur de cette famille de technique réside dans le fait qu'elle est couteuse en énergie à cause du vide poussé (de l'ordre 10^{-8} mbar) **[9].**

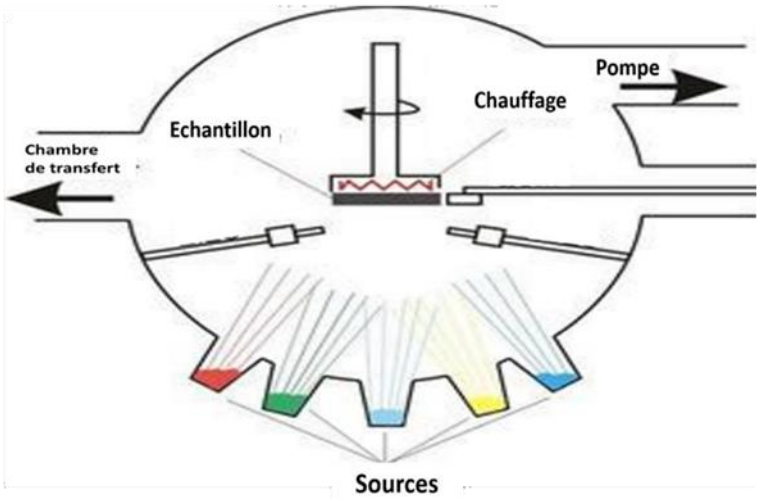


Figure II.7 Principe de fonctionnement de la Co évaporation sous vide.

II.2.2.3 Pulvérisation cathodique :

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt sous vide, son principe consiste à bombarder une cible (constituée du matériau à déposer servant de cathode) avec des ions en argon (plasma) d'énergie suffisante pour lui arracher ses atomes (**figure II.6**). Sous l'effet de différence de potentiel entre le potentiel du plasma et le potentiel appliqué à la cathode, les ions Ar^+ présents dans le plasma sont attirés vers la cathode polarisé négativement sur la quelle est montée la cible **[10]**. La condensation des atomes de la cible sur le substrat permet de constituer la couche mince de ce matériau. L'intérêt de cette technique est sa capacité de synthétiser tous les différents types de matériaux simples ou composés, conducteurs ou diélectriques **[11]** sur tous types de substrats.

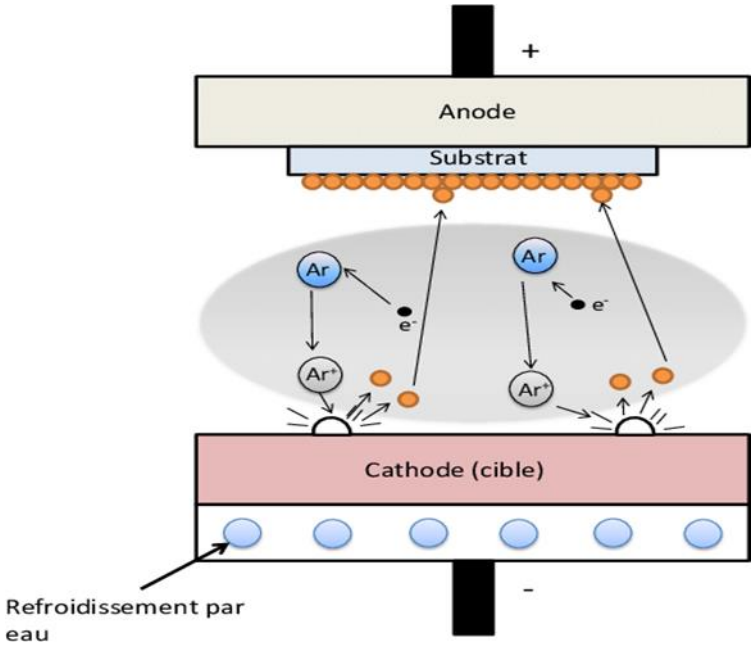


Figure II.8 Schéma du principe de la pulvérisation cathodique **[12].**

II.2.2.4 Ablation laser :

Le principe du dépôt de couches minces par ablation laser (Pulsed Laser Deposition) est relativement simple : (i) l'interaction laser-matière au cours de laquelle il y a fusion puis vaporisation des espèces de la cible, (ii) la formation d'un plasma isotherme à la surface de la cible et, après la fin de l'impulsion laser, (iii) la détente adiabatique de ce plasma suivie de la condensation des espèces sur le substrat **[13]**. La nature et la qualité du dépôt dépendent de nombreux paramètres (énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat,…). Dans tous les cas, il est nécessaire de contrôler le transport des espèces de la cible jusqu'au substrat.

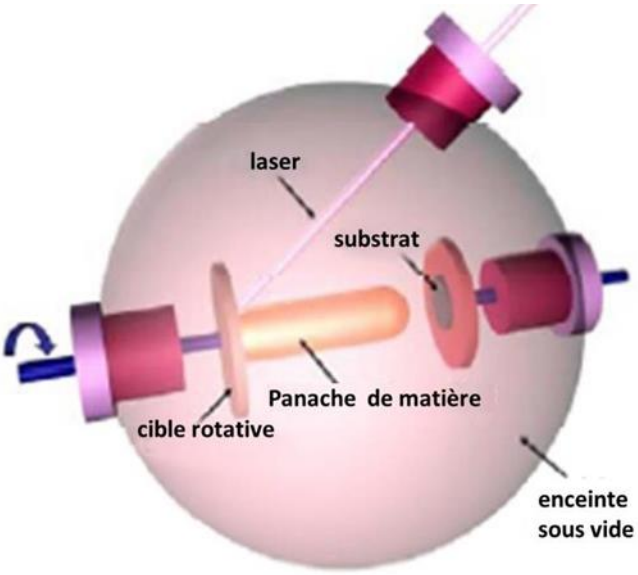


Figure II.9 Principe de fonctionnement de dépôt des couches minces par Ablation Laser [14].

II.2.2.5 L'épitaxie :

L'épitaxie est une technique de dépôt sous ultravide qui permet de contrôler l'épaisseur déposée à l'échelle de la fraction molaire de plan atomique. On peut dire que la croissance épitaxiale est l'opération consistant en la croissance d'un cristal de semi-conducteur ou d'un autre matériau en déposant de très fines couches de matériaux à la surface d'un substrat cristallin , dont l'orientation et les autres propriétés cristallines sont les mêmes.

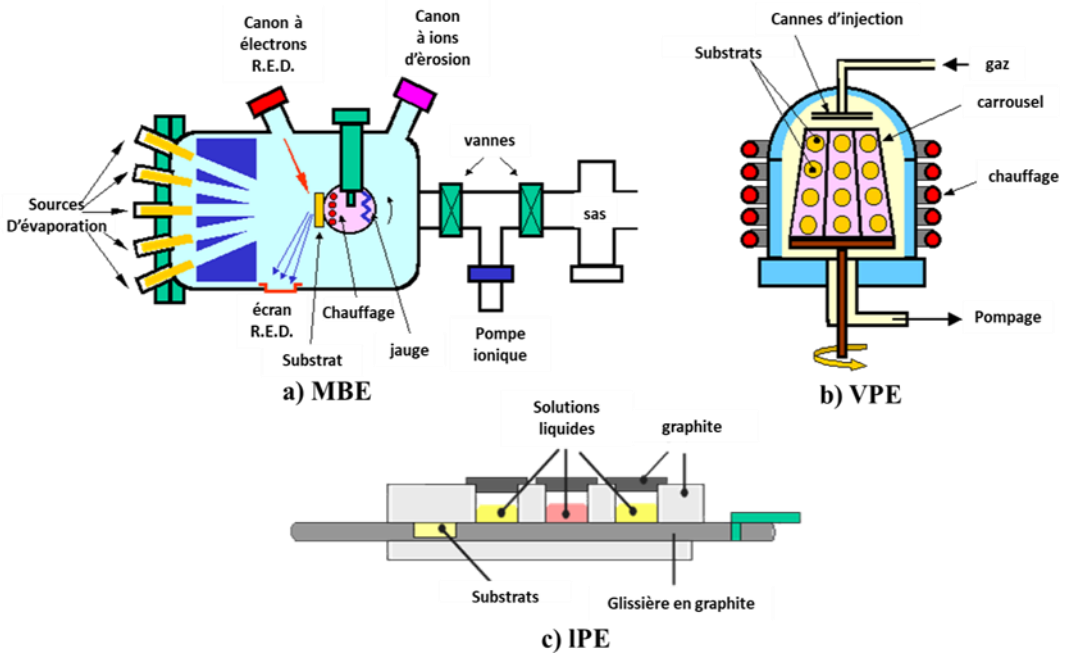


Figure II.10 Principe de fonctionnement de l'épitaxie.

La croissance épitaxiale exige que les propriétés cristallines (l'orientation, structure cristalline, paramètre de maille …) doivent être les mêmes pour le substrat et le matériau déposé. Pour obtenir une croissance épitaxiale, plusieurs paramètres sont importants : vitesse de dépôt très faible, conditions de croissance particulières (température du substrat, ultravide, etc.), substrats monocristallins .... L'avantage de cette croissance lente est donc de pouvoir obtenir des nettes hétérojonctions dans le cadre de matériaux multicouches. Une croissance lente permet aussi de contrôler un dopage homogène du matériau. Un autre gros avantage c'est les mesures en temps réel qu'on peut effectuer pendant les croissances. Il existe différentes techniques d'épitaxie : EJM ou MBE (Molecular Beam Epitaxy, LPE (Liquid Phase Epitaxy et VPE (Vapor Phase Epitaxy).

II.2.3 Les techniques de dépôts chimiques

Un dépôt chimique est obtenu d'un fluide précurseur soumit à une réaction chimique sur un substrat, laissant une couche solide. Parmi ces techniques on cite :

II.2.3.1 Electrodéposition :

L'électrodéposition consiste à revêtir un substrat (cathode) par réduction électrochimiques des ions métalliques présents en solution **[16]**. La réaction électrochimique est provoquée par une source de courant externe. Ces ions métalliques se déposent sur l'objet et forment une pellicule métallique.

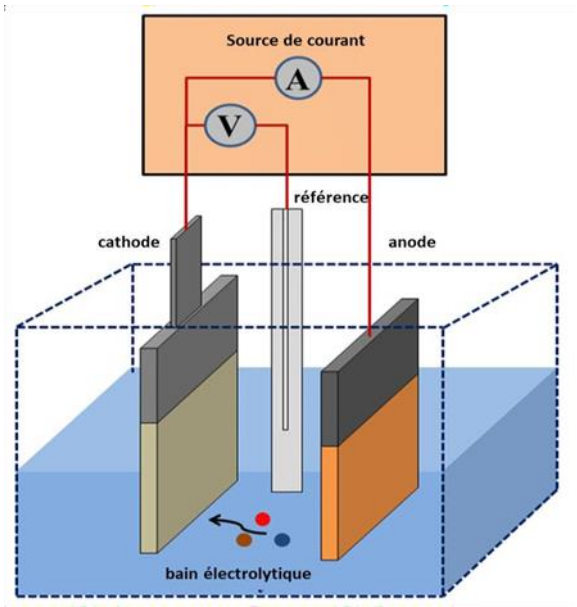


Figure II.11 Principe de fonctionnement du dépôt des couches minces par électrodéposition **[16].**

Par rapport aux autres techniques, l'électrodéposition présente les avantages suivantes : la possibilité de déposition des couches sur des substrats de grandes surfaces et de formes géométriques compliquées, la simplicité de ses équipements et la non nécessité du vide **[11]**. L'absorption de ces énergies très élevées permet de l'arracher la matière constituant la cible qui se condense sur un substrat. Cette technique donne de bons résultats pour les dépôts supraconducteurs, alliages ferroélectriques et les mélanges des matériaux composés.

II.2.3.2 Spray pyrolyse :

Cette technique de dépôt repose sur le fait qu'une solution de différents composés réactifs est évaporée puis projetée à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé **[17]**. C'est une technique largement utilisée pour l'élaboration des poudres ou des films en raison de sa simplicité, sa rentabilité et de la possibilité de déposer sur une grande surface **[18].**

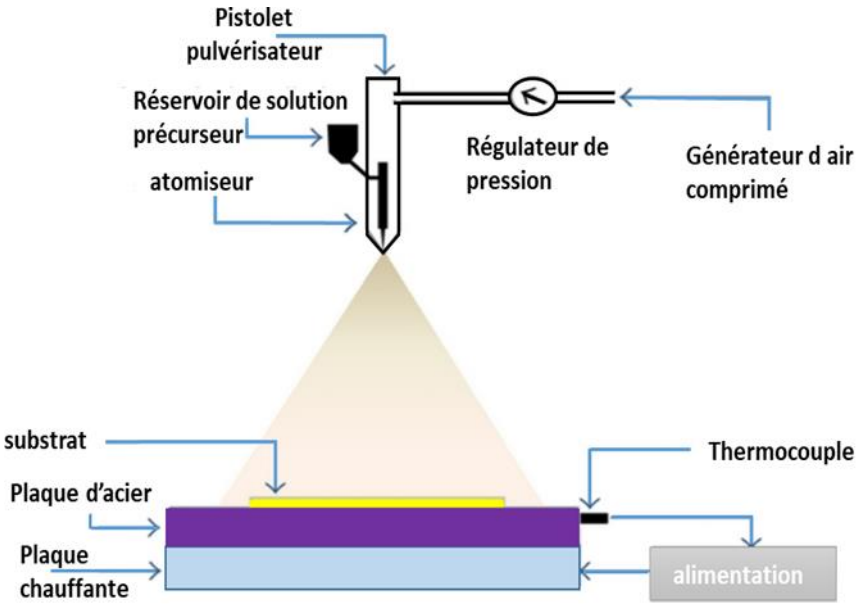


Figure II.12 Principe de fonctionnement de dépôt de couches mince par Spray pyrolyse **[19]**.

II.2.3.3 Dip coating :

Le principe de dépôt par dip coating repose sur l'immersion d'un substrat dans une solution à vitesse constante (**figure II.11**). Il reste dans la solution pendant un temps déterminé puis il commence à être retiré. Pendant le retrait du substrat le revêtement mince commence à se déposer sur les deux côtés de substrat **[20]**. Ce procédé a été décrit en cinq étapes **[21]** :

- L'immersion
- Le début de retrait du substrat
- Le dépôt du liquide et début de l'écoulement

- L'écoulement
- L'évaporation du solvant et formation de la couche

Les avantages de revêtement par immersion sont son faible cout et la facilité d'ajuster l'épaisseur.

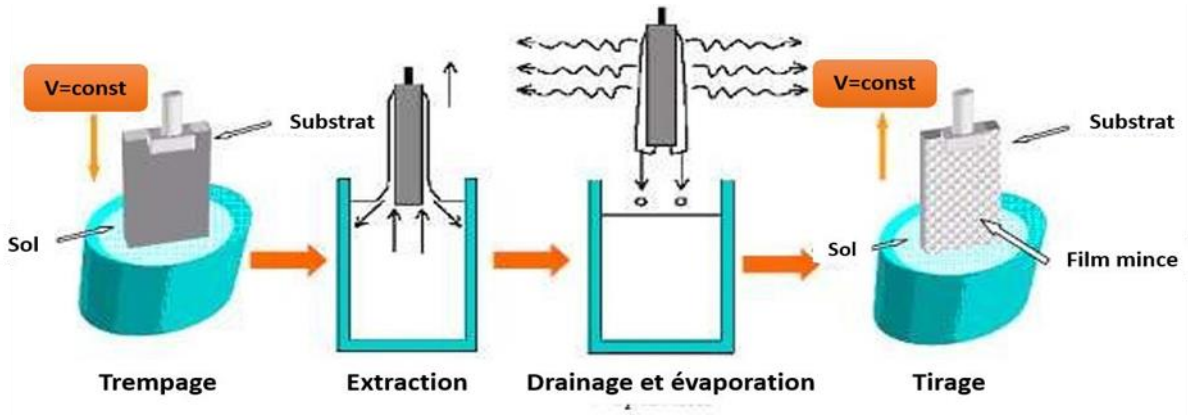


Figure II.13 Principe de fonctionnement du dépôt de couches minces par dip coating **[22].**

II.2.3.4 Spin coating :

Le revêtement par centrifugation est l'une des techniques les plus courantes pour déposer des films minces sur des substrats. Il est utilisé dans une grande variété d'industries et de secteurs technologique. Leur processus consiste à déposer une petite flaque d'une résine fluide au centre d'un substrat relativement plat, puis à le faire tourner à grande vitesse (généralement autour de 3000 tr/mn) (**figure II.12**). La force centrifuge provoque à la propagation de la résine sur le bord du substrat et éventuellement sa disparition laissant un mince film de résine à la surface **[23]**. L'avantage du spin coating est sa capacité à produire rapidement et facilement des films très uniformes allant de quelques nanomètres à quelques micromètres d'épaisseur.

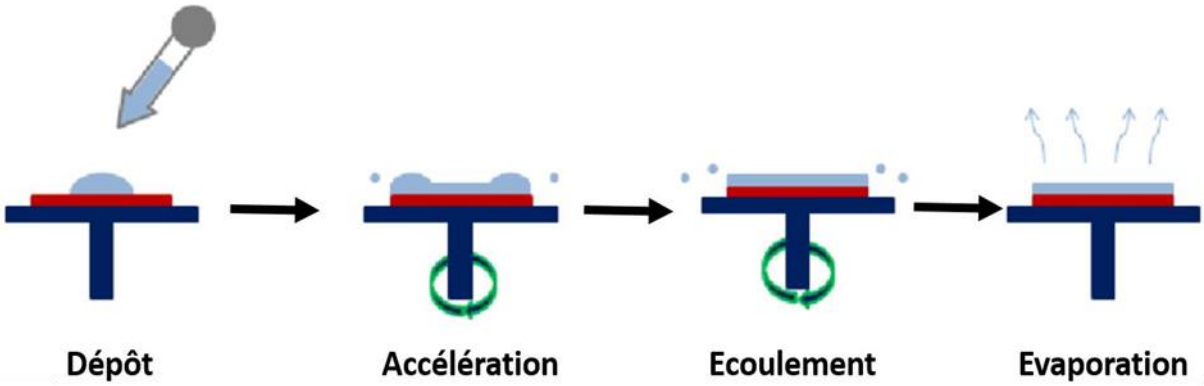


Figure II.14 Principe de fonctionnement de la technique de dépôt par spin coating **[24].**

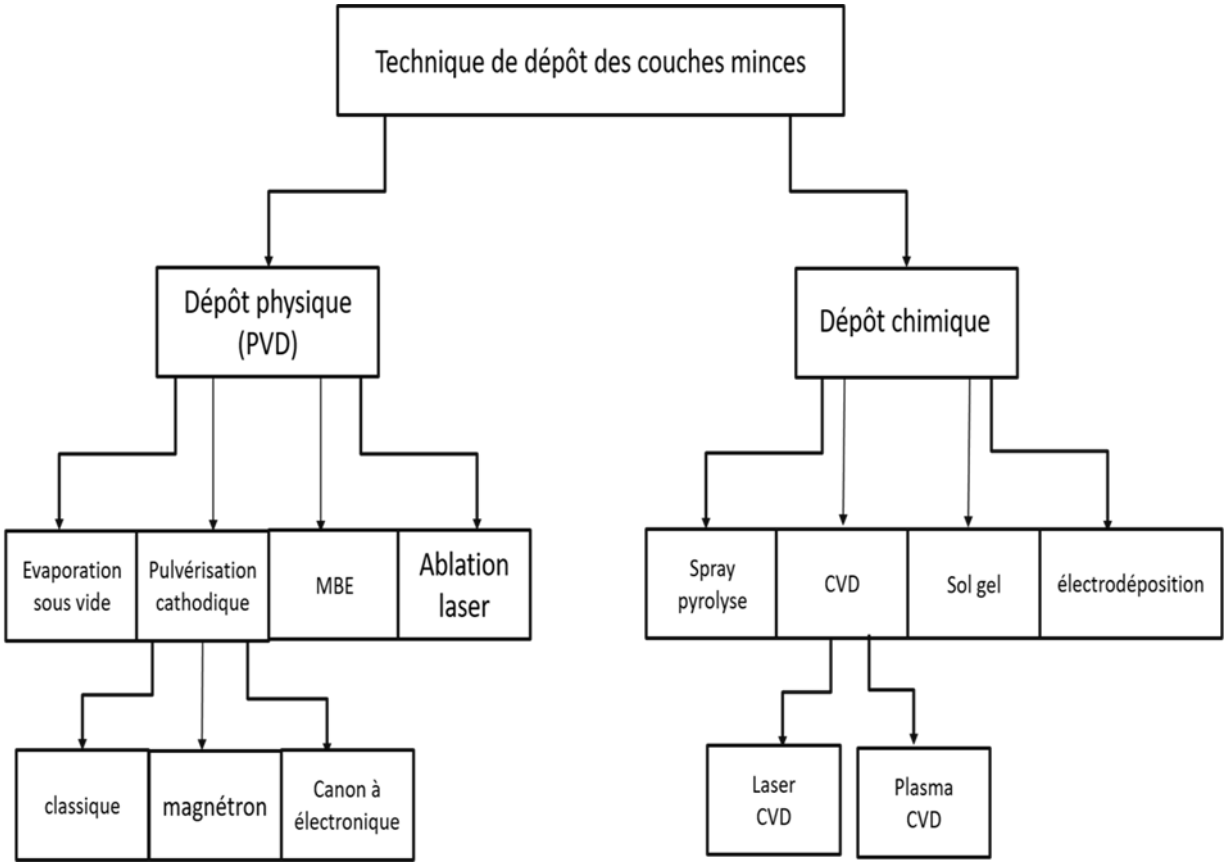


Figure II.15 Techniques principales d'élaboration des couches minces**.**

II.3 Les techniques de caractérisations

II.3.1 Introduction :

La détermination des propriétés physico-chimiques des matériaux se fait classiquement par l'utilisation de techniques de caractérisations qui reposent sur différents principes physiques basés sur l'interaction rayonnement-matière, la thermodynamique et la mécanique. Elles sont choisies en fonction des informations dont on a besoin et de la forme sous laquelle l'échantillon se présente. Ces techniques de caractérisations sont extrêmes nombreuses, nous citerons ici les plus couramment employées dans le domaine de la science des matériaux.

II.3.2 Techniques de caractérisations structurales :

II.3.2.1 Diffraction des rayons X (DRX) :

Cette technique permet de démontrer la nature cristalline ou amorphe d'un solide ou d'une poudre, ainsi qu'à déterminer les différentes phases cristallines. C'est une méthode non destructrice utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillon polycristallin **[23].**

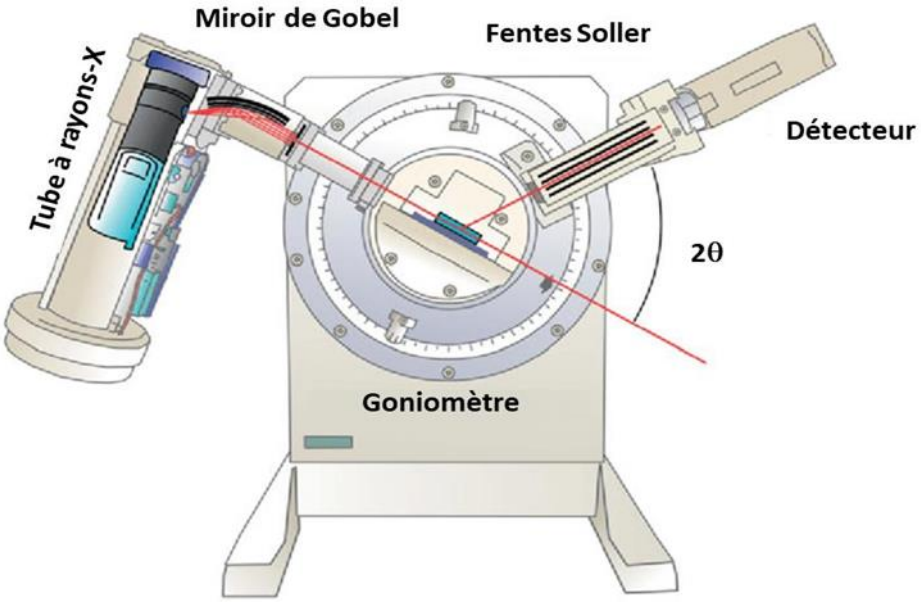


Figure II.16 Principe de fonctionnement de la technique DRX **[25].**

Un diffractomètre de rayon X est principalement constitué de quatre éléments : un tube à rayons X (souvent du cuivre en raie k-alpha de longueur d'onde ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 1,54056 Å), un porte échantillon, un détecteur de rayons X et un goniomètre. Leur principe consiste à envoyer des rayons X sur l'échantillon, dans lequel ils sont déviés par les atomes. Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. Ce signal est collecté par un détecteur et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction). La position de ces pics est une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur d'un cristal. Cette diffraction se fait suivant la loi de Bragg **[26].**

$$2.d_{hkl}.\sin\theta = n.\lambda \qquad \textbf{(II.1)}$$

Avec : $\mathbf{d_{hkl}}$: distance interréticulaire séparant les plans d'indice (hkl); $\boldsymbol{\theta}$: angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié ; $\boldsymbol{n}$: ordre de la diffraction ; $\boldsymbol{\lambda}$: longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

II.3.3 Techniques de caractérisation morphologique, topologique et de microanalyse :

II.3.3.1 Microscope électronique à balayage couplé à la microanalyse (MEB/EDX) :

Le MEB est une technique pouvant fournir des informations sur la morphologie d'un échantillon solide. Elle est basée sur le principe des interactions électrons-matière. Pour ceci, un canon produit un faisceau d'électrons grâce à un filament de tungstène chauffé par effet

Joule dans une enceinte à vide secondaire. Ce faisceau est accéléré par une haute tension créée entre le filament et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon et balaye la surface ligne par ligne, soit par un mouvement mécanique ou électromécanique **[27]**. L'échantillon doit être conducteur sinon doit être recouvertes d'une mince pellicule de métal (Au, Ag, Cu,..) ou de carbone pour laisser passer le faisceau d'électrons. L'interaction de faisceau d'électrons avec la matière produits des électrons (secondaire et rétrodiffusés) et des rayons X. l'analyse de ces électrons permet de déduire la topographie de l'échantillon.

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB permet la détermination de la composition chimique de la surface examinée. Elle consiste à analyser les rayons X générés par un échantillon placé sous le faisceau d'électron kls du microscope électronique à balayage (MEB). Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons x et la matière de l'échantillon est retranscrit sous forme de spectre, où apparaissent des pics d'intensité variable, caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux en présence.

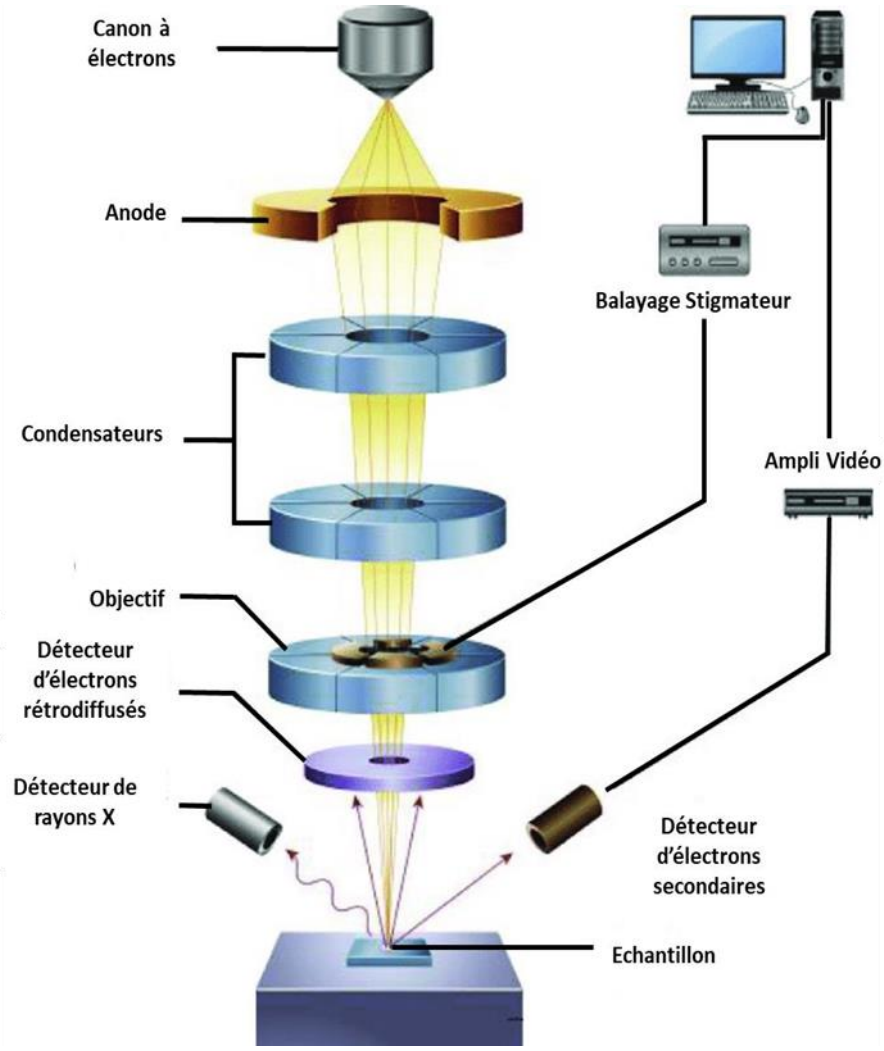


Figure II.17 Schémas de principe du microscope électronique à balayage.

II.3.3.2 Le Microscope Électroniques en Transmission (MET) :

Le Microscope Électroniques en Transmission (MET) parmi les instruments les plus polyvalents et répandus permettant d'explorer la matière avec une résolution spatiale nanométrique **[28]**. Il a été mise au point à partir de 1931 par Max Knoll et Ernst Ruska, ce dernier ayant reçu le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention **[29]**. Le principe de la microscopie électronique en transmission (MET) utilise le caractère ondulatoire des électrons en mouvement : un faisceau électronique est une onde électromagnétique, on peut donc faire de la diffraction électronique. Le microscope électronique en transmission (MET ou TEM en anglais) utilise un faisceau d'électron à haute tension, émis par un canon à électrons. Cette source peut être un simple filament de tungstène ou un cristal d'hexaborure de lanthane chauffé à très haute température jusqu'à 2700k **[30]**. Les électrons qu'elles émettent ont une bonne cohérence et permettent une meilleure résolution. Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. En traversant l'échantillon et les atomes qui le constituent, le faisceau d'électrons produit différentes sortes de rayonnements. En général, seuls les électrons transmis sont alors analysés par le détecteur, qui traduit le signal en image contrastée.

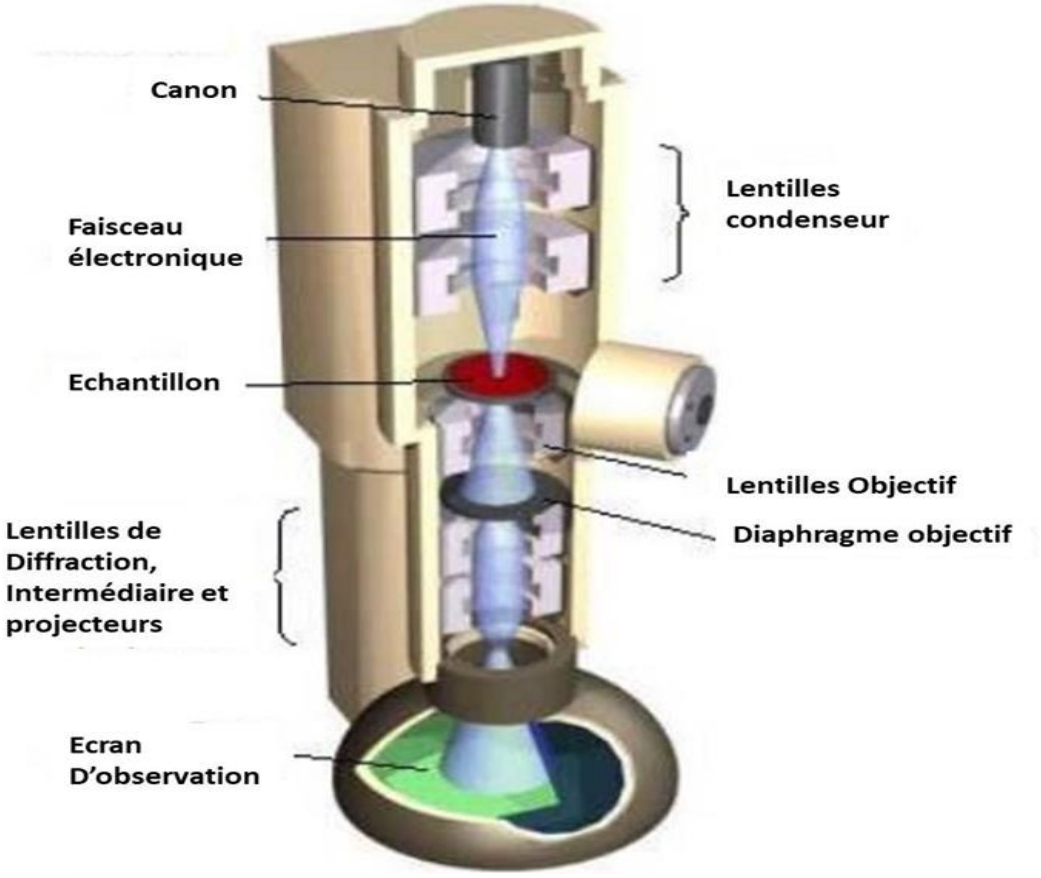


Figure II. 18 Principe de fonctionnement de MET **[31].**

II.3.3.3 Spectroscopie photoélectronique X (XPS) :

La spectroscopie de photoélectrons X, XPS, également connue sous le nom ESCA (spectroscopie électronique pour l'analyse chimique) est une technique analytique sensible à la surface qui analyse l'énergie des photoélectrons qui sont émis lorsqu'une surface est bombardée de rayons X (provenant d'une source, généralement A_l K_α) dans le vide **[32]**.

Elle est particulièrement bien adaptée pour la mesure des films d'une épaisseur allant jusqu'à quelques nanomètres. Ces rayons X atteignent les énergies de liaison de seuil de certains (sinon tous) des électrons du cœur dans les atomes constitutifs d'un matériau. Les électrons émis par l'échantillon sont analysés en énergie pour fournir un spectre. Des pics discrets sont observés, correspondant à l'ionisation des orbitales électroniques centrales des atomes dans les 10 nm ± 50Å les plus externes de la surface. L'analyse de ces énergies, intensités et la structure spectrale des pics résultants permet de déduire la composition et souvent l'état chimique de l'espèce de surface de l'échantillon. En plus, elle est la technique d'analyse élémentaire unique pour donner des informations sur l'état chimique des éléments détectés et elle peut détecter tous les éléments sauf l'hydrogène et l'hélium.

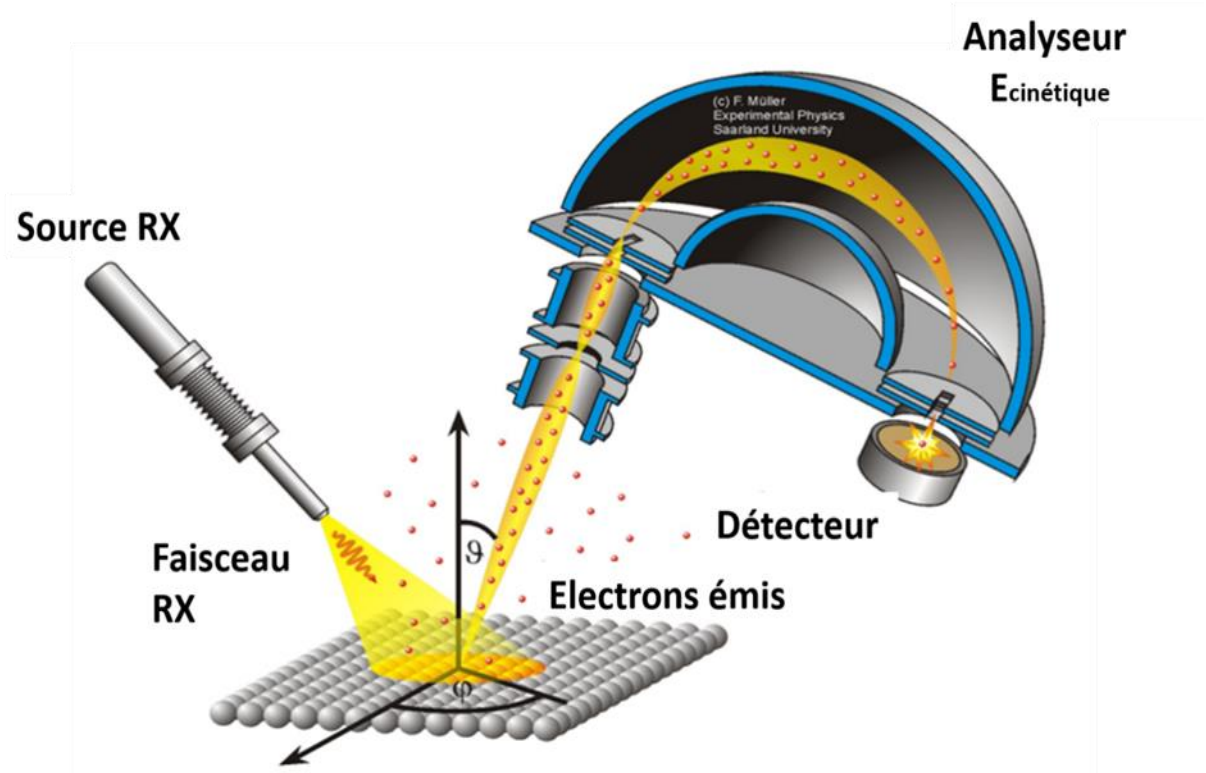


Figure II.19 Principe de fonctionnement de l'XPS.

II.3.3.4 Le microscope à force atomique (AFM) :

Le microscope à force atomique est une technique facile à utiliser et permettant de visualiser avec une résolution nanométrique la morphologie tridimensionnelle de la surface d'un échantillon positionné sur une céramique piézoélectrique dans n'importe quelle condition. Il est capable de quantifier la rugosité de la surface jusqu'à l'échelle de l'Angstrom.

Son principe est basé sur les mesures des différentes forces répulsives ou attractives entre les atomes de la surface à étudier et les atomes constituent la pointe-sonde nanométrique supportée par un micro levier flexible. Ce dernier est dévié grâce aux interactions entre la pointe et la surface. Typiquement ces déviations sont mesurées à l'aide d'un rayon laser qui se réfléchit sur la surface de levier et qui est ensuite détecté par une photodiode afin de déduire le profil de la surface et obtenir des informations sur les propriétés élastiques et mécaniques de la surface. Il existe trois modes d'opération en AFM : le mode contact, le mode non contact et le mode tapping qui correspond à une oscillation de la pointe qui entre en contact intermittent avec l'échantillon.

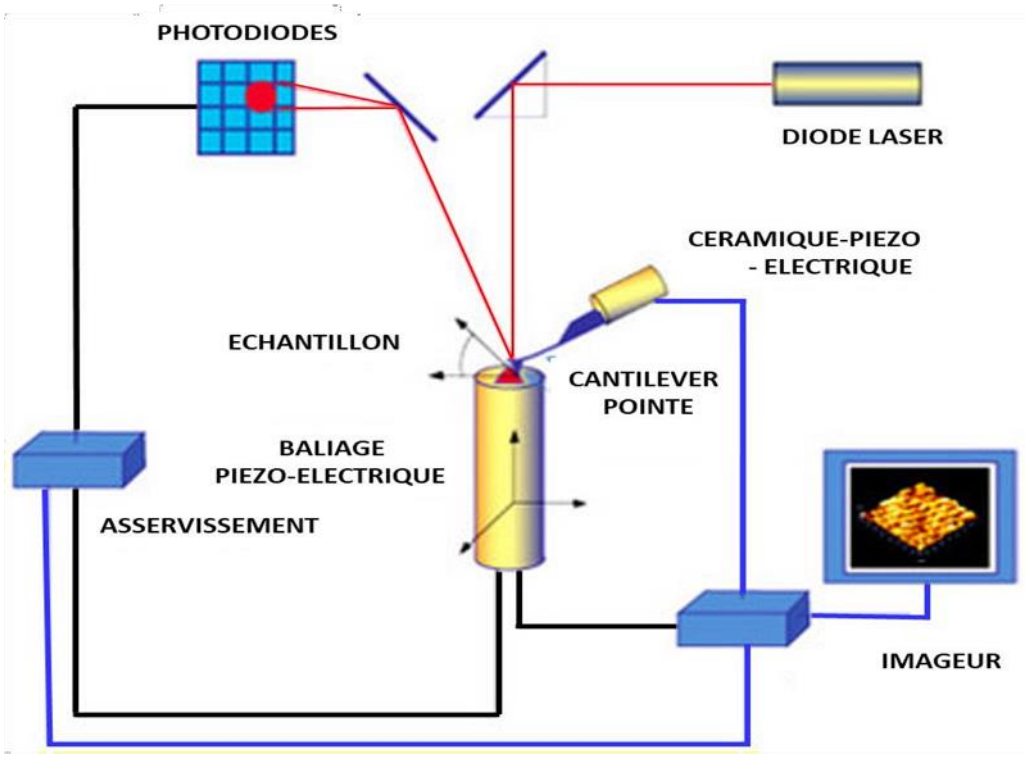


Figure II.20 Principe de fonctionnement d'AFM.

II.3.3.5 Profilomètre :

L'épaisseur d'une couche mince est un paramètre très important pour déterminer les propriétés physiques d'une couche mince d'un matériau à savoir l'absorption optique et la

résistivité. Pour faire la mesure on déplace un palpeur à pointe en diamant sur la surface de l'échantillon à une force d'appui constante en traversant la marche entre le dépôt et le substrat ce qui permet de mesurer l'épaisseur de la couche par l'effet piézoélectrique.

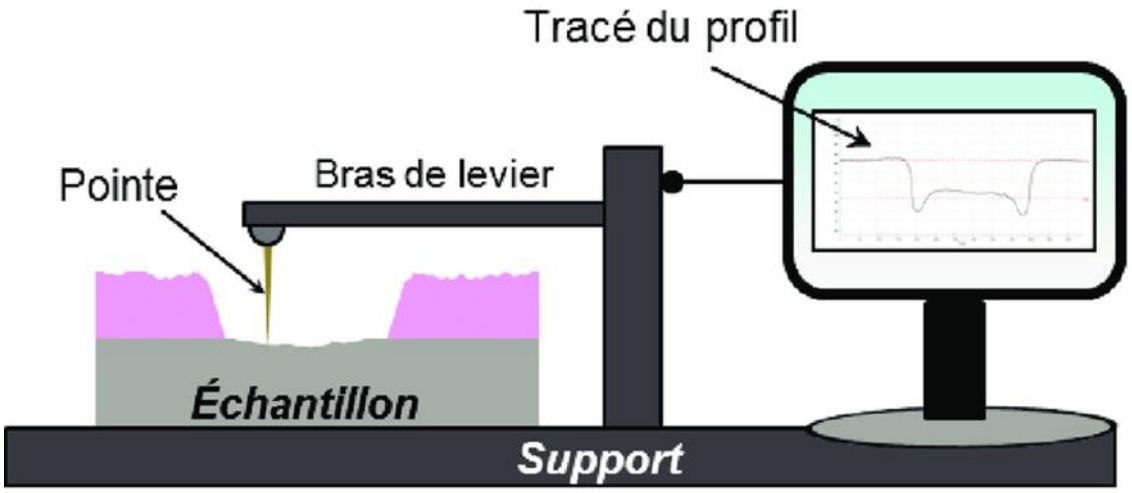


Figure II.21 Principe du profilomètre **[33].**

II.3.4 Techniques de caractérisation optique :

II.3.4.1 Spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est une technique de spectroscopie moléculaire non destructive qui repose sur l'interaction de la lumière avec la matière pour obtenir des informations sur la composition ou les caractéristiques de la matière étudiée.

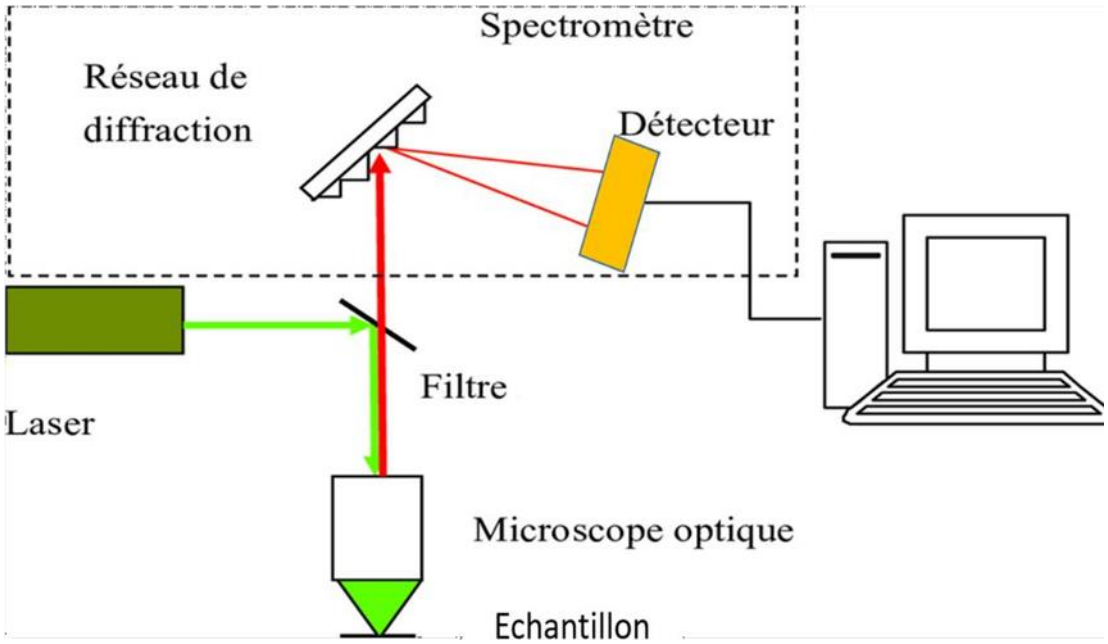


Figure II.22 Principe de fonctionnement de la technique Raman **[35].**

Leur principe est relativement simple. Un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu est focalisé sur l'échantillon à analyser. Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée de sorte qu'une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence que la radiation incidente, et dans ce cas on parle de diffusion Rayleigh et une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence. Cette dernière est déterminée comme la diffusion Raman et représente environ 1 photon Raman pour 10^8 photons incidents **[34]**.Tous les spectromètres Raman sont constitués de certains éléments communs tels qu'une source de lumière laser, de l'optique pour transmettre la lumière laser à l'échantillon, puis collecter la lumière diffusée (focalisation et collecte), des filtres (pour rejeter la lumière laser diffusée Rayleigh) et un détecteur **[36]** ainsi qu'une électronique d'acquisition et de traitement des données spectrales. Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé.

II.3.4.2 Spectrophotomètre UV-Visible Double Faisceau (UV-vis) :

La spectroscopie est une technique courante de contrôle et d'analyse de composés chimiques. Elle s'applique à des groupements d'atomes qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine UV-VIS. Dans un spectrophotomètre à double faisceau la lumière est séparée en deux faisceaux avant d'atteindre l'échantillon. L'un des faisceaux est utilisé comme référence et traverse un porte échantillon vide, l'autre traverse l'échantillon. Puis le détecteur converti la lumière reçue des deux faisceaux en signale électrique qui sera traité et analysé par un enregistreur permettant de tracer le spectre d'absorption de l'échantillon analysé.

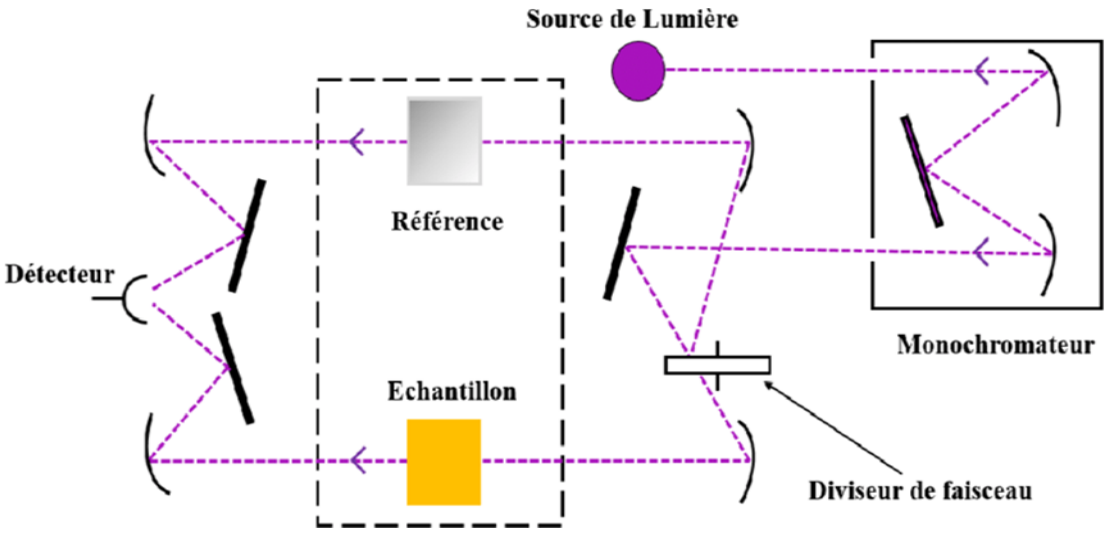


Figure II.23 Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Vis **[37].**

II.3.4.3 Spectroscopie de Photoluminescence (PL) :

La photoluminescence (PL) est une technique de spectroscopie non destructive et sans contact pour sonder les matériaux. Son principe de fonctionnement est basé sur l'excitation des électrons de la substance étudiée à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et l'on détecte la lumière ainsi émise. L'énergie du photon émise est une mesure directe de la différence d'énergie entre les orbitales ou les bandes concernées. De cette façon, la bande interdite directe des semi-conducteurs peut être déterminée **[38].** En raison de sa nature non destructive et sans contact, la spectroscopie de photoluminescence s'applique aux solides, aux solutions, aux suspensions solides et aux matériaux gazeux, ce qui en fait une technique très polyvalente et sensible pour la détection moléculaire et l'analyse structurelle **[39]**.

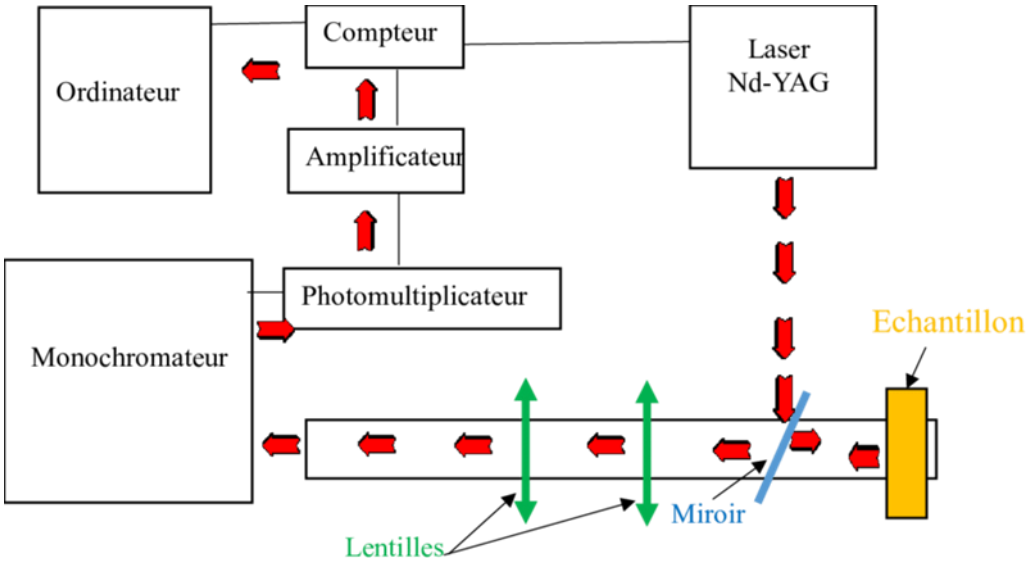


Figure II.24 Principe de fonctionnement spectroscopie de Photoluminescence PL.

II.3.4.4 Spectroscopie d'absorption infrarouge IR :

La spectrométrie IR est une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes. Son utilisation est simple et le coût de son instrumentation en fait un outil accessible à la plupart des laboratoires. Leur principe repose sur l'absorption d'énergie électromagnétique pour des radiations dont la longueur d'onde appartient au domaine de l'infrarouge afin d'atteindre des états de vibration. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Avec un spectromètre, cette absorption du rayonnement infrarouge par le matériau de l'échantillon est mesurée en fonction des nombres d'ondes (typiquement de 4000 à 600 cm^{-1}). Le résultat est un spectre qui donne une "empreinte chimique" distinctive qui peut être utilisée pour visualiser et identifier des échantillons organiques et inorganiques.

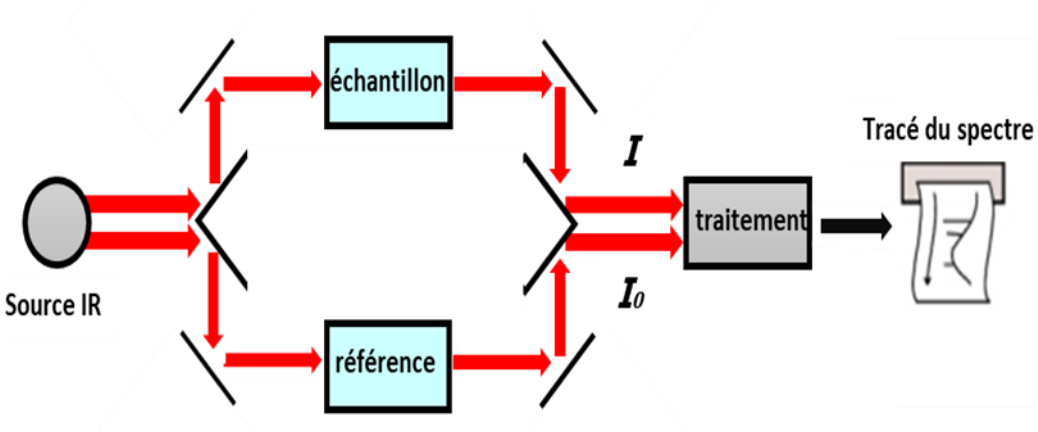


Figure II.25 Principe de fonctionnement de la spectroscopie IR.

II.3.5 Techniques de caractérisation électrique :

II.3.5.1 Mesures électriques par Effet Hall :

Pour les applications liées aux semi-conducteurs il est essentiel de déterminer les paramètres suivants : la mobilité, la résistivité, la concentration de porteurs de charge et la constante de Hall. Ces paramètres fortement dépendants de la densité de porteurs de charges libres, de leur mobilité et par conséquent des paramètres structuraux du matériau, et des défauts ponctuels et étendus. Le Procédé de van der Pauw / Hall est un instrument important pour déterminer tous ces paramètres et les mécanismes du transport de charge dans les matériaux semi-conducteurs dopés. Il est causé par la force de Lorentz. Cette technique requière plusieurs conditions :

- L'épaisseur de l'échantillon doit être plus petite que sa largeur et sa longueur
- Il est préférable que l'échantillon soit symétrique et qu'il n'y ait pas de point isolé sur celui-ci.
- Les contacts doivent être remplis, placé au bord de l'échantillon, doivent être aussi petits que possible et avoir une forme particulière.

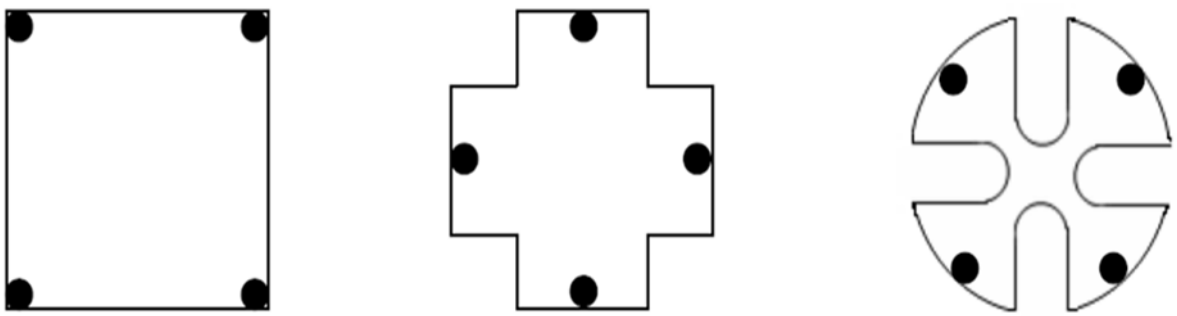


Figure II.26 Quelques formes de contact possibles pour la configuration de Van der Pauw.

Pour effectuer les mesures Van der Pauw / Hall, on dépose l'échantillon possédant quatre contacts A, B, C et D sur le porte échantillon. Le courant électrique est injecté entre les bornes A et B et en mesure la tension entre les bornes C et D avec l'application d'un champ magnétique puis on injecte le courant électrique entre les bornes B et C et on mesure la tension entre les bornes D et A et on lance les calculs. Les mesures par effet Hall se fait sans champ magnétique afin de calculer la résistivité de l'échantillon puis avec le champ magnétique pour trouver la concentration volumique et surfacique des porteurs de charges ainsi que leur mobilité et aussi la constante de hall.

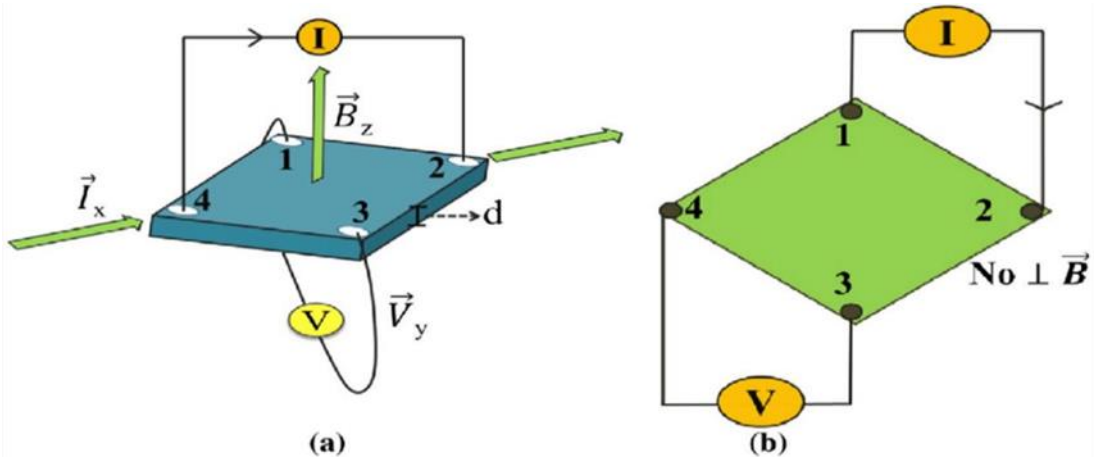


Figure II.27 Mesure des paramètres électriques par effet Hall et technique de Van der Pauw.

II.4 Conclusion

Nous avons présenté dans la première partie de ce chapitre, les notions de base des films minces. Ensuite, nous avons définie de manière générale les différentes techniques d'élaboration physique et chimique mise en œuvre pour l'étude des composés chalcopyrites. Enfin, les techniques de caractérisation structurelle, morphologique, topologique, compositionnelle, optique et électrique des films minces et des poudres ont été présentées.

II.4 Références :

[1] Khennafi-Benghalem, N., Hamidouche, M., 2016. Caracterisation des Proprietes Optiques de Couches Minces Obtenues par Evaporatio sous Vide et par Sputtering sur du Verre 5, 10.

[2] Houyem Slimi, Elaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques, Thèses de doctorat de l'université du Littoral Côte d'Opale, France (2019).

[3] Fatima Khelfaoui, Etude du mécanisme de croissance des couches a-Si:H élaborées par pulvérisation cathodique : interaction plasma-substrat, Thèses de doctorat de l'université de Constantine 1, Algérie (2014).

[4] Salah Yahiaoui, L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO_2 élaborées par Spray Ultrasonique, Mémoire de Magister de l'Université Mohamed Khider de Biskra, Algérie (2014).

[5] Huy Le-Quoc, Matériaux thermoélectriques du type Mg2Si−Mg2Sn élaborés en couches minces par co-pulvérisation assistée par plasma, Thèse de doctorat de l'université de Grenoble, France (2011).

[6] Tomasini, L., 2001. Vacuum surface treatments. Rev. Met. Paris 98, 411–419. https://doi.org/10.1051/metal:2001195

[7] Labidi Herissi, Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semiconductrices et transparentes d'oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt, Mémoire de Magister de l'Université de Larbi ben M'Hidi d' Oum El Bouaghi, Algérie (2008).

[8] Paire, M., Lombez, L., Péré-Laperne, N., Collin, S., Pelouard, J.-L., Lincot, D., Guillemoles, J.-F., 2011. Microscale solar cells for high concentration on polycrystalline Cu(In,Ga)Se_2 thin films. Appl. Phys. Lett. 98, 264102. https://doi.org/10.1063/1.3604789

[9] Lydie Ribeaucourt, Electrodépôt et sélénisation d'alliages Cu-In-Ga en vue de la synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se_2 pour cellules solaires, Thèses de doctorat de l'université de Pierre et Marie Curie, France (2011).

[10] Tassoult Houda, Effet des défauts intrinsèques dans les absorbeurs CIGS sur les performances des cellules solaires en couches minces, Thèses de doctorat de l'université deFerhat Abbas Setif-1, Algérie (2018).

[11] Omar Meglali, Etude de L'influence des Conditions de Dépôt sur les Propriétés Physico-chimiques des Couches Minces $CuXY_2$(X: Al,In; Y: Se,Te), Thèses de doctorat de l'université de Constantine 1, Algérie (2014).

[12] Nora Abdellaoui, Croissance, structuration et analyse de films synthétisés par PLD couplant des ions terres rares luminescents et des nanostuctures métalliques (Al, Ag) en vue d'application à la conversion spectrale UV-Visible, Thèse de doctorat de l'université de Claude Bernard de Lyon I, France (2015).

[13] Chambonnet, D., 1999. Le dépôt de films minces par ablation laser : un procédé confiné à des niches industrielles ? J. Phys. IV France 09, PR5-125-PR5-130. https://doi.org/10.1051/jp4:1999539

[14] Hajjaji Hamza, Nanosondes Fluorescentes pour l'Exploration des Pressions et des Températures dans les Films Lubrifiants, Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France (2014).

[15] Aymeric Nevers, Effets des ultrasons sur l'élaboration de revêtements électrolytiques d'argent et d'argent-étain : nucléation, croissance et structures cristallines, Thèses de doctorat de l'université de Bourgogne Franche-Comté, France (2017).

[16] Soonmin, H., 2018. A review of nanostructured thin films for gas sensing and corrosion protection. Mediterr.J.Chem., 7, 433–451. https://doi.org/10.13171/mjc7618111916hs

[17] Saâd Rahmane, Elaboration et Caracterisation de Couches Minces par Spray Pyrolyse et Pulverisation Magnetron, Thèses de doctorat de l'université de Mohamed Kheider - Biskra, Algérie (2008).

[18] Kamal Baba, Développement et optimisation du procédé Spray Plasma de dépôt de couches minces d'oxyde de zinc- Application aux cellules photovoltaïques, Thèses de doctorat de l'université de Paris XIII, France (2013).

[19] Patil, G.E., Kajale, D.D., Gaikwad, V.B., Jain, G.H., 2012. Spray Pyrolysis Deposition of Nanostructured Tin Oxide Thin Films. ISRN Nanotechnology 2012, 1–5. https://doi.org/10.5402/2012/275872

[20] Kakaei, K., Esrafili, M.D., Ehsani, A., 2019. Graphene and Anticorrosive Properties, in: Interface Science and Technology. Elsevier, pp. 303–337. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814523-4.00008-3

[21] Maache Mostefa, Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-Gel, Thèses de doctorat de l'université de Mohamed Khider de Biskra, Algérie (2014).

[22] Mélisa Marie Hatat – Fraile, Etude des méthodes d'élaboration et de la mise en œuvre de photocatalyseurs pour le traitement de la micro-pollution bio-réfractaire dans l'eau, Thèse de doctorat de l'université Montpellier II, France (2013).

[23] Tyona, M.D., 2013. A theoritical study on spin coating technique. Advances in materials Research 2, 195–208. https://doi.org/10.12989/AMR.2013.2.4.195

[24] Sara Abou Dargham, Films piézoélectriques sans plomb par une approche sol gel et applications potentielles dans les MEMS, Thèse de doctorat de l'université de Libanaise, Liban (2016).

[25] Coulier, A., 2021. Multiscale Modeling in Systems Biology: Methods and Perspectives, Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology. Acta Universitatis Upsaliensis. https://doi.org/10.33063/diva-442412

[26] Der, R.C., Boster, T.A., Cunningham, M.E., Fortner, R.J., Kavanagh, T.M., Khan, J.M., 1970. A Small Bragg Diffraction X-Ray Spectrometer. Review of Scientific Instruments 41, 1797–1800. https://doi.org/10.1063/1.1684413

[27] Mattox, D.M., 2010. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing, 2. ed. ed. Elsevier, Amsterdam.

[28] Arbouet, A., Houdellier, F., Caruso, G.M., Meuret, S., Kociak, M., Weber, S., 2020. Observer la matière à l'échelle du nanomètre et de la femtoseconde : la microscopie électronique en transmission ultrarapide. Photoniques 26–30. https://doi.org/10.1051/photon/202010226

[29] Magali Cottevieille, Études Structurales de Complexes Multienzymatiques par Cryomicroscopie Électronique, Reconstructions Tridimensionnelles, Modélisation Moléculaire et Recalage de Données atomiques, Thèses de doctorat de l'université de Pierre et Marie Curie, France (2007).

[30] Dris Ihiawakrim, Etude par les techniques avancées de microscopie électronique en transmission de matériaux fragiles, Thèses de doctorat de l'université de Strasbourg, France (2019).

[31] Aurélien Fouillen, Rôle et impact des protéines associées à la lame basale spécialisée dans l'attache gingivale et la maladie parodontale, Thèse de doctorat de l'université de Montréal, Canada (2018).

[32] Bluhm, H., 2011. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for in situ characterization of thin film growth, in: In Situ Characterization of Thin Film Growth. Elsevier, pp. 75–98. https://doi.org/10.1533/9780857094957.2.75

[33] Tanguy Terlier, Analyse par ToF-SIMS de matériaux organiques pour les applications en électronique organique, Thèse de doctorat de l'université Claude Bernard Lyon 1, France (2015).

[34] Olga A. Maslova, Spectroscopie et imagerie Raman de matériaux inhomogènes, Thèses de doctorat de l'université d'Orléans, France (2014).

[35] Quang Nguyen, Mise au point d'un spectromètre Raman fonctionnant à l'échelle nanométrique et son application à la caractérisation de nanostructures, Thèse de doctorat de de l'Ecole Polytechnique, France (2008).

[36] Le Pevelen, D.D., 2017. NIR FT-Raman, in: Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. Elsevier, pp. 98–109. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12150-X

[37] Aymen Yangui, Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb : ´émission de lumière blanche, Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay, France (2016).

[38] Erbe, A., Nayak, S., Chen, Y.-H., Niu, F., Pander, M., Tecklenburg, S., Toparli, C., 2018. How to Probe Structure, Kinetics, and Dynamics at Complex Interfaces In Situ and Operando

by Optical Spectroscopy, in: Encyclopedia of Interfacial Chemistry. Elsevier, pp. 199–219. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14061-2

[39] Baer, D.R., Thevuthasan, S., 2010. Characterization of Thin Films and Coatings, in: Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. Elsevier, pp. 749–864. https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00016-8

Chapitre III :

Elaboration et caractérisation des couches minces de $CuInSe_2$ et $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$

Les matériaux chalcopyrites à structure tétragonale possèdent des propriétés semi-conductrices intéressantes comme nous avons cité auparavant. Ces propriétés sont fortement influencées par la stœchiométrie, les défauts, la structure et les conditions d'élaborations. Ce chapitre présente les expériences et résultats ainsi que les discussions sur la synthèse des couches minces chalcopyrites de $CuInSe_2$ et $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ par la technique d'évaporation sous vide par effet joule.

III.1 Introduction :

La famille des matériaux $CuInSe_2$ ou CIS, basée sur la structure tétragonale de la chalcopyrite, domine le classement actuel du rendement des cellules solaires **[1]** en raison du fait que ces matériaux ont des bandes interdites directes et des coefficients d'absorption élevés, ce qui permet d'atteindre un meilleur rendement de conversion photovoltaïque **[2,3]** allant jusqu'à 22,6 % **[4]**. Nous sommes intéressés par l'étude du matériau de di-séléniure de cuivre-indium en raison de sa stabilité thermique, de sa bande interdite directe et de son coefficient d'absorption élevé, qui est de l'ordre de 10^5 cm^{-1}, ce dernier agissant comme un absorbeur dans les dispositifs photovoltaïques à couche mince.

III.2 Protocole de dépôt des couches minces de $CuInSe_2$ et $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ par évaporation thermique sous vide :

III.2.1 Les caractéristiques de dépôt :

Un morceau de cuivre à 99,999% de pureté, des grains de sélénium, et d'indium à 99,99% de pureté et la poudre de zinc de pureté 99.99% sont utilisés. Trois creusets en tungstène en forme de nacelle pour le cuivre, le sélénium et le zinc et un creuset en molybdène en forme de bateau pour l'indium ont été utilisés pour les évaporations (**figure III.1**).

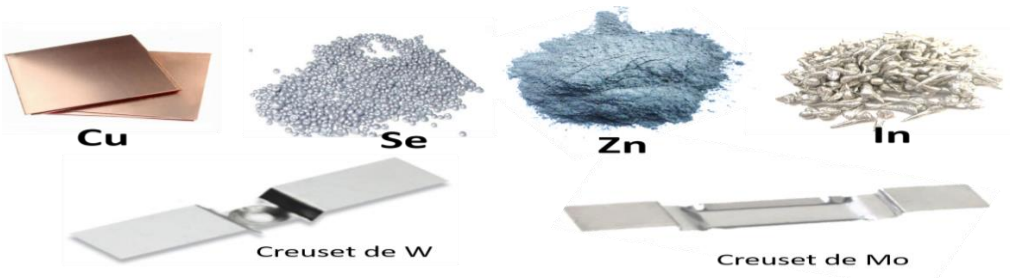


Figure III.1 Forme massif des éléments déposés et leurs creusets d'évaporation.

III.2.2 Méthode de dépôt :

Les substrats de dépôt utilisés sont des lames de verre de microscope. Nous avons utilisé le procédé suivant pour le nettoyage des substrats :

1. Lavage à la main à l'eau savonneuse.
2. Trempage pendant 15 minutes dans de l'eau distillée et ensuite dans de l'acétone dans un bain à ultrason à température ambiante pour le dégraissage.

3. Trempage à nouveau dans l'éthanol pendant 15 minutes dans un bain à ultrason pour éliminer les dernières traces d'impuretés et de graisse accrochées aux surfaces.
4. Rinçage à l'eau distillée.
5. Séchage et introduction dans une chambre à vide.

Premièrement, Les éléments constituants le composé de $CuInSe_2$ (CIS) et de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ (CIZS) ont été évaporés à partir des sources thermiques positionnées sous des lames de verre non chauffé. La technique d'évaporation utilisée est un dépôt séquentiel par feuillets successifs selon la configuration In/Cu/In/…Se et In/Zn/Cu…/Se sous vide secondaire de l'ordre 6.10^{-4} Pa pour CIS et CIZS respectivement. Le choix de cette configuration est basé sur le fait que l'indium adhère parfaitement au verre et la mise en place d'une couche de cuivre entre les couches d'indium et de zinc, suivi par une couche de sélénium en dernier lieu sert à éviter l'oxydation de cuivre, Ce qui sera confirmé par les analyses XPS. Le vide a été obtenu à l'aide d'une pompe primaire à palette combinée à une pompe secondaire turbo-moléculaire. Les mesures de l'épaisseur des couches individuelles sont réalisées in-situ à l'aide d'une microbalance quartz qui permet de contrôler la quantité des matériaux déposés par un oscillateur mécanique. Ces épaisseurs ont été déterminées par un calcul pour donner de couches stœchiométriques. L'étalonnage a été effectué pour chaque matériau à l'aide d'un profilomètre mécanique pour déterminer l'épaisseur réel déposée. Les conditions de dépôt de chaque couche déposée sont présentées dans le **tableau III.1**.

Tableau III.1 Paramètres de dépôt des structures In/Cu/Zn/Se.

Echantillon	**CIS1**			**CIS2**		
	Cu	**In**	**Se**	**Cu**	**In**	**Se**
Epaisseur (Å)	606	1343	2813	1212	3008	5626
Vitesse (Å/ s)	0.9	1	2	0.9	1	2

Echantillon	**CIS**			**CIZS1**				**CIZS2**			
	Cu	**In**	**Se**	**Cu**	**In**	**Zn**	**Se**	**Cu**	**In**	**Zn**	**Se**
Epaisseur (Å)	121.2	268.5	556.8	121.2	252.4	9.40	556.8	121.2	239.0	17.2	556.8
Vitesse (Å/ s)	0.9	1	2	0.9	1	1	2	0.9	1	1	2

Après dépôt, les composés désirés ont été synthétisés par un recuit in-situ à l'aide d'une lampe halogène sous vide secondaire de 10^{-5} mbar pendant 30 mn. L'épaisseur totale des films est mesurée par profilomètre mécanique Dektak XT.

Pour chaque expérience, nous avons étudié l'effet du changement du rapport atomique Cu/In et Zn/In dans les couches minces de CIS et CIZS respectivement et l'influence de ce rapport sur les propriétés optoélectronique de films**.**

III.3 Caractérisation des échantillons:

Les propriétés structurales des échantillons de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ ont été identifiées par les diffractogrammes DRX mesurées à l'aide de la radiation CuKα (Bruker) en utilisant la radiation CuKα (λ = 1,54056 Å). La morphologie des échantillons de $CuInSe_2$ et $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ a été observée par MEB (JEOL JSM 6301 F) et AFM (NT-MDT modèle BL222RNTE). L'analyse de la composition a été réalisée à l'aide de la technique d'analyse élémentaire EDX combiné à l'équipement MEB. Les paramètres optiques ont été déterminés en utilisant une mesure de photoluminescence UV-vis dans la gamme de longueur d'onde de 200 à 1100 nm à température ambiante.

III.4 Résultats et discussions des couches minces de $CuInSe_2$:

III.4.1 Propriétés structurales des couches de $CuInSe_2$

Les diagrammes de DRX de CIS1 et CIS2 obtenus (**figure III.2**) montrent que les films de $CuInSe_2$ sont bien cristallisés sans phase secondaire cristalline, avec une seule structure tétragonale chalcopyrite confirmée par la présence des pics (112), (220), (312) et (400). La cristallisation du composé ternaire est orientée vers la raie principale (112) ayant une intensité plus élevée. Les intensités des pics des phases dominantes pour les films CIS1 sont plus élevées que celles du CIS2 ainsi que la largeur à mi-hauteur du pic (FWHM) de CIS1 est plus petite par rapport à celle du pic CIS2. Ces résultats peuvent être expliqués par le faite que le rapport atomique Cu/In qui est plus important dans CIS1 permettant une meilleure cristallinité avec le rapport adéquat de Cu/In **[5]** car le rapport Cu/In = 0.96

.0 donne des gros grains qui sont plus favorables afin de réduire le taux de recombinaison des photoélectrons générés dans les cellules solaires **[6]**. La raie (400) n'apparait pas dans la couche épaisse ce qui est en contradiction avec les résultats de S. Agilan et al **[7, 8]** qui montrent que

l'orientation (4 0 0) ne se trouve que dans les films plus épais ; ceci indique que la variation de l'intensité des pics de nos couches est influencée majoritairement par le rapport atomique Cu/In et non pas par l'épaisseur des couches.

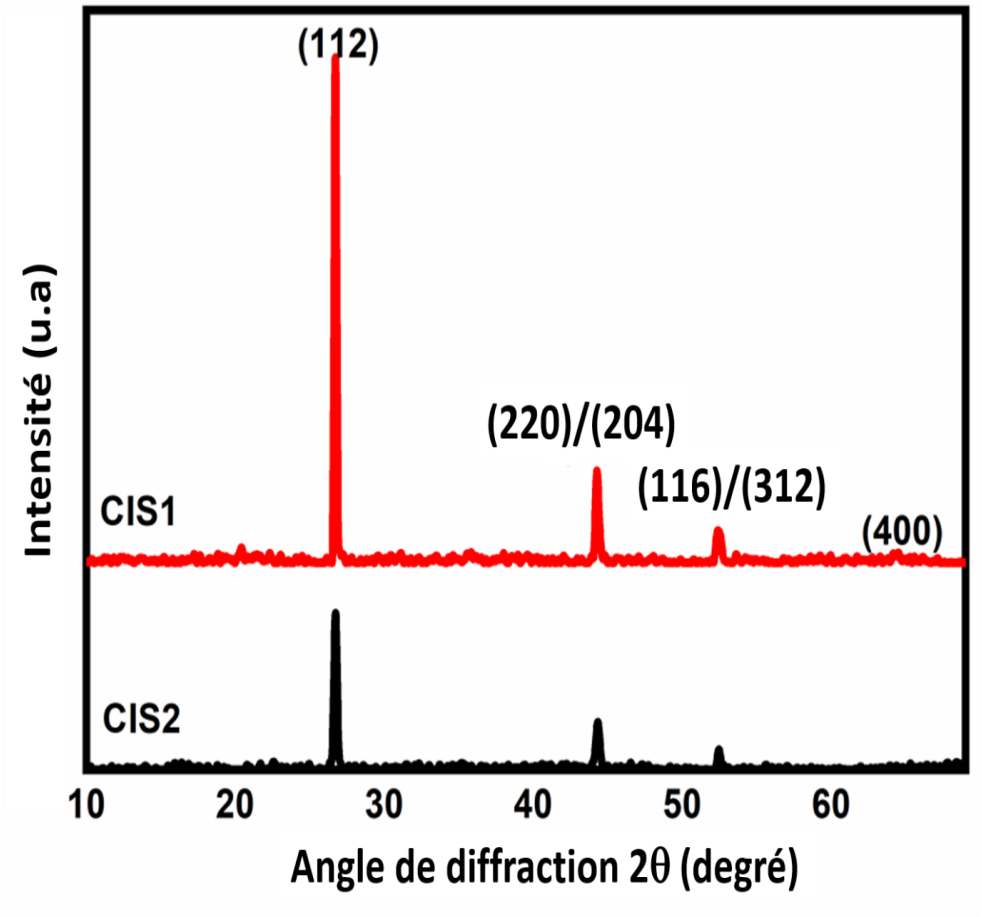


Figure III.2 Diagramme de rayon X des couches minces de $CuInSe_2$.

La taille moyenne des grains des couches $CuInSe_2$ est autour de 165 et 94 nm pour CIS1 et CIS2 respectivement qui est déterminée à l'aide de la formule de Scherer **[9]**.

$$D = K\lambda / \beta\cos\theta \qquad \text{(III.1)}$$

K est un facteur de structure égal à 0.9, λ étant la longueur d'onde des rayons X, β étant défini la valeur pleine largeur moitié maximum (FWHM), θ est l'angle de diffraction.

Les paramètres de maille a et c données dans le **tableau III.2** des couches de $CuInSe_2$ ont été calculé à l'aide la loi de Bragg et la distance réticulaire de la structure tétragonale des deux raies successives.

$$2d\sin(\theta) = \lambda n \qquad \text{(III.2)} \quad ; \qquad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad \text{(III.3)}$$

Tableau III.2 Paramètres structurales des couches minces de $CuInSe_2$.

Echantillon	Epaisseur (Å)	a [Å]	c [Å]	c/a
CIS1	380	5.783	11.523	1.992
CIS2	600	5.776	11.535	1.996

III.4.2 Morphologie et Analyse compositionnelle des couches minces de $CuInSe_2$:

L'étude de l'image de surface des films CIS par MEB (**figure III.3**) montre que les grains qui constituent la surface des couches sont relativement compacts, denses et uniformes. La taille des grains dans les films varie proportionnellement avec le rapport atomique Cu/In. Ceci est confirmé par les images MEB où nous avons montré que le film CIS1 (Cu/In=0.96) présente des grains de grandes tailles par rapport à ceux du film CIS2 (Cu/In=0.75). Il faut tenir en compte que les grains de petites tailles entrainent une augmentation des joints de grains ce qui impacte négativement l'efficacité du dispositif photovoltaïque **[6]**.

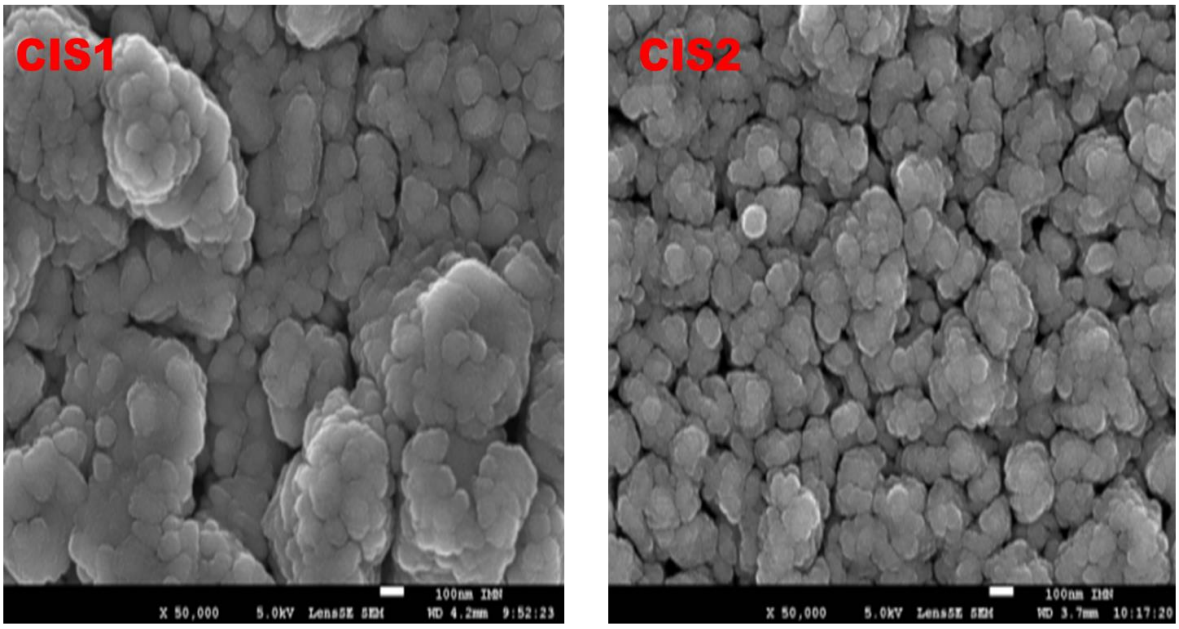


Figure III.3 Photographie MEB de la surface des couches minces de $CuInSe_2$.

Les résultats des microanalyses (EDX) résumés dans le **tableau III.3** montrent un bon rapport de stœchiométrie pour la couche de CIS1. En revanche, un excès de l'indium et déficit en cuivre a été observé pour le film CIS2. Le pourcentage de cuivre dans les films CIS a une influence

importante sur les propriétés structurales et morphologiques, où les films riches en cuivre doivent être dominés par des défauts de l'accepteur anti-site (Cu_{In}), produisant un rendement élevé pour une couche de type P **[10]**.

Tableau III.3 Propriétés morphologiques des couches minces $CuInSe_2$.

Echantillon	Epaisseur (nm)	Microanalyse [%]			Cu/In	D (nm)	E_g(eV)
		Cu	In	Se			
CIS1	389	24	25	51	0.96	165	1.02
CIS2	605	21	28	51	0.75	94	1.70

L'AFM a été utilisé pour visualiser la topologie des films CIS1 et CIS2. Les images des surfaces des films élaborés illustrées dans la **figure III.4** montrent que les grains de surface ont une forme triangulaire pour les deux films. Cette forme réduit la perte de réflexion et améliore le piégeage de la lumière dans les cellules solaires **[11]**. Les valeurs de rugosité sont relativement faibles autour de 9 nm pour CIS1 et CIS2

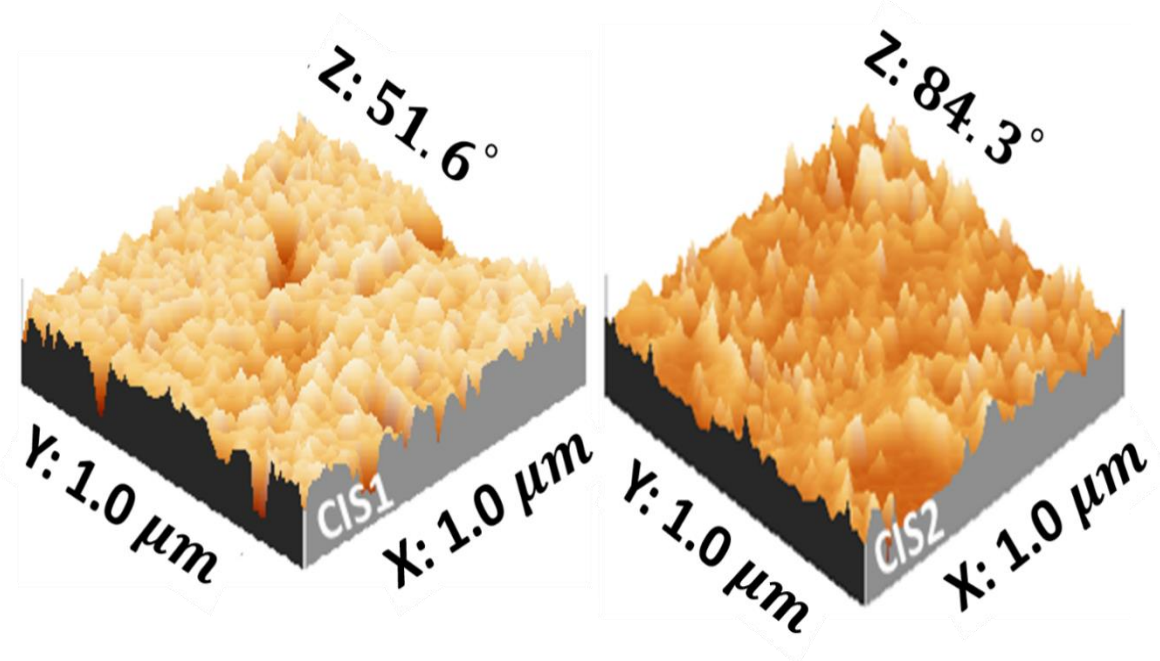


Figure III.4 Les images de topographie par AFM des couches minces de $CuInSe_2$.

III.4.3 Propriétés optiques des couches de $CuInSe_2$:

Des mesures d'absorbance sur les couches de $CuInSe_2$ dans la gamme [400-1200] nm en fonction de la longueur d'onde ont été effectuées pour déterminer les paramètres optiques de $CuInSe_2$, les résultats obtenus sont illustrés dans la **figure III.5**. L'absorption de CIS1 ayant le rapport atomique Cu/ In = 0,96 est supérieure à celle de CIS2 de rapport atomique Cu/In = 0,75. On déduit par la relation 4 que le coefficient d'absorption augmente avec le rapport Cu/In jusqu'à $\alpha = 6.10^4\ cm^{-1}$

$$\alpha = -\frac{1}{e}\ln\left(\frac{T}{0.49}\right) \qquad \text{(III.4)}$$

Où T : transmission en fonction de la longueur d'onde, elle est déduite de l'absorbance à partir la relation $T = 1/expA$, et e : épaisseur de la couche.

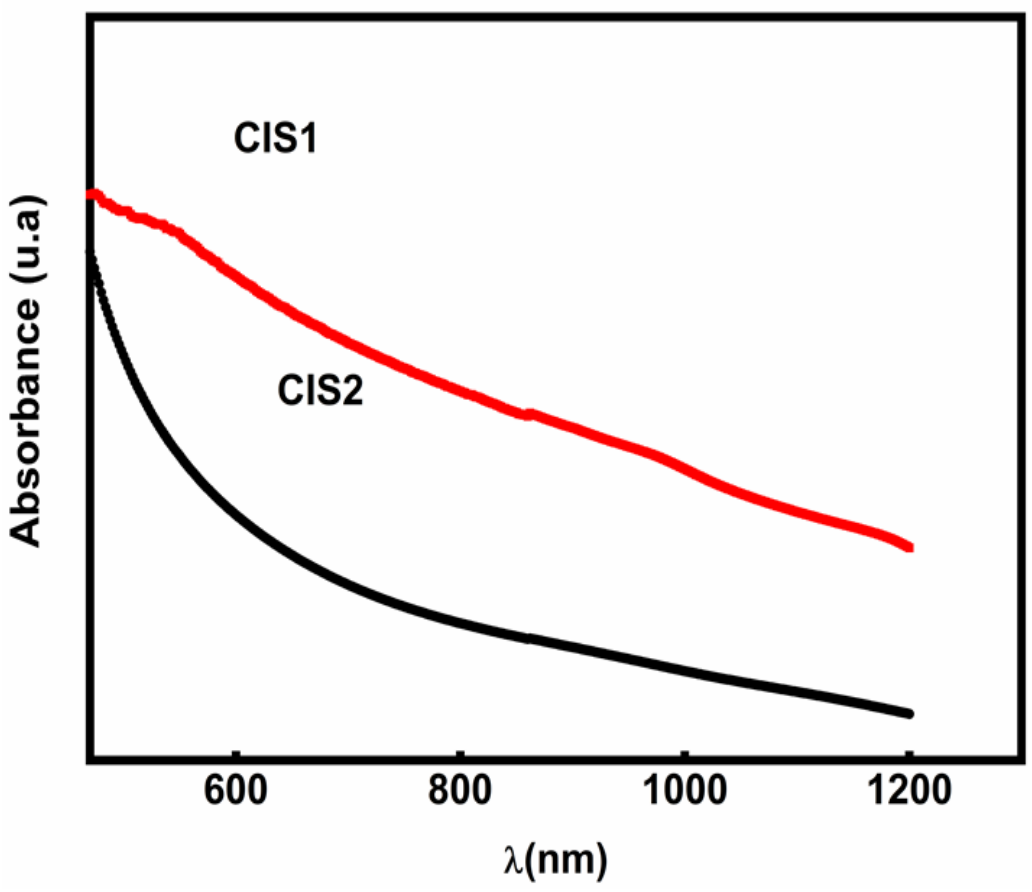


Figure III.5 Spectre d'absorbance optique des couches minces de $CuInSe_2$ déposé sur verre.

Le $CuInSe_2$ chalcopyrite est un semi-conducteur à bande interdite directe, donc pour déterminer la largeur de bande interdite des films, on extrapole à zéro la partie linéaire de la courbe représentant la fonction $(\alpha h\nu)^2$ les résultats obtenus sont résumés dans le **tableau 3**.

$$(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu) \qquad (5)$$

D'après la **figure III.6**, on peut voir que la diminution du rapport atomique Cu/In augmente l'énergie de la bande interdite **[12]**. Le même comportement de modification de l'écart a été interprété par des états de défaut tels que V_{In} et ($2V_{Cu} - In_{Cu}$) **[13]**. S. Agilan et al **[8]** montrent que l'énergie de la bande interdite des films de $CuInSe_2$ diminue avec l'augmentation de l'épaisseur ; cela nous confirme que les propriétés structurelles et par conséquent les propriétés optiques de nos couches de CIS sont influencées principalement par le rapport atomique Cu/In et non pas par l'épaisseur des couches.

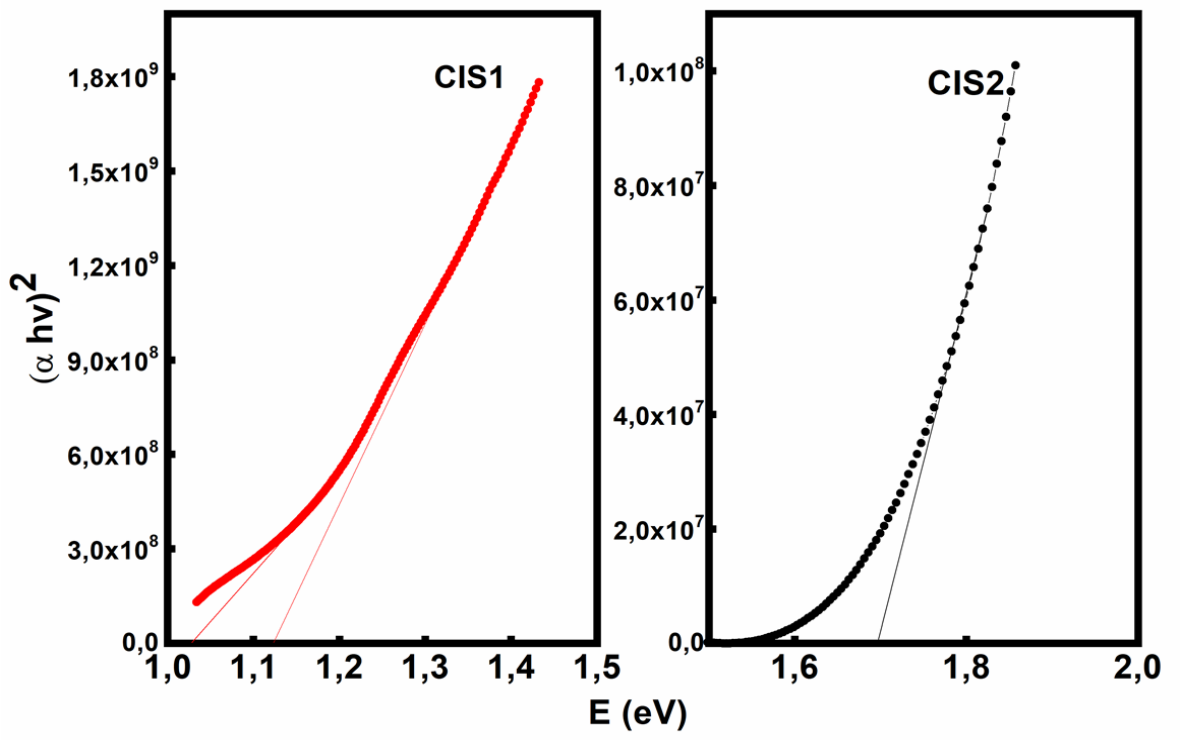


Figure III.6 Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique $h\nu$ des couches minces de $CuInSe_2$. Le trait fin représente l'extrapolation de la partie linéaire.

III.4.4 Analyse élémentaire des couches de $CuInSe_2$:

Les analyses par spectroscopie de photoélectrons aux rayons X (XPS) des films CIS1 et CIS2 sont illustrées dans la **figure III.7**. Le pic à 932,3 eV correspondant à l'énergie de liaison relatif à l'orbital Cu $2p_{3/2}$ non oxydé. L'énergie de liaison mesurée montre que le Cu lié à Se. Ce résultat est en bon accord avec la valeur des littératures **[14, 15]**. Le pic à 445,3 eV correspondant à l'énergie de liaison d'In $3d_{5/2}$ montre que l'In est oxydé ou réduit. Les pics à

54,3 eV et 59,3 eV correspondant respectivement à l'énergie de liaison de CIS et SeO_2 montrent que le CIS1 est moins oxydé que le CIS2 ces valeurs sont également en bon accord avec la valeur de la littérature **[116, 17]**.

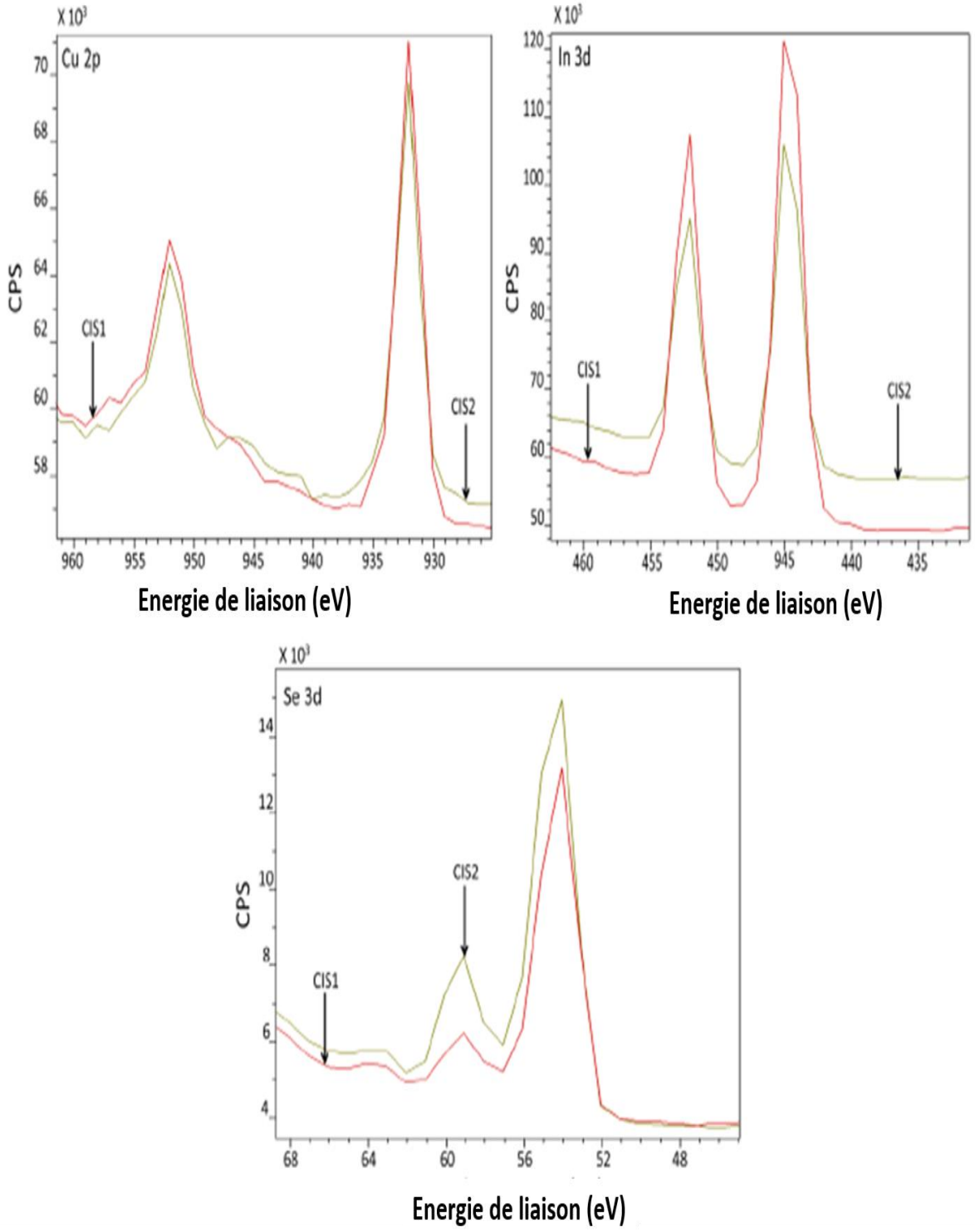


Figure III.7 Spectres XPS des éléments composants les couches minces $CuInSe_2$.

Bien que toutes les propriétés Physiques de $CuInSe_2$, la présence de l'indium est un inconvénient car c'est un élément rare. Pour surmonter ce problème, l'idée proposée est de remplacer une quantité d'indium par un élément moins cher et plus abondant sur terre, comme le zinc, afin d'ajuster la différence d'énergie en adaptant le rapport atomique Zn/In qui optimise l'absorption du spectre solaire.

III.5 Résultats et discussions des couches de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$:

III.5.1 Les propriétés structurales des couches minces de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$:

Les résultats d'analyse de DRX des films de $CuIn_{1-X}Zn_XSe_2$ obtenus montrent que les couches de CIZS sont cristallisées dans la structure chalcopyrite qui est la variété allotropique nécessaire pour obtenir une couche absorbante pour des cellules solaires à fort rendement de conversion photovoltaïque.

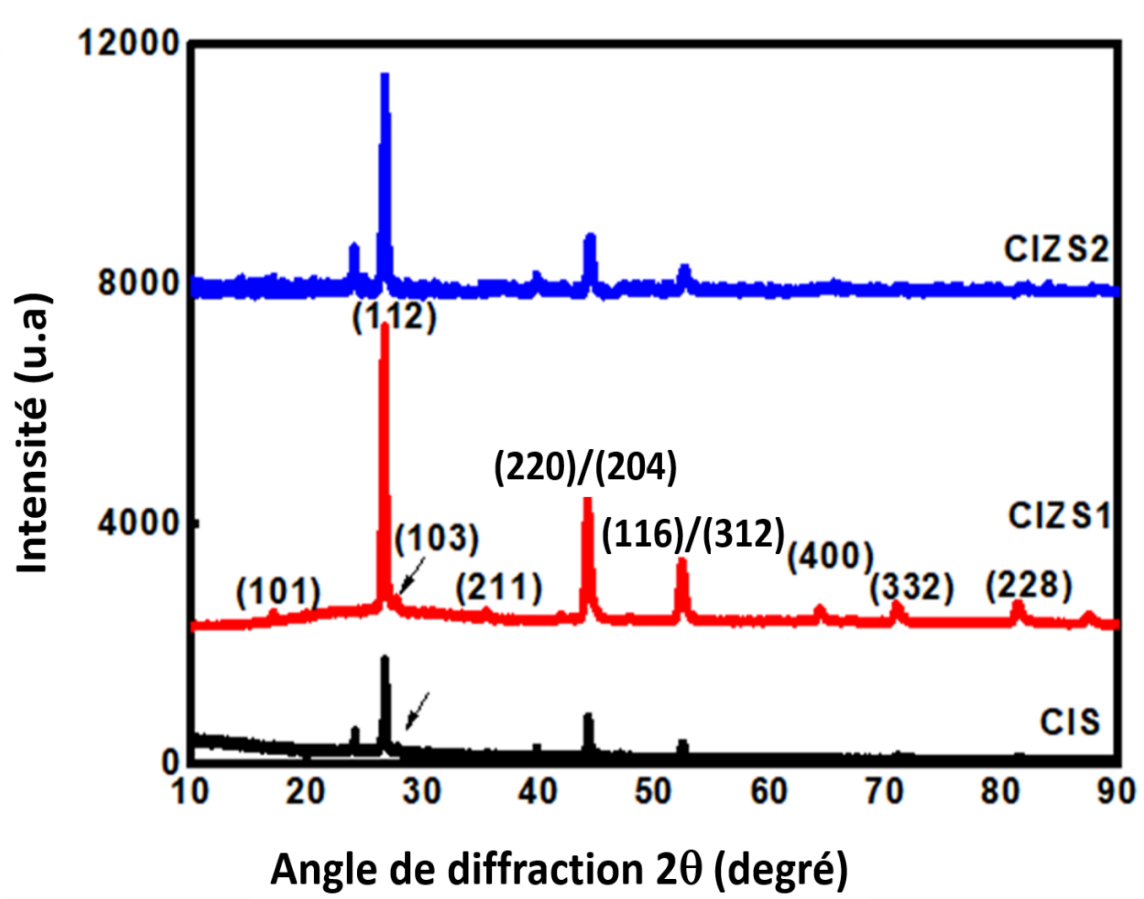


Figure III.8 Diagramme de diffraction de rayon X des couches minces de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$.

Ces diagrammes de DRX montrent clairement que l'intensité des pics diminue et les pics (101) et (211) de la phase chalcopyrite ont tendance à disparaître avec l'augmentation de la teneur en zinc dans les films CIZS **[18]**, donc la phase tétragonale est bien formée dans nos structures lorsque la teneur en zinc est plus faible. Afin d'observer de plus près l'effet de l'incorporation de zinc dans les structures CIZS, nous regroupons dans le **tableau III.4** les paramètres de réseau a et c calculés en utilisant la loi de Bragg et la distance inter réticulaire de la structure tétragonale.

Tableau III.4 Paramètres structurels des couches minces $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$.

Echantillon	Zn/In	a (Å)	b (Å)	c/a	D (nm)	E_g (eV)
CIS	0	5.760	11.57	2.008	120	1.15
CIZS1	0.29	5.784	11.60	2.007	47	1.40
CIZS2	0.74	5.773	11.56	2.003	40	1.75

A partir des résultats de l'analyse structurelle **tableau III.4**, nous observons que le rapport c/a du réseau cristallin diminue lorsque la teneur en zinc augmente dans les composés CIZS. Cela peut être dû au fait que la taille de l'atome de zinc est plus petite comparé à celle de l'indium et provoque donc un rétrécissement du réseau lors de la substitution des sites d'indium dans la structure **[19]**. La taille moyenne des grains des films déposés a été déterminée à partir du diagramme de diffraction des rayons X en utilisant la formule de Scherrer. D'après les valeurs des tailles des cristallites représentées dans le **tableau III.4**, nous avons noté que les cristallites du film CIS sont supérieures à celle des films CIZS. Nous avons également remarqué que la diminution de la teneur en zinc dans les films CIZS est suivie d'une augmentation de la taille des grains, probablement au rôle de zinc en tant qu'un site de nucléation supplémentaire, ce qui améliore la nucléation et donc l'augmentation des joints de grains **[20]**. Ces résultats seront confirmés par des analyses MEB.

III.5.2 Morphologie et Analyse compositionnelle des couches de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$:

Le contenu total des structures CIS et CIZS en Cu, In, Zn et Se présenté dans le **tableau III.5** révèle que le pourcentage atomique de sélénium et de cuivre est presque constant pour les films CIZS mais le pourcentage atomique d'indium diminue si on augmente la concentration de

zinc dans les films. Ces résultats montrent que la diminution de l'indium dans les films CIZS est due à une substitution anti-site du zinc aux sites de l'indium dans la structure chalcopyrite **[20]**.

Tableau III.5 Propriétés morphologiques des couches minces $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$.

Echantillon	Microanalyse (%)				Cu/(In+Zn)	Zn/In
	Cu	In	Zn	Se		
CIS	32	22	-	45	1.45	0
CIZS1	28.97	19.55	5.67	45.81	1.14	0.29
CIZS2	29.35	14.63	10.92	45.09	1.14	0.74

La visualisation des surfaces des couches minces CIS et CIZS par MEB (**figure III.9**) montre que les films déposés ont une homogénéité et une bonne répartition sur la surface de substrat.

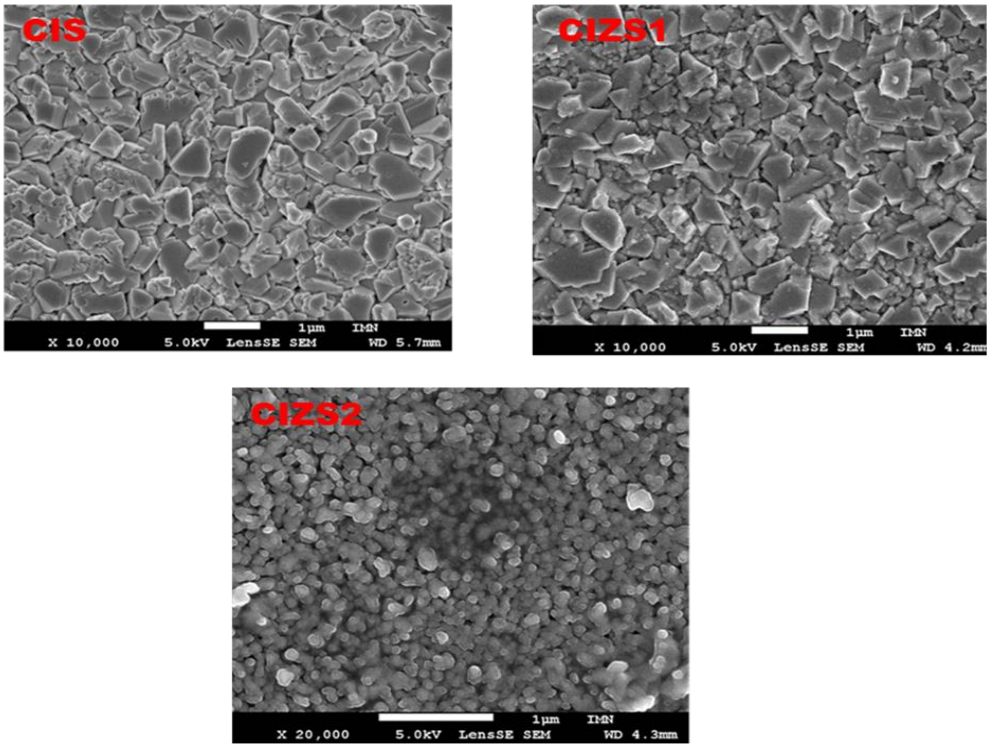


Figure III.9 Photographie MEB de la surface des couches minces de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$.

Les couches sont polycristallines avec des grains bien définis, clairement visibles, compacts, denses et homogènes. Nous pouvons également voir qu'il y a une influence marquée sur la morphologie de la surface lorsque la concentration atomique de zinc

augmente. Cette augmentation provoque la diminution de la taille des grains. Des grains plus petits conduisent à une augmentation des joints de grains **[10]** entraînants une augmentation du taux de recombinaison d'électrons photo-générés dans les cellules solaires, ce qui est néfaste à l'efficacité du dispositif photovoltaïque **[21].**

L'effet du pourcentage atomique de zinc sur la topologie des films synthétisés a été étudié par des analyses AFM des surfaces des films CIS et CIZS. Les images AFM présentées par la **figure III.10** montrent que les grains de surface ont une forme triangulaire. Cette forme est très avantageuse pour les couches supérieures des cellules solaires qui permettent de réduire la perte photonique par réflexion du faisceau incident et améliore le piégeage de la lumière dans les cellules solaires **[11]**.

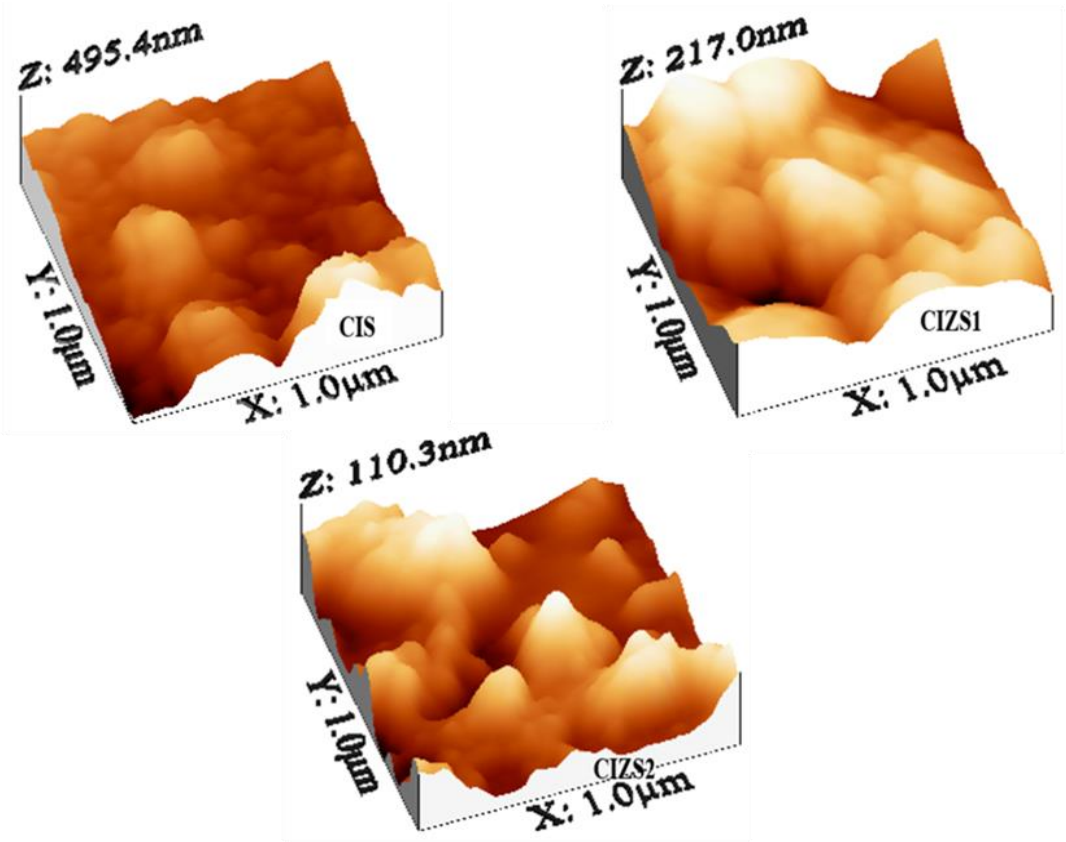


Figure III.10 Images AFM des couches minces de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$.

Les valeurs de rugosité de surface des films CIS, CIZS1 et CIZS2 sont respectivement de 75, 42 et 23 nm. De plus, ces analyses ont également montré que la rugosité des films étudiés diminue avec l'augmentation du rapport atomique Zn / In du fait que les grains sont plus petits **[22].** Ce résultat est en bon accord avec des études similaires sur les composés CIZS **[23]** et ceux obtenus dans le cas de CIGS **[23**, **24]** et CIAlSe **[25]**. A partir des images du film CIZS1, nous remarquons qu'il présente une surface plus compacte avec une meilleure

morphologie qui permet une meilleure formation de contact d'éventuelle jonction en se basant sur le fait que pour les films avec une rugosité adéquate, ils tendent généralement à réduire le courant d'obscurité et la densité des états d'interface ce qui est essentiel pour la production d'une cellule solaire à haute performance **[26, 27]**.

III.5.3 Propriétés optiques des couches de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$:

Des mesures d'absorbance optique des films minces CIS et CIZS dans la gamme [400-1100 nm] ont été effectuées à température ambiante en fonction de la longueur d'onde afin de déterminer les propriétés optiques des films minces déposés.

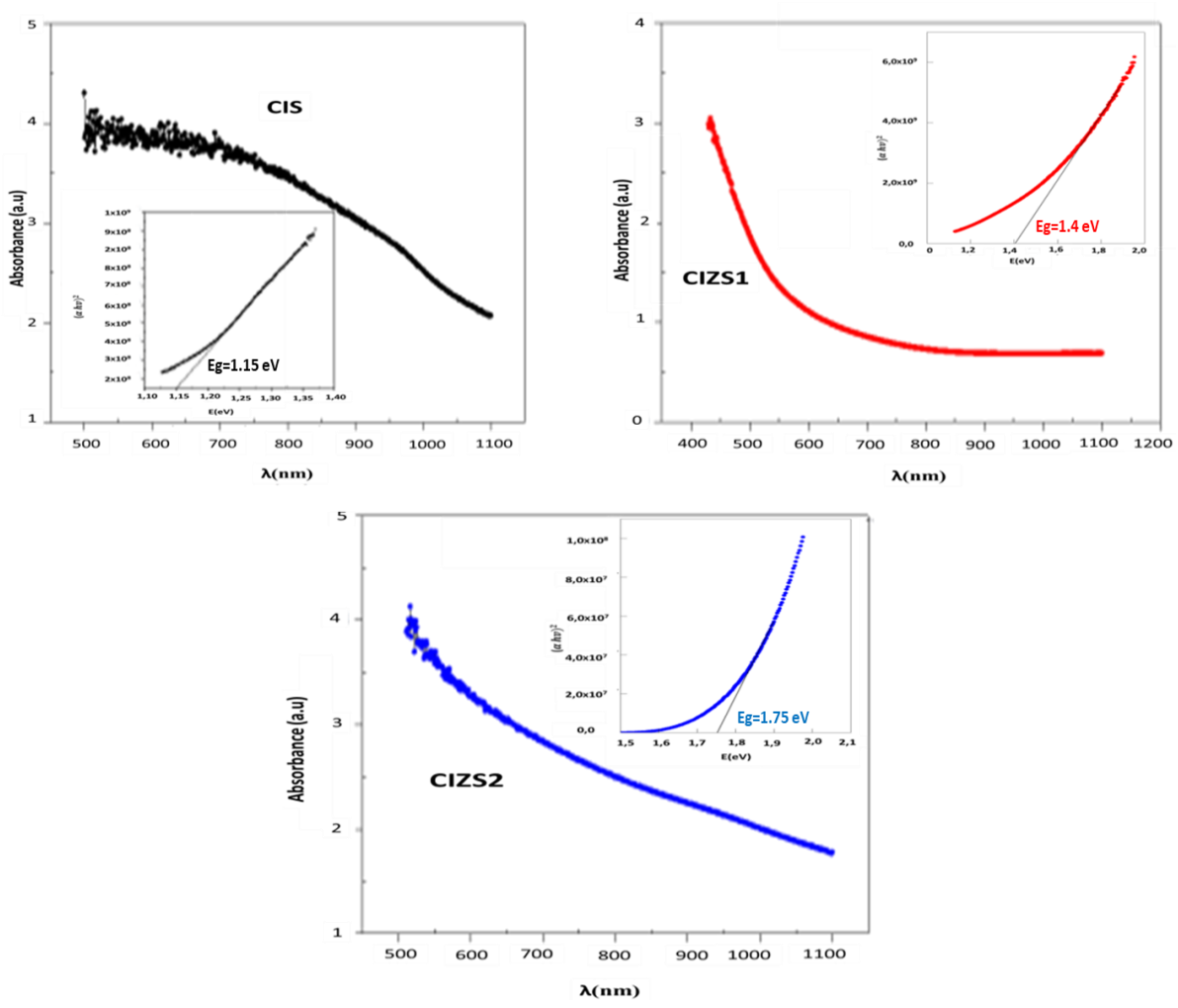


Figure III.11 Spectre d'absorbance optique et variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique $h\nu$ pour les couches minces de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ déposé sur verre.

Le spectre d'absorbance UV-Vis (f**igure III.11**) des films CIS et CIZS montre une large absorption dans la région visible, indiquant leur capacité d'absorption dans la plage optique

visible de nos films minces déposés **[28]**. A partir de la **figure III.11** et le **tableau III.4**, nous notons que la bande interdite des films minces CIZS augmente avec l'augmentation de la fraction molaire de zinc dans les films car la présence de zinc dans la couche mince CIZS modifie la liaison cation-anion ce qui conduit à l'augmentation de la bande interdite du film **[23]**.

III.6 Conclusion :

Les composés $CuInSe_2$ et $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ ont été synthétisés par recuit in situ de films Cu / In /Zn/ Se après dépôt séquentiel sur des substrats en verre non chauffés en utilisant la technique d'évaporation thermique sous vide.

Nous avons montré dans cette étude que le rapport atomique de Cu/In et Zn/In influence fortement sur les propriétés structurales et optiques des films minces de $CuInSe_2$ et $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ respectivement, élaborés par la technique d'évaporation thermique.

L'analyse structurale des couches minces de $CuInSe_2$ et $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ a montré la nature polycristalline de ces films minces et que les grains adoptaient la structure chalcopyrite attendue avec une orientation préférentielle des cristallites suivant la direction (112). Elle montre également que le volume de la maille élémentaire diminue avec l'augmentation du rapport atomique de Zn/In.

De plus, les photographies obtenues par MEB et AFM pour les films CIS ont montré que le rapport atomique Cu/In 0.96 donne des grains de grande taille avec une meilleure topographie de surface. Nous avons également montré l'influence sur la morphologie et la topologie de la surface des films $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ suite à l'augmentation du rapport atomique de Zn/In. L'augmentation de la concentration du zinc dans les films provoque la diminution de la taille des grains et par conséquent les films deviennent plus lisses.

Les mesures d'XPS ont montré qu'on a obtenu l'alliage $CuInSe_2$, avec une légère oxydation superficielle de Se.

D'autres part, les mesures d'absorption optique confirme que le $CuInSe_2$ et $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ est un semi-conducteur à bande interdite directe. Ces mesures optiques montrent que l'augmentation du rapport atomique Cu/In réduit l'énergie de la bande interdite dans les films $CuInSe_2$ et augmente légèrement l'énergie de la bande interdite en augmentant la fraction molaire de zinc dans les films $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$.

III.7 Référence :

[1] Ojajärvi, J., Räsänen, E., Sadewasser, S., Lehmann, S., Wagner, P., Ch. Lux-Steiner, M., 2011. Tetrahedral chalcopyrite quantum dots for solar-cell applications. Appl. Phys. Lett. 99, 111907. https://doi.org/10.1063/1.3640225

[2] Mandati, S., Dey, S.R., Joshi, S.V., Sarada, B.V., 2019. Two-dimensional CuIn1−xGaxSe2 nano-flakes by pulse electrodeposition for photovoltaic applications. Solar Energy 181, 396–404. https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.02.022

[3] Latha, M., Aruna Devi, R., Velumani, S., 2018. Hot injection synthesis of Cu(In, Ga)Se2 nanocrystals with tunable bandgap. Optical Materials 79, 450–456. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.04.016

[4] Madhuri, K., Kannan, P.K., Chaudhari, S., Dhage, S.R., Dey, S.R., 2020. Effect of Annealing Time and Heat Flux on Solvothermal Synthesis of CIGS Nanoparticles. Materials Today: Proceedings 21, 1882–1887. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.245

[5] Choi, I.J., Jang, J.W., Lee, S.M., Yeon, D.H., Jo, Y.H., Lee, M.H., Yun, J.H., Yoon, K.H., Cho, Y.S., 2013. Electrical and photovoltaic characteristics of $CuInSe_2$ thin films processed by nontoxic Cu–In precursor solutions. J. Phys. D: Appl. Phys. 46, 245102. https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/24/245102

[6] Lee, J.E., Lee, H., Jeong, D., Pejjai, B., Minnam Reddy, V.R., Park, C., 2018. Deposition and characterization of Cu(In,Ga)Se 2 thin films from the ink of sonochemically prepared CIGSe nanoparticles. Chinese Journal of Physics 56, 392–403. https://doi.org/10.1016/j.cjph.2017.08.033

[7] Agilan, S., Mangalaraj, D., Narayandass, Sa.K., Velumani, S., Ignatiev, A., 2007. Structural and optical characterization of CuInSe2 films deposited by hot wall vacuum evaporation method. Vacuum 81, 813–818. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2006.08.002

[8] Agilan, S., Mangalaraj, D., Narayandass, S.K., Rao, G.M., 2005. Effect of thickness and substrate temperature on structure and optical band gap of hot wall-deposited CuInSe2 polycrystalline thin films. Physica B 9.

[9] Mouchaal, Y., Enesca, A., Mihoreanu, C., Khelil, A., Duta, A., 2015. Tuning the opto-electrical properties of SnO2 thin films by Ag+1 and In+3 co-doping. Materials Science and Engineering: B 199, 22–29. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2015.05.002

[10] Deepa, K.G., Jayakrishnan, R., Vijayakumar, K.P., Sudha Kartha, C., Ganesan, V., 2009. Sub-micrometer thick CuInSe2 films for solar cells using sequential elemental evaporation. Solar Energy 83, 964–968. https://doi.org/10.1016/j.solener.2009.01.016

[11] Jayakrishnan, R., Kumar, P.M.R., Kartha, C.S., Vijayakumar, K.P., 2006. Surface topology using laser backscattering and photoluminescence on Cu- and In-rich CuInSe $_2$ thin films. Meas. Sci. Technol. 17, 3301–3308. https://doi.org/10.1088/0957-0233/17/12/016

[12] Zouaoui, A., Lachab, M., Hidalgo, M.L., Chaffa, A., LlinareÁs, C., Kesri, N., 1999. Structural, compositional and photoluminescence characteristics of CuInSe2 thin films prepared by close-spaced vapor transport.

[13] Shi, Y., Jin, Z., Li, C., An, H., Qiu, J., 2007. Effects of post-heat treatment on the characteristics of chalcopyrite CuInSe2 film deposited by successive ionic layer absorption and reaction method. Thin Solid Films 515, 3339–3343. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.09.015

[14] Cahen, D., Ireland, P.J., Kazmerski, L.L., Thiel, F.A., 1985. Xray photoelectron and Auger electron spectroscopic analysis of surface treatments and electrochemical decomposition of $CuInSe_2$ photoelectrodes. Journal of Applied Physics 57, 4761–4771. https://doi.org/10.1063/1.335341

[15] Kazmerski, L.L., Jamjoum, O., Ireland, P.J., Deb, S.K., Mickelsen, R.A., Chen, W., 1981. Initial oxidation of $CuInSe_2$. Journal of Vacuum Science and Technology 19, 467–471. https://doi.org/10.1116/1.571040

[16] Saad Hamideche, L., Amara, A., Mekhnache, M., Kamli, O., Benaldjia, A., Drici, A., Bernède, J.C., Guerioune, M., Benslim, N., Bechiri, L., 2012. Nanostructured thermally evaporated CuInSe2 thin films synthesized from mechanically alloyed powders and self-

combustion ingot. Materials Science in Semiconductor Processing 15, 145–151. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2011.10.002

[17] Neumann, H., Yakushev, M.V., Tomlinson, R.D., 2003. Diffusion effects at the Au/p-CuInSe2 contact studied by XPS. Cryst. Res. Technol. 38, 676–683. https://doi.org/10.1002/crat.200310082

[18] Takei, K., Maeda, T., Gao, F., Yamazoe, S., Wada, T., 2014. Crystallographic and optical properties of $CuInSe_2$–ZnSe system. Jpn. J. Appl. Phys. 53, 05FW07. https://doi.org/10.7567/JJAP.53.05FW07

[19] Venkatachalam, M., Kannan, M.D., Jayakumar, S., Balasundaraprabhu, R., Muthukumarasamy, N., 2008. Effect of annealing on the structural properties of electron beam deposited CIGS thin films. Thin Solid Films 516, 6848–6852. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.12.127

[20] Wibowo, R.A., Kim, K.H., 2009. Band gap engineering of RF-sputtered CuInZnSe2 thin films for indium-reduced thin-film solar cell application. Solar Energy Materials and Solar Cells 93, 941–944. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.11.020

[21] Hahn, J.-S., Lee, S.-H., Seo, M.-S., Choi, D.-K., Lee, J., Shim, J., 2013. Synthesis of $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ nanoparticles in organic solvent for thin film solar cells. Thin Solid Films 546, 279–283. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.06.047

[22] Peace, B., Claypoole, J., Sun, N., Dwyer, D., Eisaman, M.D., Haldar, P., Efstathiadis, H., 2016. Characterization of $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS) films with varying gallium ratios. Journal of Alloys and Compounds 657, 873–877. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.006

[23] Cheng, K.-W., Lee, W.-C., Fan, M.-S., 2013. Photoelectrochemical performance of Cu–Zn–In–S film grown using one-step electrodeposition. Electrochimica Acta 87, 53–62. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.005

[24] Jung, S., Ahn, S., Yun, J.H., Gwak, J., Kim, D., Yoon, K., 2010. Effects of Ga contents on properties of CIGS thin films and solar cells fabricated by co-evaporation technique. Current Applied Physics 10, 990–996. https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.11.082

[25] López-García, J., Placidi, M., Fontané, X., Izquierdo-Roca, V., Espindola, M., Saucedo, E., Guillén, C., Herrero, J., Pérez-Rodriguez, A., 2015. CuInAl Se2 thin film solar cells with depth gradient composition prepared by selenization of evaporated metallic precursors. Solar Energy Materials and Solar Cells 132, 245–251. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.09.003

[26] Li, L., Ma, Y., Gao, G., Wang, W., Guo, S., You, J., Xie, J., 2016. Fabrication and characterization of copper–indium–diselenide (CuInSe 2, CIS) thin film using one-step electro-deposition process. Journal of Alloys and Compounds 658, 774–779. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.005

[27] Liu, J., Zhuang, D., Luan, H., Cao, M., Xie, M., Li, X., 2013. Preparation of Cu(In,Ga)Se2 thin film by sputtering from Cu(In,Ga)Se2 quaternary target. Progress in Natural Science: Materials International 23, 133–138. https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2013.02.006

[28] Cheshme Khavar, A.H., Mahjoub, A.R., Taghavinia, N., 2017. Improved performance of low cost $CuInS_2$ superstrate-type solar cells using Zinc assisted spray pyrolysis processing. J. Phys. D: Appl. Phys. 50, 485103. https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa9253

Chapitre IV :

Synthèses et caractérisations des nanoparticules et des films minces de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$

IV.1 Introduction :

Afin de synthétiser les composés de chalcopyrite, il existe plusieurs techniques sans vide ou sous vide. Nous avons synthétisé la chalcopyrite $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ (CIZnSe) par d'autre procédé chimique, simple et moins chère, c'est la méthode solvothermal. Il s'agit d'une technique simple et rapide, sans conditions de vide poussé et avec des équipements à faible coût. Dans ce travail, l'élaboration de CIZnSe par la méthode solvotermal a été utilisée afin d'adapter les paramètres du réseau et l'énergie de gap direct des poudres de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ **[1].** Ces poudres ont ensuite été déposées en couches minces sur des substrats en verre par la technique du spin coating. La structure cristalline des composés étudiés et leurs propriétés optiques ont été caractérisées par DRX, EDX, SEM, XPS, TEM, AFM, IR et UV-visible afin d'expliquer comment l'addition de Zn influence la microstructure et la composition des poudres absorbantes et celles des couches minces de $CuInSe_2$. La présente étude contribue à améliorer la connaissance de ces nouveaux matériaux **[2]**.

IV.2 Protocole des synthèses des nanoparticules de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$:

IV.2.1 La technique Solvothermal

La technique solvothermal est une technique simple et rapide, sans conditions de vide poussé et avec des équipements à faible coût. Son principe est basé sur des réactions chimiques entre les précurseurs et le solvant dans des autoclaves scellés à une pression plus élevée que la pression atmosphérique et une température supérieure à l'ébullition du solvant ce qui permet de synthétiser plusieurs matériaux de chalcopyrite sous formes de poudres **[3].**

IV.2.2 Les produits chimiques utilisés.

Les réactifs CuCl (99,999%, Sigma-Aldrich) ; $InCl_3$ (99,999%, Sigma-Aldrich) ; $ZnCl_2$ (99,999%, Sigma-Aldrich) ; Se (poudre 99,5%, Sigma-Aldrich) ont été utilisés sous forme de poudres comme précurseurs. L'éthylène diamine (98%, BIOCHEM Chemopharma) a été utilisé comme solvant.



Figure IV.1 Les formes massifs des éléments de synthèse.

IV.2.3 Méthode de synthèse :

La synthèse du matériau a été réalisée selon la méthode suivante :

Dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon, 0,12 g de Se élémentaire a été dissous dans 20 ml d'éthylènediamine sous agitation magnétique pendant 2 heures à température ambiante. Ensuite, on ajoute 0,08 g de CuCl, 0,1 g d'$InCl_3$ et 0,01 g de $ZnCl_2$. Le mélange susmentionné sera agité en continu pendant 2 heures. Ensuite, le mélange a été chargé dans un autoclave en acier inoxydable d'une capacité de 25 ml et recouvert de téflon. Le système a été maintenu à une température de 180C° pendant 24 heures dans un four électrique. Après ce temps de réaction, l'autoclave a été refroidi naturellement à température ambiante. À l'aide d'une centrifugeuse, les poudres ont été rincées plusieurs fois avec de l'eau distillée et de l'éthanol pour garantir l'absence de réactifs dans les particules (**figure IV.2**).

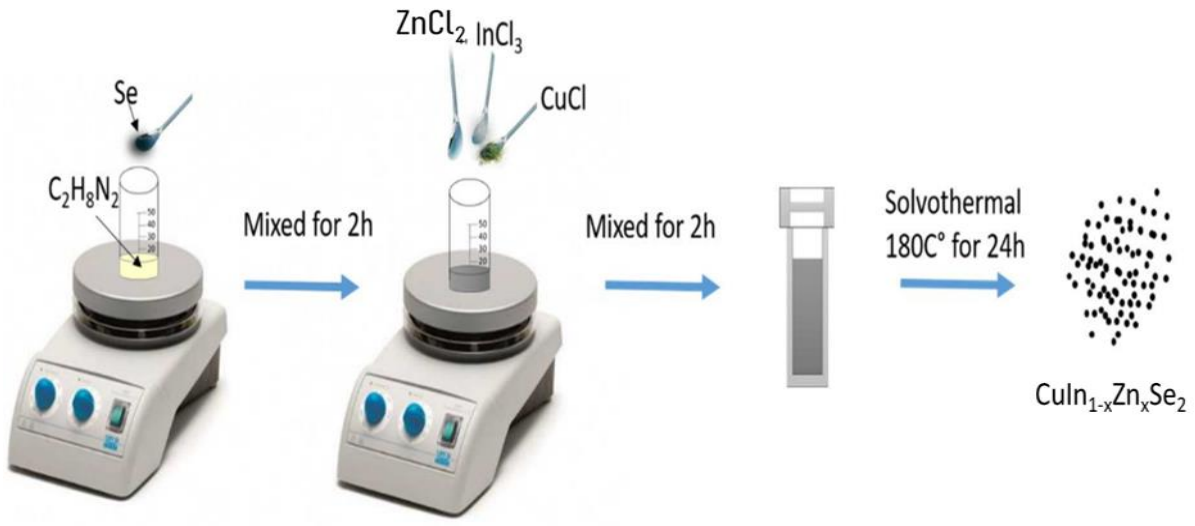


Figure IV.2 Synthèse Solvothermal des poudres $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$.

Enfin, le produit a été séché sous vide à 80 ° C pendant 6 heures pour obtenir des poudres noires. Pour chaque expérience, nous avons changé le ratio $InCl_3/ZnCl_2$ afin d'étudier l'effet de la fraction molaire x (Zn / (In + Zn)) sur les propriétés physiques des nanopoudres $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$. La quantité stœchiométrique d'In et de Zn a été systématiquement ajustée en fonction de la valeur de x en ajustant la proportion des réactifs (0,1 à 0,17 g d'$InCl_3$ et 0,01 à 0,04 g de $ZnCl_2$) dans la synthèse, et les mêmes quantités de CuCl et de Se que celles utilisées dans la synthèse précédente, ont été utilisées au cours de la synthèse. Le mécanisme proposé impliqué dans cette réaction solvothermique pour la croissance des nanoparticules de CuInZnSe peut être résumé par l'équation suivante :

Ethylenediamine

$$CuCl + x\ InCl_3 + (1-x)\ ZnCl_2 + 2Se \Rightarrow Cu(In_xZn_{1-x})Se_2 \text{ nanocrystals} + \text{byproducts}$$

180 C°

Les nanopoudres obtenues ont été ajoutées à un gel constitué d' un mélange d'éthanol, d'α-terpinéol et d'éthylcellulose puis agitées magnétiquement pendant 30 min et par ultrasons pendant 30 min pour d'obtenir une solution homogène. Cette dernière a été déposée en couche mince par la technique de spin coating. Le dépôt par centrifugation est l'une des techniques les plus courantes pour déposer des couches minces sur des substrats. Elle est utilisée dans une grande variété d'industries et de secteurs technologiques. Leur procédé consiste à déposer une petite flaque de résine fluide au centre d'un substrat relativement plat, puis à le faire tourner à grande vitesse (généralement autour de 3000 tr/min). Sous l'effet de la force centrifuge, la résine se répand sur le bord du substrat et finit par disparaître, laissant un mince film de résine sur la surface. L'avantage du spin coating est sa capacité à produire rapidement et facilement des films très uniformes d'une épaisseur de quelques nanomètres à quelques micromètres. La vitesse de rotation de la tournette était de 3000 tr/min pendant 20 s. Les films ont ensuite été placés sur une plaque chauffante à 250°C pendant 5 minutes pour éliminer la matière organique et le solvant. Le processus de revêtement et de séchage a été répété six fois. À la fin, les films ont été recuits à 200 °C dans un environnement sans oxygène pendant 48 heures pour cristalliser les films $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ obtenus.

IV.2.4 Propriétés structurales des nanopoudres de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$:

La diffraction des rayons X a été réalisée afin d'étudier l'effet du rapport atomique Zn/(In+Zn) sur les propriétés structurelles des nanopoudres synthétisées de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$. Les diffractogrammes DRX obtenus (**figure IV.3**) montrent que toutes les poudres sont cristallines avec une structure tétragonale de chalcopyrite confirmée par la présence de pics (101), (112), (103), (204/220), (116/312), (400), (332), (228). L'identification des pics observés a été faite par comparaison avec la carte du Joint Committe on Powder Diffraction Standards (JCPDS 01-087-2265) qui confirme une structure chalcopyrite. Une autre caractéristique qui peut être obtenue à partir des données de diffraction est la diminution de l'intensité des pics de diffraction lorsque la fraction molaire de Zn_x est augmentée **[4]**. Ce résultat observé indique une meilleure cristallinité pour une faible composante atomique de Zn_x dans les nanopoudres de CIZnSe.

De plus, nous avons remarqué que les pics de diffraction sont légèrement décalés vers des angles de diffraction plus élevés (**figure IV.4**) en raison de l'augmentation du rapport atomique Zn/In.

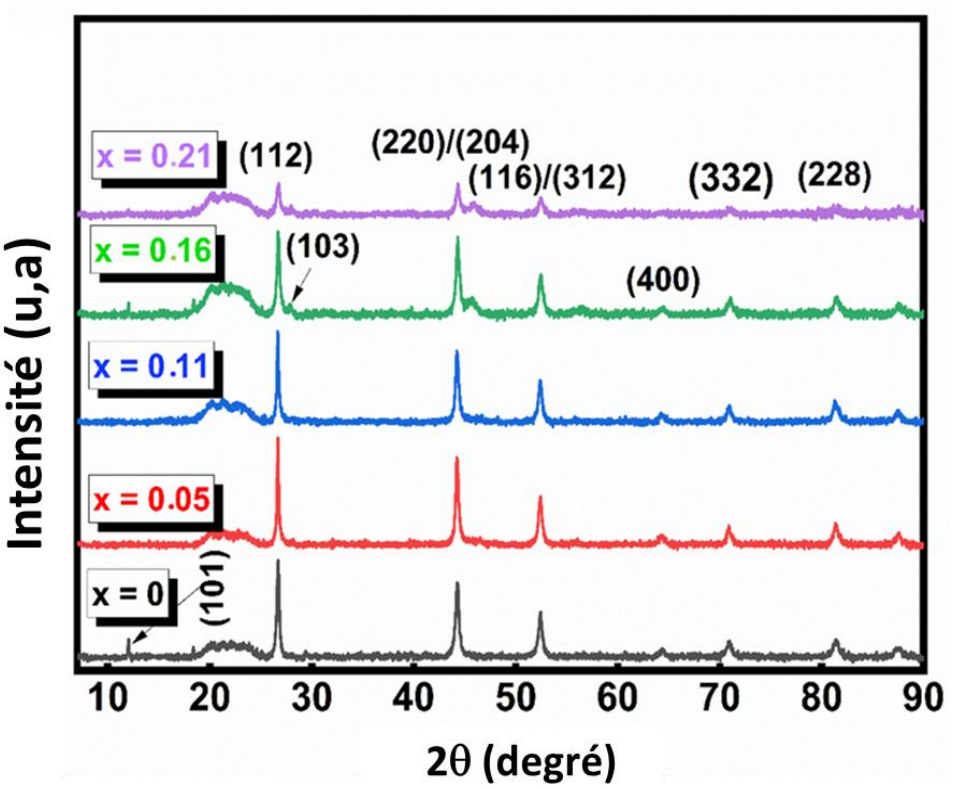


Figure IV.3 Diffractogrammes DRX des poudres $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$.

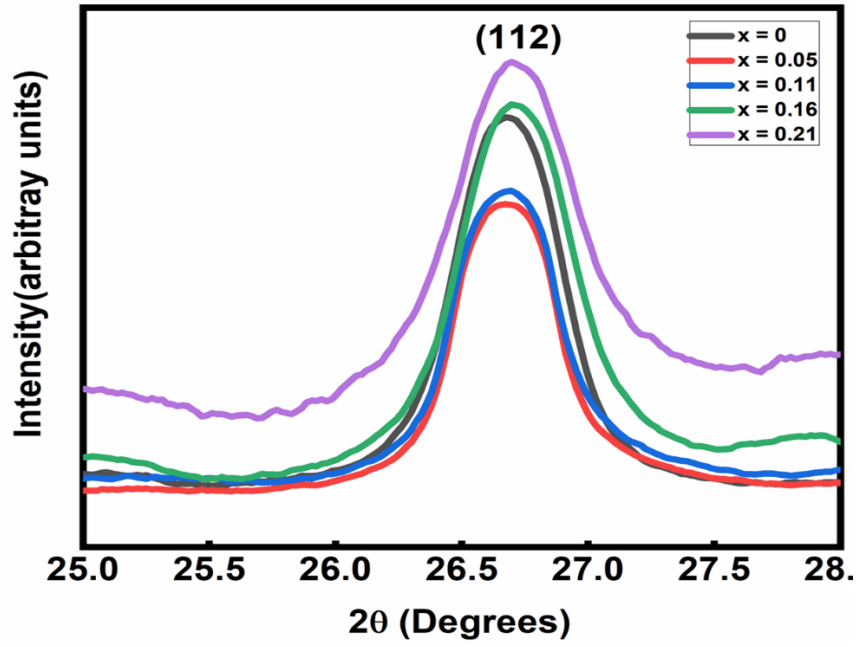


Figure IV.4 Décalage des raies (112) en fonction de x du composé $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$.

Les paramètres de réseau a et c des nanopoudres $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ ont été calculés à l'aide de la loi de Bragg.

Tableau IV.1 Composition chimique et paramètres structurels de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$.

Echantillon	Zn/(In+Zn)	FWHM	2θ	D (nm)	a (Å)	c (Å)
x = 0	0	0.3226	26.69	25	5.782	11.668
x = 0.05	0.05	0.2322	26.67	34	5.784	11.571
x = 0.11	0.11	0.2715	26.65	29	5.785	11.593
x = 0.16	0.16	0.3831	26.71	21	5.779	11.540
x = 0.21	0.21	0.4837	26.73	16	5.777	11.523

L'incorporation de Zn dans la structure $CuInSe_2$ entraîne une diminution du volume des réseaux élémentaires (**tableau IV.1**) car le rayon de l'ion Zn^{2+} (rayon = 0,74 Å) est plus petit que celui de l'ion In^{3+} (rayon = 0,81 Å). Ces résultats sont en bon accord avec les résultats précédents de la littérature où il a été observé **[5]** que les pics de CIZnSe étaient déplacés vers des angles de diffraction plus élevés avec l'incorporation de Zn.

La taille moyenne des cristallites des poudres $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ avec différentes valeurs de x a été déterminée en utilisant la formule de Scherrer. Nous notons que sur la **figure IV.5** montrant la taille de grain augmente d'abord indiquant que les atomes de zinc occupent les sites vacants de l'indium. Puis, elle diminue au seuil de 0,05 avec l'augmentation du rapport atomique Zn/(Zn + In). Les atomes de zinc sont remplacés par des atomes d'indium. La diminution de la taille des cristallites est probablement due à la petite taille des ions de Zn^{2+} (rayon = 0.74 Å) comparée à celle de In^{3+} (rayon = 0.81 Å). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus avec des poudres de CuInGaSe **[4]** et des films minces de CuInZnS pulvérisés par radiofréquence (RF) **[6]** où l'incorporation d'impuretés comme Zn ou Ga dans le composé $CuInSe_2$ réduit l'intensité des pics et la taille des grains de 24,8 à 22,5 nm. Le comportement du Zn est le même que celui du Ga dans les poudres CIS.

La densité de dislocation (δ) peut également être considérée comme une mesure de la cristallinité ou de la quantité de défauts dans le composé. δ est défini comme la longueur des lignes de dislocation par unité de surface de cellule unitaire du cristal. δ a été calculé en utilisant la formule de Williamson et Smallman **[7]** :

$$\delta = n/D^2 \qquad (IV.1)$$

avec n = 1.

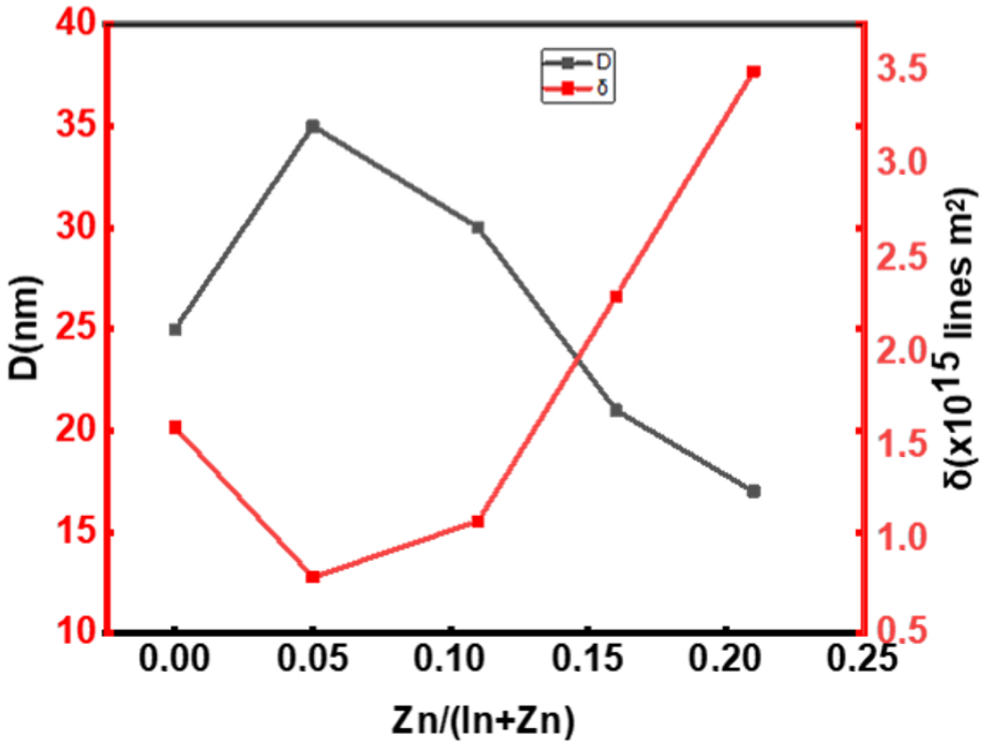


Figure IV.5 La variation de la densité des dislocations (δ) et de la taille des grains (D) de poudres $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ en fonction du rapport atomique Zn/(In+Zn)).

Comme le montre la **figure IV.5**, la densité de dislocation diminue d'abord avec de petites variations de Zn/(In +Zn) jusqu'à ce que le rapport atomique soit égal à 0.11. Puis, elle augmente avec des valeurs plus élevées du rapport atomique Zn/(In + Zn) ce qui montre que plus de défauts sont créés avec la pénétration de Zn dans les poudres $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ **[8, 9]**. La **figure IV.5** montre que la meilleure structure cristalline est atteinte seulement jusqu'à un rapport atomique Zn/ (In +Zn) de 0,05.

IV.3.2 Morphologie et analyse de la composition des nanopoudres de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$:

L'EDX a été utilisé pour déterminer la composition chimique des éléments présents dans les poudres de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$. L'analyse EDX conduit à une grande incertitude sur la mesure des poudres car le milieu analysé est inhomogène puisque l'analyse porte sur les grains de la poudre et sur certaines zones vides entre les grains. Pour gagner en précision, nous avons analysé plusieurs points pour chaque échantillon ce qui diminue l'incertitude sur la mesure.

Systématiquement, nous avons mesuré dix zones par échantillon et nous avons donné la valeur moyenne dans le **tableau IV.2**. Les résultats EDX présentés dans le **tableau IV.2**

révèlent la présence de Cu, In, Zn et Se avec le rapport atomique approprié de Zn/(In+Zn)). Selon le **tableau IV.2**, un léger excès de sélénium a été trouvé dans la composition résultante. Le sélénium est généralement ajouté en excès lors du processus $CuInSe_2$. Il a été noté que le pourcentage atomique d'indium diminuait avec l'augmentation de la concentration de Zn dans les nanopoudres $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$. La réduction apparente de l'indium dans les poudres $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ est due à une substitution de l'indium par le Zn_x sur les sites d'indium dans la structure de la chalcopyrite **[6].** Nous avons également remarqué une légère variation entre la composition des particules individuelles mesurée par EDX et le rapport du précurseur pris à la composition du précurseur de départ. Si l'on tient compte de l'incertitude, il n'y a pas de différence significative. De plus, la mesure donne plutôt une tendance, à savoir que, comme prévu, le %at. Zn du produit final augmente avec la concentration initiale.

Tableau IV.3 Composition des poudres de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ en fonction de la composition de la solution précurseur. Composition du précurseur Mesuré par EDX.

x	**Composition du précurseur**				**Mesuré par EDX**			
Zn/(In+Zn)	at.% Cu	at.% In	at.% Zn	at.% Se	at.% Cu	at.% In	at.% Zn	at.% Se
0	25	25	-	50	25 ± 0.4	23 ± 1	-	52 ± 1
0.05	25	23.5	1.5	50	24 ± 0.4	18 ± 1	1 ± 0.07	57 ± 1
0.11	25	22.5	2.5	50	25 ± 0.4	17 ± 1	2 ± 0.07	56 ± 1
0.16	25	21.5	3.5	50	31 ± 0.4	16 ± 1	3 ± 0.07	50 ± 1
0.21	25	20.5	4.5	50	29 ± 0.4	15 ± 1	4 ± 0.07	52 ± 1

Les images MEB de la **figure IV.7** montrent que les poudres de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ sont constituées des microsphères et des nanoplaquettes interconnectées. Ces nano-objets ressemblent à des structures en forme de rose désert **[10, 11]** comme indiqué dans la **figure IV.6**. La taille des nanobilles est supérieure à la taille moyenne des cristallites déterminée par DRX. Ceci peut s'expliquer par le fait que chaque particule observée par MEB est formée de plusieurs grains cristallisés. De plus, on ne mesure pas la même entité ; la DRX donne la taille des grains perpendiculairement alors que le MEB donne la taille des grains en surface donc parallèlement à la surface.

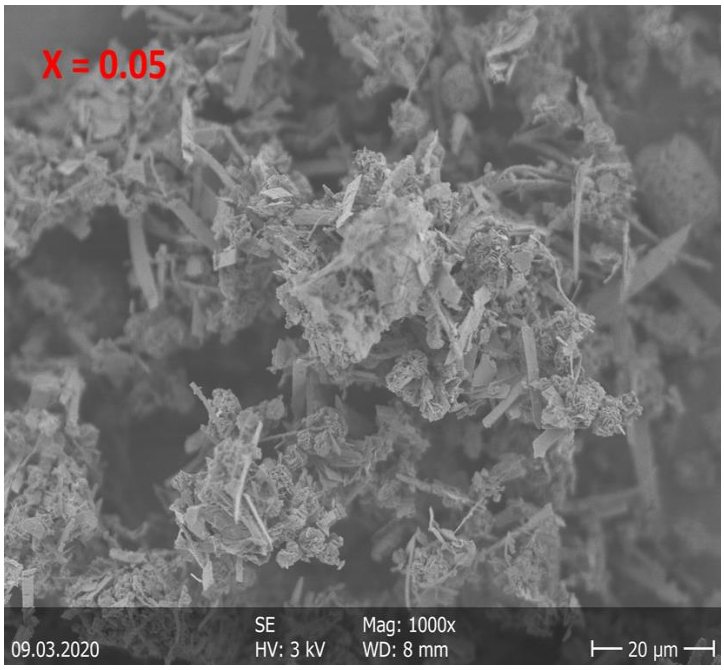


Figure IV.6 Images de MEB de la poudre $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$.

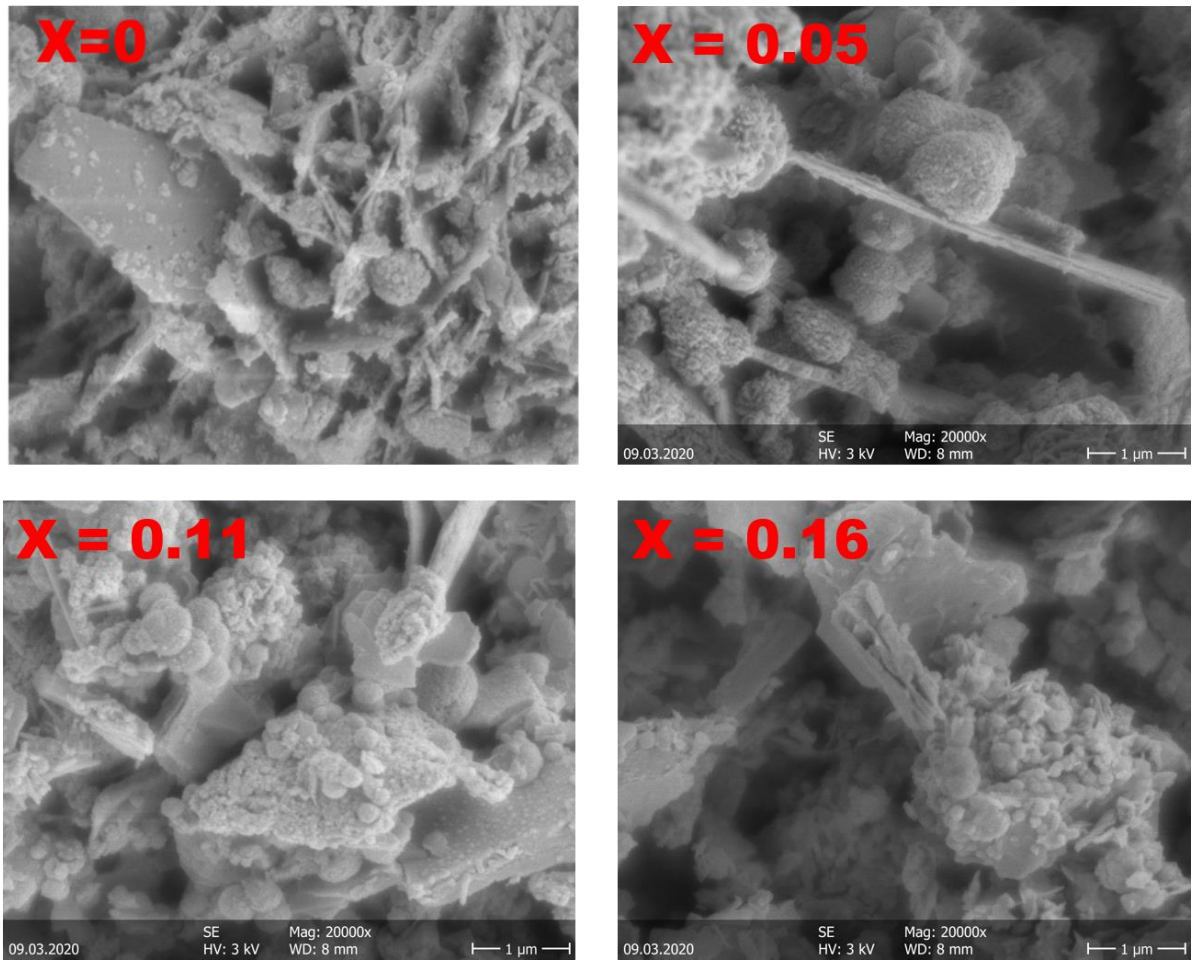


Figure IV.7 Les images de MEB à fort grossissement des poudres $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$.

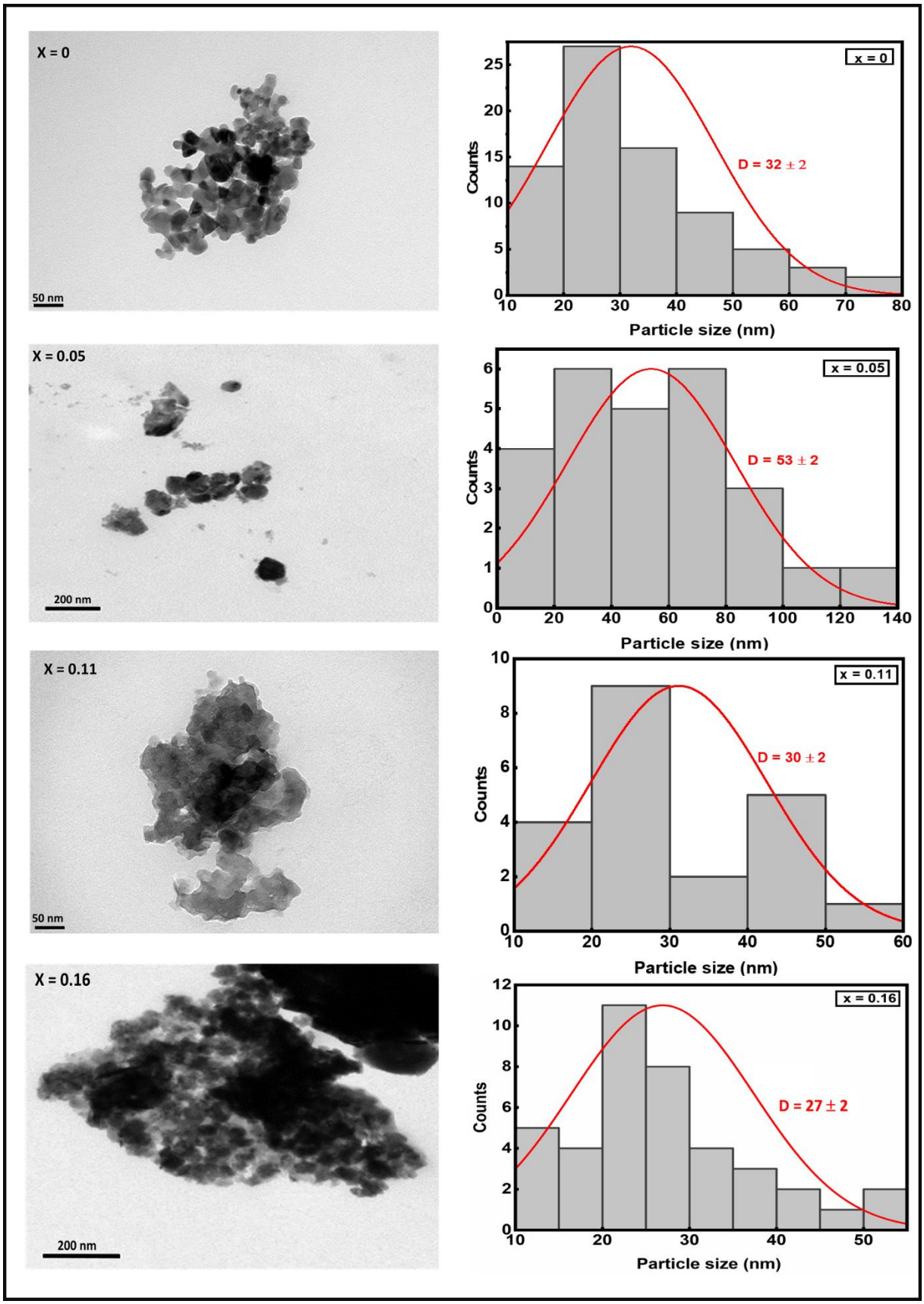


Figure IV.8 Images TEM et distribution granulométrique des nanopoudres $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$.

Afin d'obtenir des informations plus détaillées sur la structure et la forme de ces nano-objets, l'étude structurale a été renforcée par des analyses TEM. Les images TEM de la **figure IV.8** montrent que les poudres sont constituées de nanoparticules agglomérées de forme sphérique. La taille de ces particules a été déterminée par comptage statistique à l'aide du logiciel ImageJ. Ces nanoparticules étaient réparties selon une distribution lorentzienne (ligne continue sur **la figure IV.8**). La morphologie des particules n'étant pas parfaitement sphérique a également contribué à la déviation de la forme de taille moyenne dans laquelle de nombreux petits blocs de construction sont connectés dans un grand réseau. La taille de ces particules a été déterminée par comptage statistique à l'aide du logiciel Imagej, et varie de 55 à 25 nm. Ces résultats montrent que nous pouvons penser qu'ils donnent une idée correcte puisqu'ils sont confirmés par le DRX.

IV.3.3 Analyse élémentaire des nanopoudres de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$

Concernant les mesures XPS, un instrument Axis Nova de Kratos Analytical spec-trometer avec la ligne Al Kα (1486.6 eV) comme source d'excitation a été utilisé. Les spectres du niveau du noyau ont été acquis avec un pas d'énergie de 0,1 eV et en utilisant un mode d'énergie de passage constant de 20 eV, (résolution énergétique de 0,48 eV). Concernant la calibration, l'énergie de liaison pour le pic d'hydrocarbure C1s a été fixée à 285 eV. Les données ont ensuite été analysées avec le logiciel Casa-XPS. Dans la **Figure IV.9**, la forme des spectres des différents éléments, $Cu2p_{3/2}$, $In3d_{5/2}$, $Zn2p_{3/2}$ et Se3d présents dans les échantillons, démontre qu'ils ne sont pas oxydés. Ceci est particulièrement explicite dans le cas du Cu, dont on sait que le spectre de l'oxyde de cuivre est complètement différent de celui du Cu présent dans les composés de chalcopyrite **(Figure IV.9a) [12, 13]**. Les énergies de liaison des différents éléments peuvent être déduites de la **Figure IV.9**. Pour Cu $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$, elles sont respectivement de 932,4 eV et 952,2 eV. D'après la **Figure IV.9 b**, les énergies de liaison d'$In3d_{5/2}$ et In $3d_{3/2}$ sont respectivement de 444,9 eV et 452,4 eV, tandis que les valeurs estimées pour Se3d5/2 et Se3d3/2 sont de 54,5 eV et 55,7 eV. Ces énergies de liaison sont en accord avec celles rapportées dans la littérature pour les structures de chalcopyrite **[14, 15]** De plus, la **Figure IV.9 c** montre le spectre XPS de Zn2p, où l'on peut voir que $Zn2p_{3/2}$ et $Zn2p_{1/2}$ sont situés à 1021.9 eV et 1044.9eV respectivement. Cela signifie qu'il y a une petite augmentation des énergies orbitales du Zn par rapport aux valeurs attendues pour le Zn pur **[12].** Ce petit décalage correspond à un échange d'électrons avec Se, ce qui confirme la substitution de Zn à In.

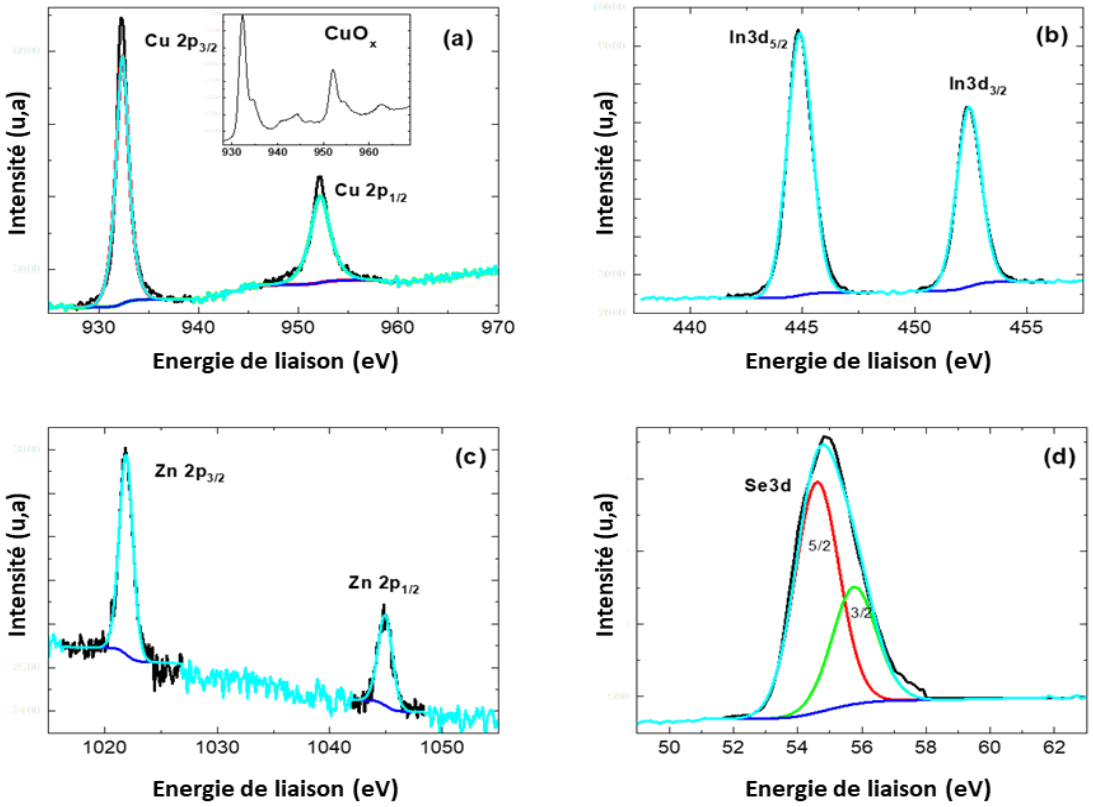


Figure IV.9 Spectres XPS de la poudre $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ avec x = 0,21, (a) Cu2p, (b) In3d, (c) Zn2p et (d) Se3d.

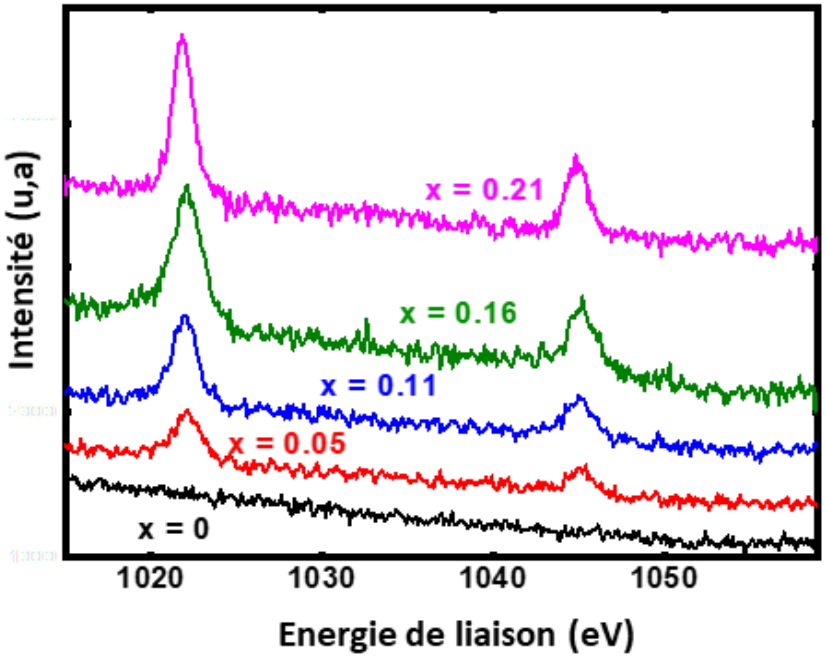


Figure IV.10. Evolution du spectre XPS de Zn2p avec la concentration en Zn dans la poudre $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$.

Dans la **Figure IV.10**, on peut voir clairement que l'intensité du pic Zn augmente avec la valeur x. Les valeurs de x ont été déterminées par EDX et il est remarquable que l'intensité relative des lignes détectées par XPS suive ces valeurs d'assez près. Ainsi, l'étude XPS confirme la présence de Zn et son interaction avec les atomes du composé $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$.

IV.3.4 Propriétés optiques des nanopoudres de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$:

La spectroscopie FT-IR est connue comme l'une des méthodes les plus pratiques pour trouver des informations sur la liaison chimique de la matière et les constituants élémentaires **[16]**. Les spectres infrarouges de la **figure IV.11** sont obtenus après l'analyse des poudres de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ par spectroscopie infrarouge. Ces spectres montrent que les pics d'absorption attribués à l'éthylène diamine sont absents. Les pics majeurs caractéristiques à [443-1050 cm^{-1}] et [1100-1640 cm^{-1}] attribués aux vibrations métal-séléniure et $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ en présence et en absence de dopants Zn. Cela confirme la formation efficace des composites $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$. Une autre caractéristique qui peut être obtenue à partir des données IR est que l'absorption des poudres CuInZnSe se déplace vers des longueurs d'onde plus courtes avec l'augmentation du rapport atomique Zn/(In+Zn) **[17].** Ces résultats FT-IR ont confirmé que l'éthylènediamine peut se comporter comme un ligand complexe et former des complexes stables avec CuCl, $InCl_3$, $ZnCl_3$ et le Se en poudre.

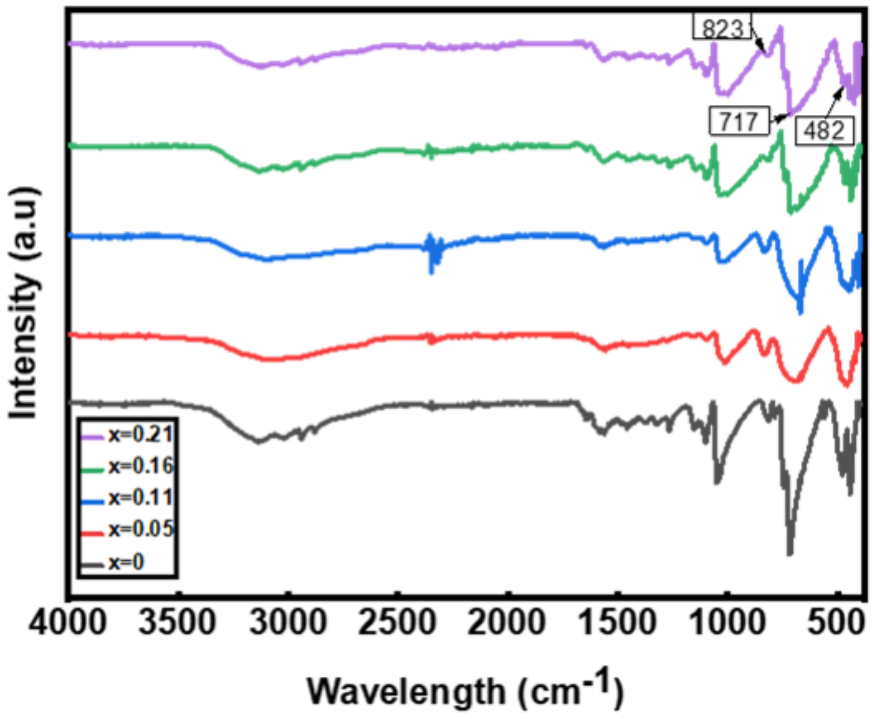


Figure IV.11 Spectres FT-IR des poudres $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$.

Des mesures d'absorbance sur des poudres de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ par spectroscopie UV-vis dans la gamme de longueur d'onde de 200 à 1100 nm à température ambiante ont été réalisées pour déterminer les paramètres optiques du $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$. Les spectres d'absorption optique des nanopoudres $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ illustrés dans la **figure IV.12** montrent que tous les échantillons synthétisés présentent une absorption dans la région de la lumière visible, **[18]**. On peut voir qu'il y a une lente modification de la forme du spectre, une plus petite résolution des caractéristiques, avec l'augmentation de x.

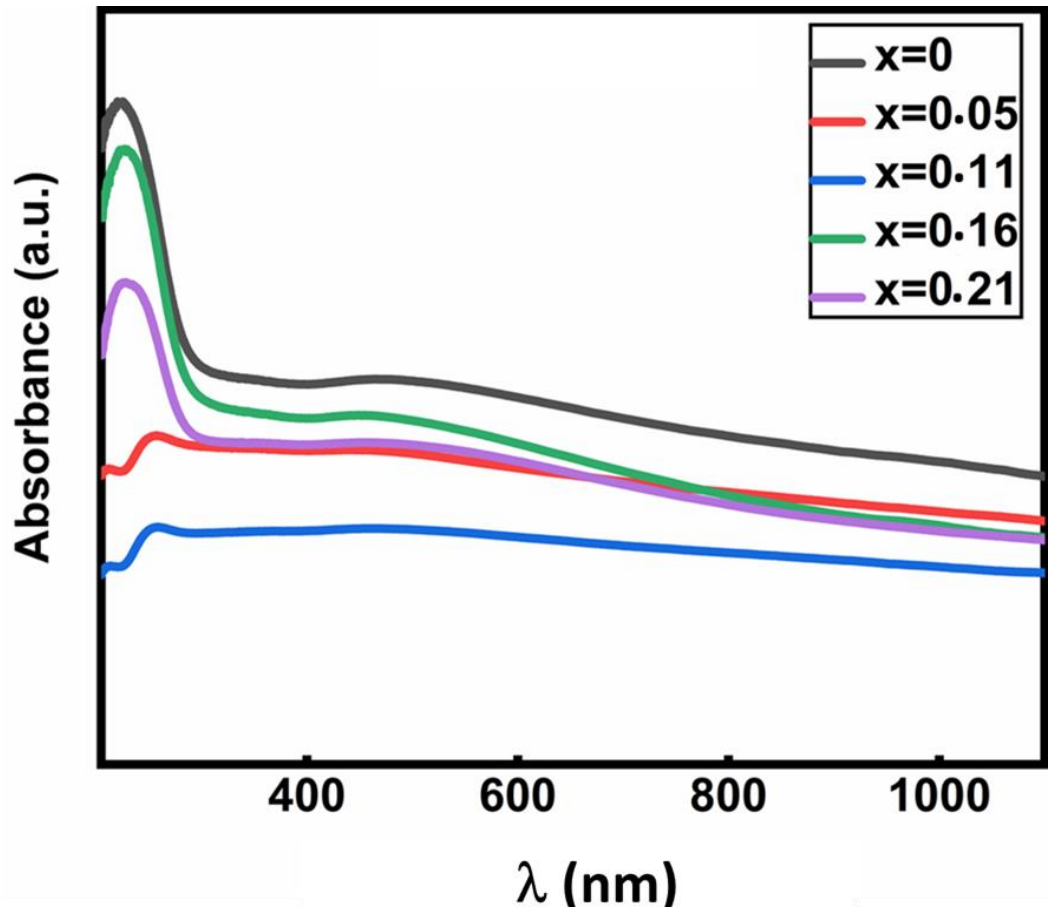


Figure IV.12 Spectre d'absorption des nanopoudres $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$.

Nous avons utilisé la méthode de Tauc pour estimer l'énergie de la bande interdite des poudres de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$. Dans la méthode du Tauc Plot, il est nécessaire d'extrapoler à zéro la partie linéaire de la courbe représentant la relation de Davis et Mott **[19] :**

$$(\alpha h\nu)^n = K(h\nu - E_g) \qquad (IV.2)$$

Où α est le coefficient d'absorption, K est une constante, hν l'énergie photonique, Eg l'énergie de la bande interdite et n représente la nature de la transition. Pour les matériaux à

bande interdite directe, n = 2, tandis que pour les matériaux à bande interdite indirecte, n = 1/2. La relation de Davis et Mott peut être exprimée comme suit :

$$(2.303*A*1240/)^n = K(1240/\lambda\text{-}Eg) \qquad \text{(IV.3)}$$ **[20],**

Où A et λ sont respectivement l'absorbance et la longueur d'onde obtenue à partir des spectres d'absorption des nanoparticules. Un tracé de cette relation donne une courbe d'absorption dont la tangente donne la bande d'énergie interdite des nanoparticules **[20].**

La chalcopyrite $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ est un semi-conducteur à bande interdite directe, donc pour déterminer leur bande interdite, nous extrapolons à zéro la partie linéaire de la courbe représentant la fonction $(\alpha h\nu)^2$. La **figure IV.13 (a)** montre le résultat de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de hν. Sur la base de ces résultats, l'énergie de la bande interdite peut être estimée avec une erreur de 0,05 eV.

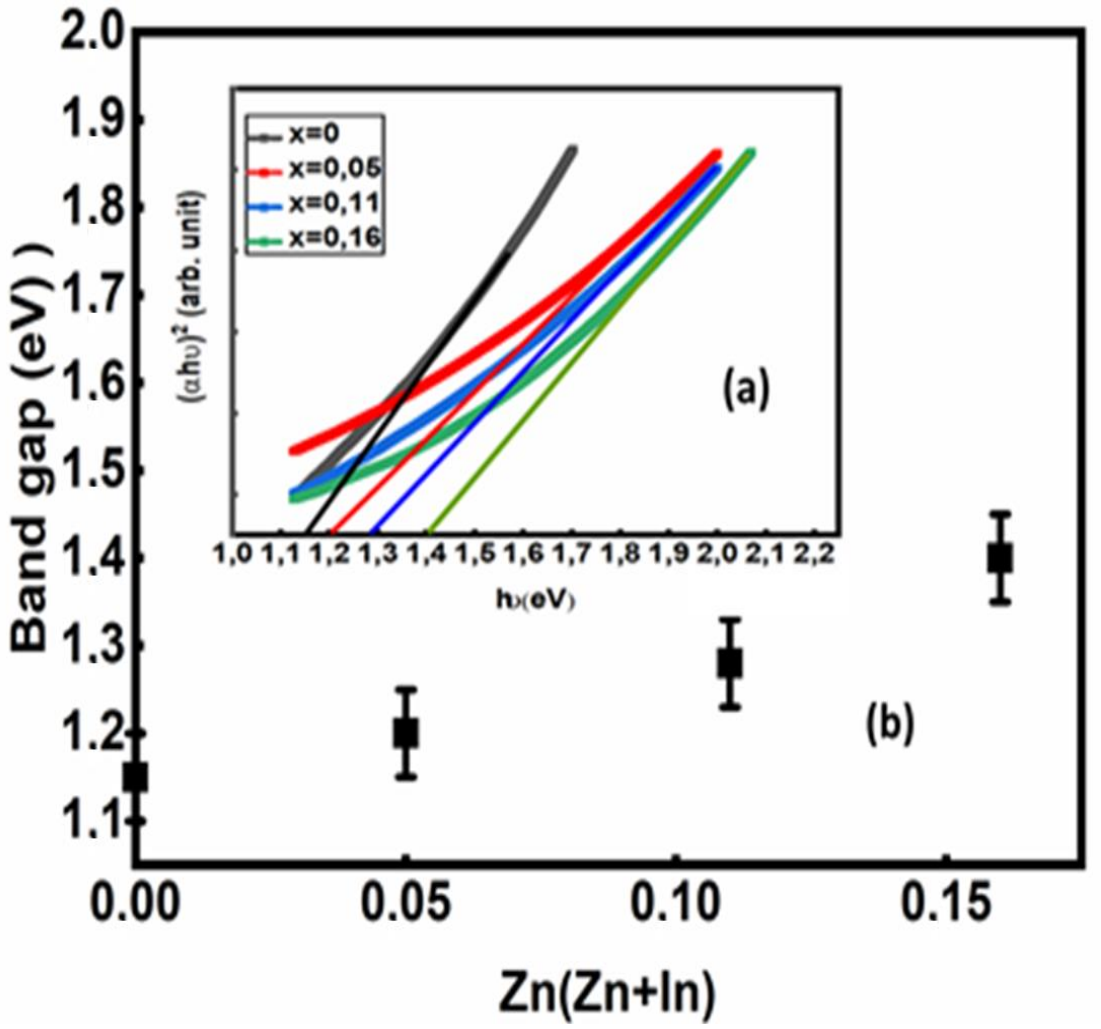


Figure IV.13 Fonction de Tauc et variation d'énergie de bande interdite en fonction du rapport atomique Zn/(In+Zn) des poudres $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$.

La **figure IV.13 (b)** représente la variation des valeurs de la bande interdite en fonction du rapport atomique Zn/(In+Zn). De ces résultats, nous déduisons que l'augmentation du rapport atomique Zn/(In + Zn) est suivie par l'augmentation de la bande interdite et ceci peut être dû au déplacement de la bande de conduction de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ vers des niveaux d'énergie plus élevés et de la bande de valence vers des niveaux d'énergie plus faibles. Par conséquent, la bande interdite de ces composés augmente **[11].** Tous ces résultats montrent que le rôle du zinc est identique à celui de l'aluminium dans les poudres de Cu (In, Al) Se_2 **[21, 22]** ainsi que du gallium dans les poudres de Cu (In, Ga) Se_2 **[10, 11, 23, 24, 25].** Dans le dernier cas, le Zn est moins cher que le Ga avec la facilité d'acquisition car il est un composant naturel de la croûte terrestre et fait partie intégrante de notre environnement. Il est présent dans les roches, l'air, l'eau, le sol et la biosphère, alors que le Ga est un élément chimique rare. Dans la nature, le gallium n'est présent que dans une faible mesure et principalement sous forme de mélange dans les minerais d'aluminium, de zinc ou de germanium ; les minéraux de gallium sont très rares.

Tous ces résultats sont encourageants pour faire une solution avec ces poudres et les déposer sur des substrats afin de synthétiser des films minces absorbants.

IV.4 Résultats et discussions des films minces de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$:

VI.4.1 Propriétés structurales des films minces de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$:

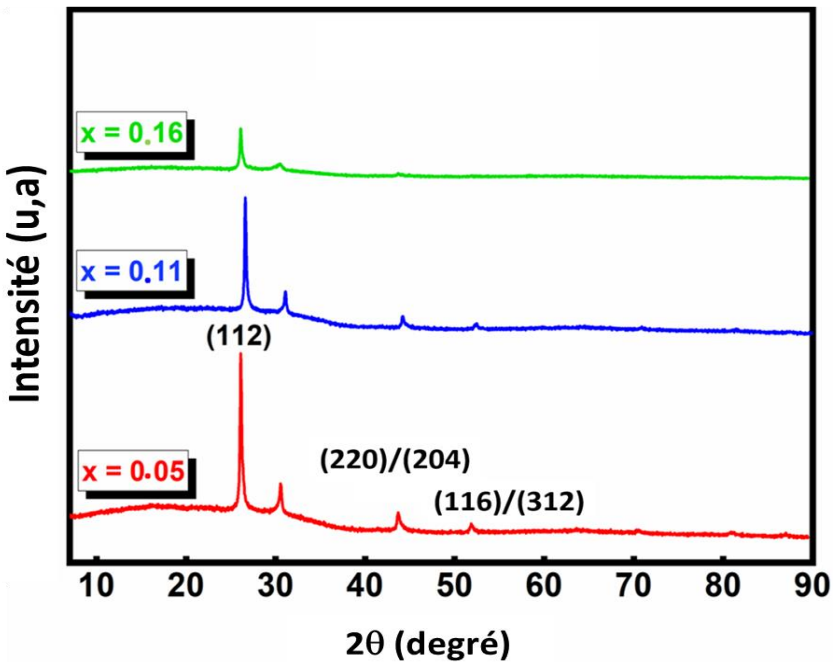


Figure IV.14 Diagramme de diffraction de rayon X des couches minces $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$.

Les diagrammes DRX des films $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ présentés dans la **figure IV.14** montrent que tous les films sont cristallisés dans la structure chalcopyrite en raison de la présence de pics relatifs aux plans (112), (220/204) et (116/123) qui est la variante allotropique nécessaire pour obtenir une couche absorbante. Il est également clair que ces pics sont diminués avec l'augmentation de la fraction molaire de Zn dans les films.

VI.4.2 Morphologies des films minces de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$:

La **figure IV.15** représente la topographie de surface des films $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ synthétisés dans un environnement sans oxygène. Ces images AFM montrent que tous les films sont rugueux et composés d'agglomérats d'un diamètre d'environ 0.7µm, ce qui est néfaste pour léfficacité des dispositifs optoélectroniques et suceptible de provoquer des courts-circuit. Cette situation peut être améliorée par un traitement de sélénisation **[26]** afin d'obtenir une couche absorbante lisse et homogène avec des grains bien définis.

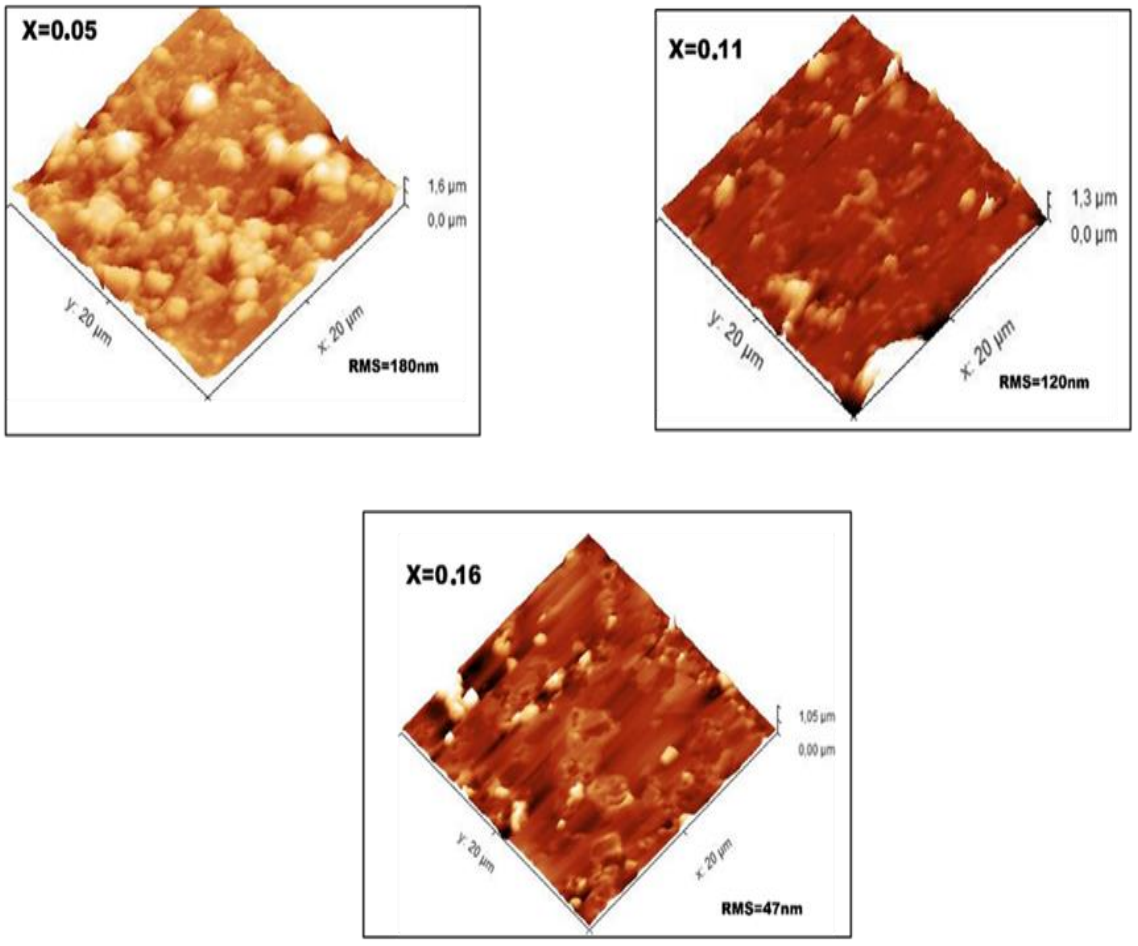


Figure IV.15 Images d'AFM des films minces $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ obtenue par spin coating.

En outre, ces analyses ont également montré que la rugosité des films $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ avec différents pourcentages de zinc diminue de 180 à 47 nm lorsque la fraction molaire x du zinc dans les films $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ augmente de 0,05 à 0,16.

VI.4.3 Propriétés optiques des films minces de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$:

Afin de déterminer la largeur de la bande interdite des films, la spectroscopie de photoluminescence a été utilisée. Cette technique ne nécessite pas de connaitre l'épaisseur des films. Les spectres de PL des films $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ (**figure IV.16**) avec la longueur d'onde d'excitation de 430 nm pour tous les films montrent que les pics d'émission maximum se déplacent légèrement vers la région des longueurs d'onde plus courtes (positions d'énergie plus élevées) avec l'augmentation du pourcentage de Zn dans les films $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$. Cet effet est probablement dû à l'augmentation de l'énergie de la bande interdite avec l'augmentation de la fraction molaire de Zn **[9]** dans les films minces de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$. On peut également remarquer que l'intensité des spectres PL augmente avec l'augmentation de la fraction molaire de zinc dans les films. Cela peut être dû au désordre statistique entre l'indium et le zinc, ce qui est cohérent avec les résultats rapportés dans la littérature sur les couches minces de $Cu(In,Ga)Se_2$ **[27]**.

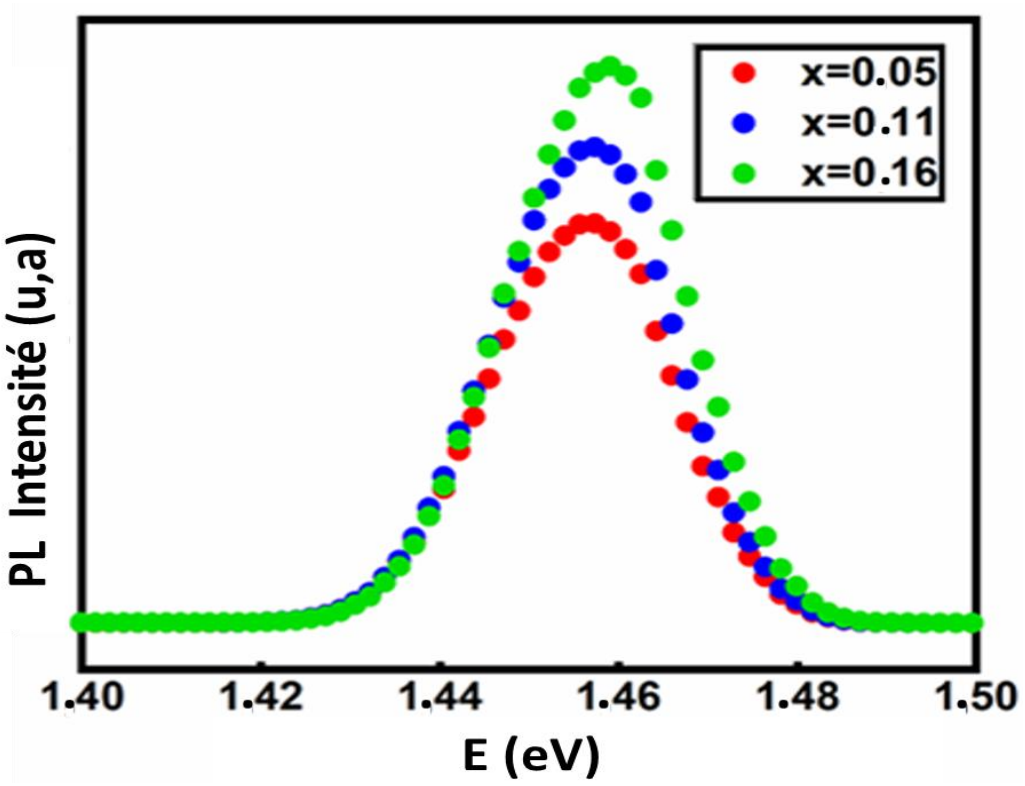


Figure IV.16 Spectres de photoluminescence des couches minces $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$, déposés sur verre.

IV.5 Conclusion :

Au cours de ce chapitre, nous avons montré que les propriétés structurelles et optiques des nanopoudres et films de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ sont fortement influencés par le rapport atomique Zn/In dans la structure chalcopyrite de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$.

Les diffractogramms DRX ont montré que la phase chalcopyrite est bien formée lorsque le pourcentage atomique de zinc est plus faible dans $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$.

Grâce aux analyses MEB et TEM, on a également observé que les poudres $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ sont composées de nanoparticules agglomérées de forme sphérique, ressemblant à des structures de type rose de désert à plus fort grossissement la taille des particules diminue légèrement avec l'augmentation du pourcentage atomique de Zn dans les poudres $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$.

L'analyse élémentaire des nanopoudres $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ par XPS a montré que les poudres $CuInZnSe_2$ synthétisées ne sont pas oxydées et qu'elles sont bien formées.

Les mesures optiques ont indiqué que les composés $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ à une bande interdite directe qui augmente avec l'incorporation du Zinc dans $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$.

IV.6 Références :

[1] Gremenok, V.F., Zaretskaya, E.P., Siarheyeva, V.M., Bente, K., Schmitz, W., Zalesski, V.B., Möller, H.J., 2005. Investigation of CuInZnSe2 thin films for solar cell applications. Thin Solid Films 487, 193–198. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.01.063

[2] Stroyuk, O., Raevskaya, A., Gaponik, N., 2018. Solar light harvesting with multinary metal chalcogenide nanocrystals. Chem. Soc. Rev. 47, 5354–5422. https://doi.org/10.1039/C8CS00029H

[3] Kondrotas, R., Colina, M., Guc, M., Neuschitzer, M., Giraldo, S., Alcobé, X., Oliva, F., Sánchez, Y., Pistor, P., Izquierdo-Roca, V., Pérez-Rodriguez, A., Saucedo, E., 2017. Towards In-reduced photovoltaic absorbers: Evaluation of zinc-blende CuInSe2-ZnSe solid solution. Solar Energy Materials and Solar Cells 160, 26–33.https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.10.023

[4] Ben Marai, A., Ben Belgacem, J., Ben Ayadi, Z., Djessas, K., Alaya, S., 2016. Structural and optical properties of CuIn 1-x Ga x Se 2 nanoparticles synthesized by solvothermal route. Journal of Alloys and Compounds 658, 961–966. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.287

[5] Takei, K., Maeda, T., Gao, F., Yamazoe, S., Wada, T., 2014. Crystallographic and optical properties of $CuInSe_2$–ZnSe system. Jpn. J. Appl. Phys. 53, 05FW07. https://doi.org/10.7567/JJAP.53.05FW07

[6] Wibowo, R.A., Kim, K.H., 2009. Band gap engineering of RF-sputtered CuInZnSe2 thin films for indium-reduced thin-film solar cell application. Solar Energy Materials and Solar Cells 93, 941–944. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.11.020

[7] Williamson, G.K., Smallman, R.E., 1956. III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum. Philosophical Magazine 1, 34–46. https://doi.org/10.1080/14786435608238074

[8] Ravi Dhas, C., Christy, A.J., Venkatesh, R., Kirubakaran, D.D., Sivakumar, R., Ravichandran, K., Raj, A.M.E., Sanjeeviraja, C., 2017. Effect of sputtering power on properties and photovoltaic performance of CIGS thin film solar cells. Materials Research Innovations 21, 286–293. https://doi.org/10.1080/14328917.2016.1214226

[10] Mandati, S., Dey, S.R., Joshi, S.V., Sarada, B.V., 2019. Two-dimensional CuIn1−xGaxSe2 nano-flakes by pulse electrodeposition for photovoltaic applications. Solar Energy 181, 396–404. https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.02.022

[11] Khanaki, A., Abdizadeh, H., Golobostanfard, M.R., 2013. Effects of process parameters on the synthesis and characterization of CuIn1−xGaxSe2 nanopowders produced by new modified solvothermal method. Materials Science in Semiconductor Processing 16, 1397–1404. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.06.005

[12] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, in: J. Chastain (Ed.), Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, PerkinElmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, 1992.

[13] Drici, A., Mekhnache, M., Bouraoui, A., Kachouane, A., Bernède, J.C., Amara, A., Guerioune, M., 2008. Cu(In1−xGax)Se2 co-evaporated thin films from simple tungsten baskets—Influence of the gallium source. Materials Chemistry and Physics 110, 76–82. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.12.029

[14] Kohiki, S., Nishitani, M., Nishikura, K., Negami, T., Terauchi, M., Hirao, T., 1992. Characterization of molecular beam deposited CuInSe2 thin films. Thin Solid Films 207, 265–269. https://doi.org/10.1016/0040-6090(92)90135-X

[15] Segmane, N.E.H., Abdelkader, D., Amara, A., Drici, A., Akkari, F.C., Khemiri, N., Bououdina, M., Kanzari, M., Bernède, J.C., 2018. Structural characterization and optical constants of CuIn3Se5 vacuum and air annealed thin films. Optical Materials 75, 686–694. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.11.034

[16] Souici, F.Z., Benhaoua, B., Saïdi, H., Boujmil, M.F., Rahal, A., Benhaoua, A., Aida, M.S., n.d. Influence Of Rapid Thermal Annealing In Argon Atmosphere On Properties Of Electrodeposited Cuinse2 Thin Films: Structural And Optical Stady 10.

[17] Han, Z., Zhang, D., Chen, Q., Hong, R., Tao, C., Huang, Y., Ni, Z., Zhuang, S., 2014. Synthesis of single phase chalcopyrite CuIn1−xGaxSe2 ($0 \leq x \leq 1$) nanoparticles by one-pot method. Materials Research Bulletin 51, 302–308. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.12.041

[18] Cheshme Khavar, A.H., Mahjoub, A.R., Taghavinia, N., 2017. Improved performance of low cost $CuInS_2$ superstrate-type solar cells using Zinc assisted spray pyrolysis processing. J. Phys. D: Appl. Phys. 50, 485103. https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa9253

[19] Dhatarwal, P., Sengwa, R.J., 2021. Poly(vinyl pyrrolidone) matrix and SiO2, Al2O3, SnO2, ZnO, and TiO2 nanofillers comprise biodegradable nanocomposites of controllable optical properties for optoelectronic applications. Optik 241, 167215. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167215

[20] Ekennia, A., Uduagwu, D., Olowu, O., Nwanji, O., Oje, O., Daniel, B., Mgbii, S., Emma-Uba, C., 2021. Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using leaf extracts of Alchornea laxiflora and its tyrosinase inhibition and catalytic studies. Micron 141, 102964. https://doi.org/10.1016/j.micron.2020.102964

[21] Exstrom, C.L., Olejníček, J., Darveau, S.A., Mirasano, A., Paprocki, D.S., Schliefert, M.L., Ingersoll, M.A., Slaymaker, L.E., Soukup, R.J., Ianno, N.J., Kamler, C.A., 2009. Solvothermal Preparation, Processing, and Characterization of Nanocrystalline $CuIn_{1-x}Al_xSe_2$ Materials. MRS Proc. 1165, 1165-M05-03. https://doi.org/10.1557/PROC-1165-M05-03

[22] Murali, B., Krupanidhi, S.B., 2013. Tailoring the Cu(In, Al)S2 nanostructures for photonic applications, in: 2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). Presented at the 2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), IEEE, Tampa, FL, USA, pp. 2017–2022. https://doi.org/10.1109/PVSC.2013.6744868

[23] Latha, M., Aruna Devi, R., Velumani, S., 2018. Hot injection synthesis of Cu(In, Ga)Se2 nanocrystals with tunable bandgap. Optical Materials 79, 450–456. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.04.016

[24] Han, Z., Zhang, D., Chen, Q., Hong, R., Tao, C., Huang, Y., Ni, Z., Zhuang, S., 2014. Synthesis of single phase chalcopyrite CuIn1−xGaxSe2 ($0 \leq x \leq 1$) nanoparticles by one-pot method. Materials Research Bulletin 51, 302–308. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.12.041

[25] Latha, M., Devi, R.A., Velumani, S., Oza, G., Reyes-Figueroa, P., Rohini, M., Becerril-Juarez, I.G., Yi, J., 2015. Synthesis of CuIn1-xGaxSe2 Nanoparticles by Thermal Decomposition Method with Tunable Ga Content. j nanosci nanotechnol 15, 8388–8394. https://doi.org/10.1166/jnn.2015.11473

[26] Eberspacher, C., Pauls, K., Serra, J., 2001. Improvements in Non-vacuum Deposition of Particulate Materials. MRS Proc. 668, H2.5. https://doi.org/10.1557/PROC-668-H2.5

[27] Rega, N., Siebentritt, S., Albert, J., Nishiwaki, S., Zajogin, A., Lux-Steiner, M.Ch., Kniese, R., Romero, M.J., 2005. Excitonic luminescence of Cu(In,Ga)Se2. Thin Solid Films 480–481, 286–290. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.079

Chapitre V :

Synthèses et caractérisations des nanoparticules et des films minces de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$

V.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé une autre chalcopyrite $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ (CIFeSe) par la méthode solvothermal afin d'adapter les paramètres du réseau et l'énergie de gap direct des poudres de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ **[1].** Ces poudres ont ensuite été déposées en couches minces sur des substrats en verre par la technique du spin coating. La structure cristalline des composés étudiés et leurs propriétés optiques ont été caractérisées par DRX, EDX, SEM, TEM, AFM, IR et UV-visible afin d'expliquer comment l'addition de Fe influence la microstructure et la composition des poudres absorbantes et celles des couches minces de $CuInSe_2$. La présente étude contribue à améliorer la connaissance de ces nouveaux matériaux **[2]**.

V.2 Protocole des synthèses des nanoparticules de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$:

V.2.1 Les produits chimiques utilisés.

CuCl (99,999%, Sigma-Aldrich) ; $InCl_3$ (99,999%, Sigma-Aldrich) ; $FeCl_3$ (99,999%, Sigma-Aldrich) ; Se (poudre 99,5%, Sigma-Aldrich) ont été utilisés sous forme de poudres comme précurseurs. L'éthylène diamine (98%, BIOCHEM Chemopharma) a été utilisé comme solvant.



Figure V.1 Les Formes massifs des éléments de synthèse.

V.2.2 Méthode de synthèse :

Nous avons employé le même procédé indiqué dans le paragraphe **IV.2.3** en changeant $ZnCl_3$ par (0,025 à 0,101 g) de $FeCl_3$ (FigureV.2). Le mécanisme pour la croissance dans cette réaction solvothermique des nanoparticules de CuInFeSe peut être résumé par l'équation suivante :

Ethylenediamine

$$CuCl + xInCl_3 + (1\text{-}x)FeCl_3 + 2Se \Rightarrow Cu(In_xFe_{1-x})Se_2 \text{ nanocrystals} + \text{byproducts}$$

180 C°

Les nanopoudres obtenues ont été ajoutées à un gel réalisé par un mélange d'éthanol, d'α-terpinéol et d'éthylcellulose puis agiter magnétiquement pendant 30 min et en ultrason pendant 30 min afin d'obtenir une solution homogène. Cette dernière a été déposée en couche mince en utilisant la technique de spin coating comme indiqué dans le paragraphe **IV.2.3**.

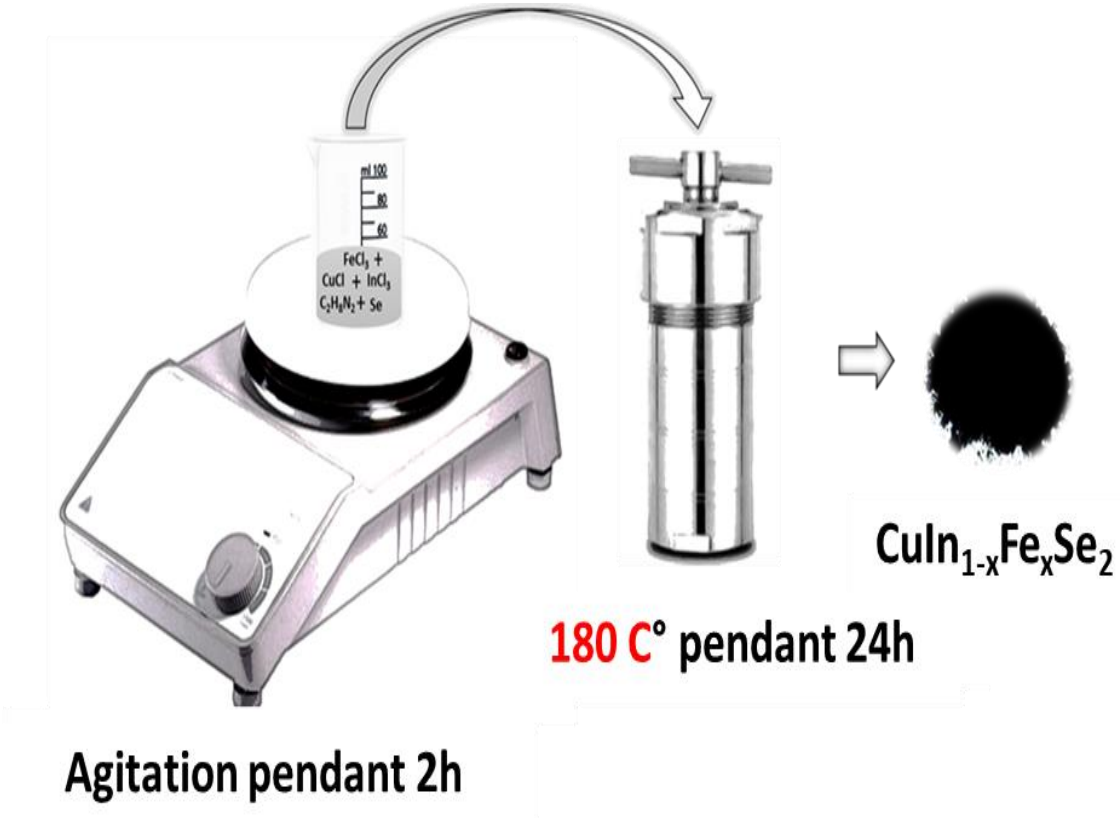


Figure V.2 Synthèse Solvothermal des poudres $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$.

V.3 Résultats et discussions des nanopoudres de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$:

V.3.1 Propriétés structurales des nanopoudres de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$:

Les diagrammes DRX obtenus (**figure V.3**) montrent que toutes les poudres sont cristallines avec une structure tétragonale de chalcopyrite confirmée par la présence de pics (101), (112), (204/220), (116/312), (400), (332), (228). L'identification des pics observés a été faite par comparaison avec la carte du Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS 01-087-2265) qui confirme une structure chalcopyrite.

Les chalcopyrites telles que, $CuFeSe_2$ et $CuInSe_2$, ont des pics de diffraction dans des plans très proches tels que (204) et (220) et similaires aux pics (116) et (312) comme le montre la **figure V.5**. Il est évident à partir des diffractogrammes DRX que l'intensité des pics diminue avec l'augmentation de la fraction molaire de Fe dans les nanopoudres $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$, ce qui s'explique par le fait que l'augmentation de la teneur en fer introduit un certain désordre dans les poudres **[3]**. De plus, nous avons remarqué que les pics de diffraction sont légèrement décalés vers des angles de diffraction plus petits (**figure V.4**) en raison de l'augmentation des paramètres du réseau comme indiqué dans le **tableau V.1**.

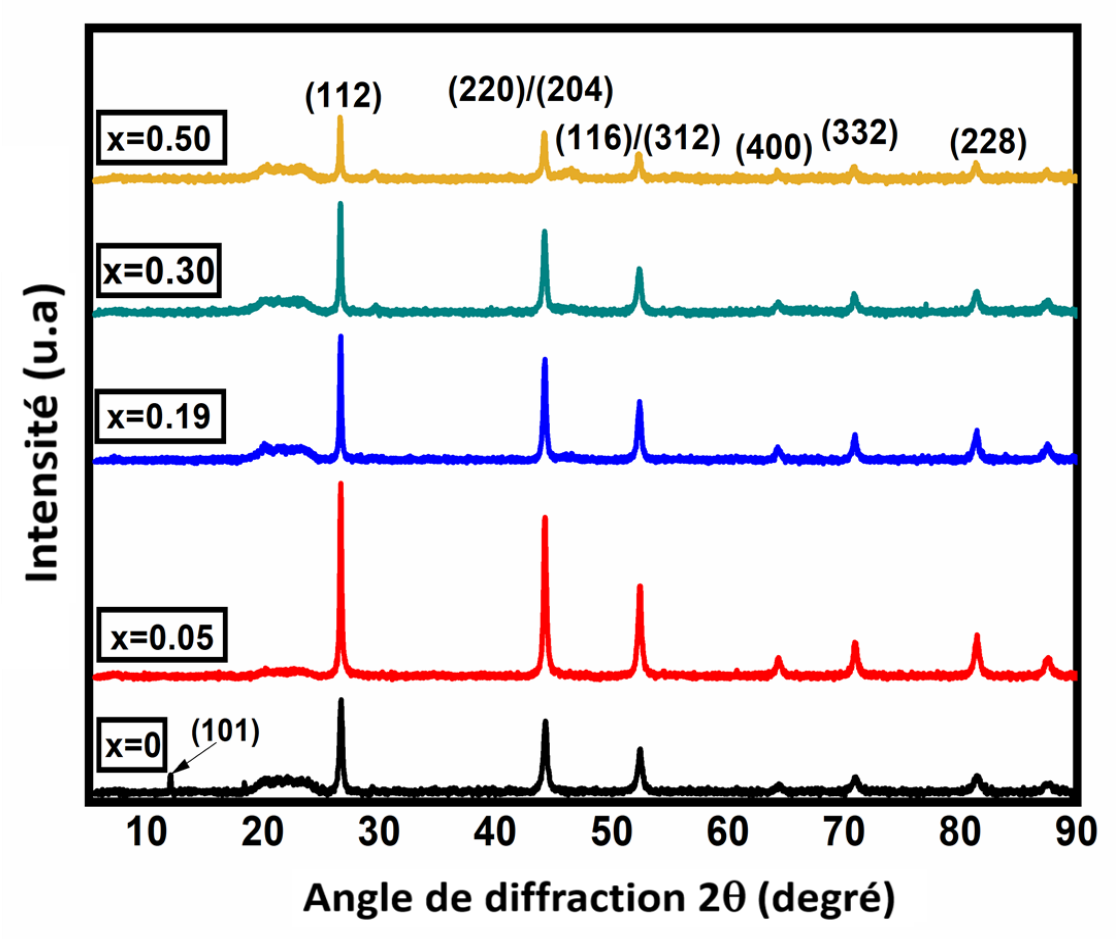


Figure V.3 Diffractogrammes DRX des poudres $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$.

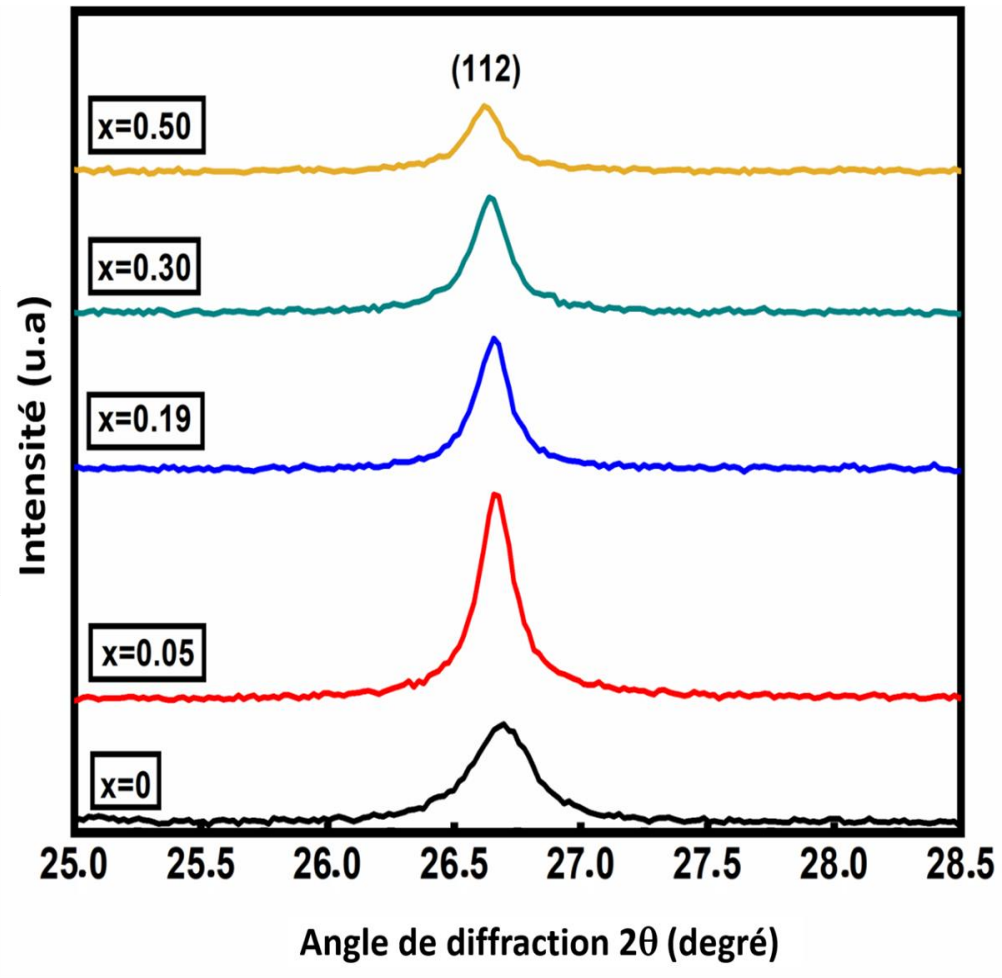


Figure V.4 Décalage des raies (112) en fonction de x du composé $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$.

Les paramètres de réseau a et c des nanopoudres $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ ont été calculés à l'aide de la loi de Bragg.

Tableau V.1 Composition chimique et paramètres structurels de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$.

Echantillon	Fe/(In+Fe)	FWHM	2θ	D (nm)	a (Å)	c (Å)
x=0	0	0.3226	26.68	25 ± 3	5.7846	11.5559
x=0.05	0.05	0.2175	26.66	38 ± 3	5.7871	11.5714
x=0.19	0.19	0.2015	26.65	41 ± 3	5.7909	11.5690
x=0.30	0.30	0.2156	26.63	38 ± 3	5.7921	11.5898
x=0.50	0.50	0.2045	26.61	40 ± 3	5.7958	11.6007

D'après la **figure V.5**, les paramètres du réseau cristallin ont montré un comportement croissant avec l'augmentation de la teneur de Fe dans les nanopoudres $CuInSe_2$, ce qui indique que les ions Fe sont incorporés de manière aléatoire dans le réseau $CuInSe_2$. Ainsi, nous pouvons confirmer que les ions Fe occupent des sites interstitiels, plutôt qu'une substitution dans la poudre $CuInSe_2$.

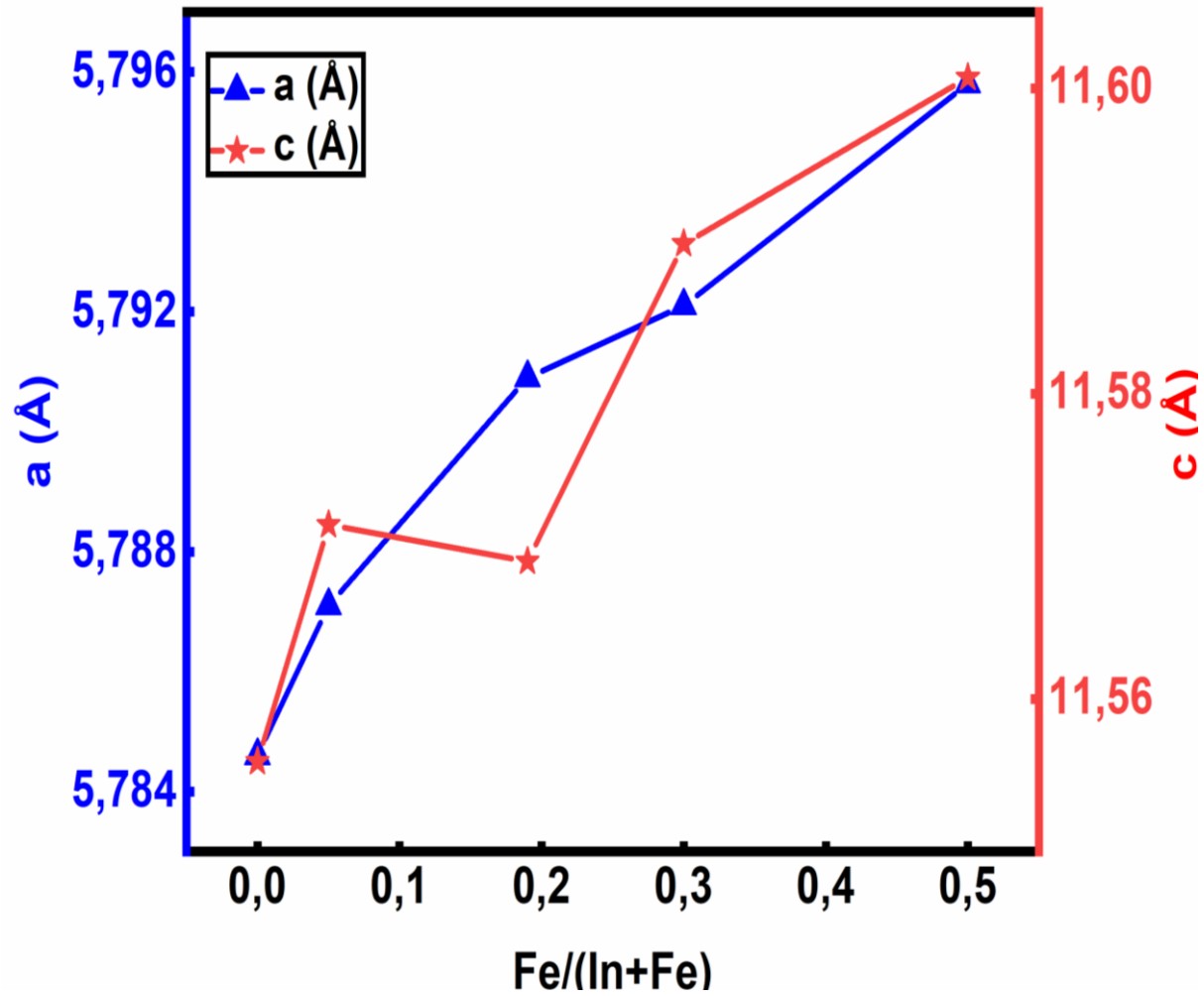


Figure V. 5 La dépendance des constantes de réseau a et c par rapport à la teneur nominale de Fe

La taille moyenne des cristallites des poudres $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ avec différentes valeurs de x a été déterminée en utilisant la formule de Scherrer. La **figure V.6** représente la variation de la taille des grains des nanopoudres $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ en fonction du rapport atomique x = Fe/(In + Fe). La valeur maximale est obtenue pour x = 0.19. En dessous de cette valeur, la taille des grains augmente légèrement avec l'augmentation de la quantité de fer incorporée dans les nanopoudres, indiquant une bonne diffusion de Fe. Ces résultats sont également similaires à ceux des études de la littérature pour le composé $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ **[4, 5]**. Au-delà de cette valeur,

nous avons constaté une diminution de la taille cristalline ce qui montrent que plus de défauts sont créés dans la structures ce qui sera détaillé dans ce qui suit.

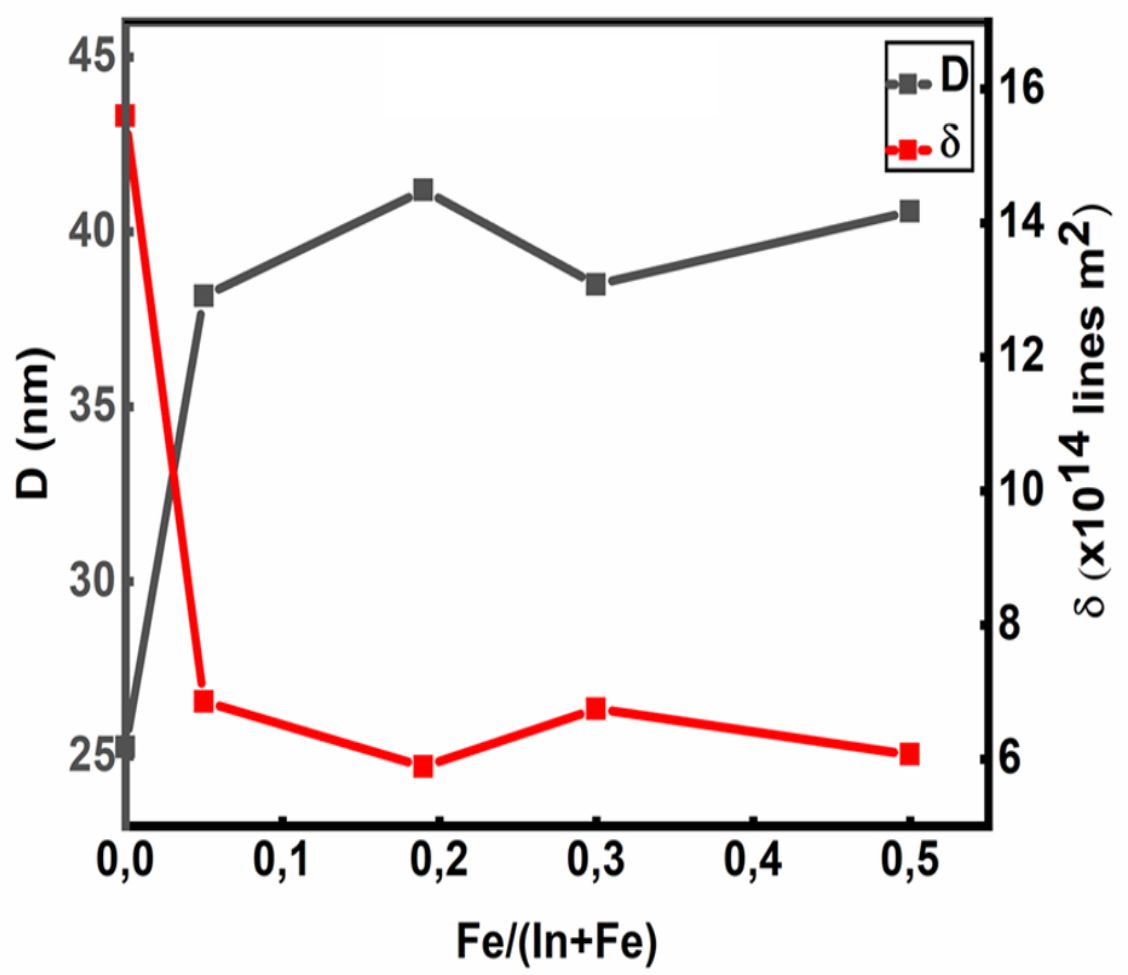


Figure V.6 Variation de la densité des dislocations (δ) et de la taille des grains (D) de poudres $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ en fonction du rapport atomique Fe/(In+Fe)).

La densité de dislocation (δ) peut également être considérée comme une mesure de la cristallinité ou de la quantité de défauts dans le composé. δ est défini comme la longueur des lignes de dislocation par unité de surface de cellule unitaire du cristal. δ a été calculé en utilisant la formule de Williamson et Smallman **[6]** :

$$\delta = n/D^2 \qquad (V.1)$$

avec n = 1.

Comme le montre la **figure V.6**, la densité de dislocation diminue d'abord avec de petites valeurs de Fe/(In +Fe) jusqu'à atteindre un rapport atomique égal à 0.19, puis δ augmente avec des valeurs plus élevées du rapport atomique Fe/(In + Fe) ce qui confirme que plus de

défauts sont créés avec la pénétration de Fe dans les poudres $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$. La figure V.6 montre que la meilleure structure cristalline est atteinte pour un rapport atomique Fe/(In +Fe) = 0.19.

V.3.2 Morphologie et analyse de la composition des nanopoudres de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$:

Nous avons mesuré dix zones par échantillon et nous avons donné la valeur moyenne dans le tableau 2. Les résultats EDX présentés dans le **tableau V.2** révèlent la présence de Cu, In, Fe et Se avec le rapport atomique approprié de Fe/(In+Fe)). Selon le **tableau V.2**, un léger excès de sélénium a été trouvé dans la composition résultante. Le sélénium est généralement ajouté en excès lors du processus $CuInSe_2$; c'est essentiellement la teneur en cuivre qui détermine le type de porteurs de charge. Une diminution de la teneur en cuivre a été observée. Cela indique que le $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ synthétisé est un matériau de type p **[7].** Il a été noté que le pourcentage atomique d'indium diminuait avec l'augmentation de la concentration de fer dans les nanopoudres $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$. La réduction apparente de l'indium dans les poudres $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ est due à une substitution de l'indium par le Fe_x sur les sites d'indium et dans les sites interstitiels d'introduction du fer dans la structure de la chalcopyrite **[8].** On a également remarqué une légère variation entre la composition des particules individuelles mesurée par EDX et le rapport du précurseur pris à la composition du précurseur de départ.

Tableau V.2 Composition des poudres de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ en fonction de la composition de la solution précurseur.

x	Composition du précurseur				Mesuré par EDX			
Fe/(In+Fe)	at.% Cu	at.% In	at.% Fe	at.% Se	at.% Cu	at.% In	at.% Fe	at.% Se
0	25	25	-	50	25 ± 1	23 ± 1	-	52 ± 1
0.05	25	22.5	2.5	50	24 ± 1	22 ± 1	1 ± 1	53 ± 1
0.19	25	20	5	50	24 ± 1	17 ± 1	4 ± 1	55 ± 1
0.30	25	17.5	7.5	50	22 ± 1	15 ± 1	6 ± 1	56 ± 1
0.50	25	15	10	50	23 ± 1	11 ± 1	11 ± 1	55 ± 1

Les images MEB de la **figure V.7** montrent que les poudres $CuIn1_{-x}Fe_xSe_2$ sont constituées de nanosphères en forme de boule et de nanoplaquettes interconnectées. Ces nano-objets ressemblent à des structures en forme de rose déserte **[9, 10]**, comme le montre la **figure V.8**. L'épaisseur des nanoplaquettes est de 50 ± 5 nm et le diamètre des nanobilles varie de 335 à 860 nm, ce qui est supérieur à la taille moyenne des cristallites déterminée par DRX. Ceci peut être expliqué par le fait que chaque particule observée par MEB est formée de plusieurs grains cristallisés.

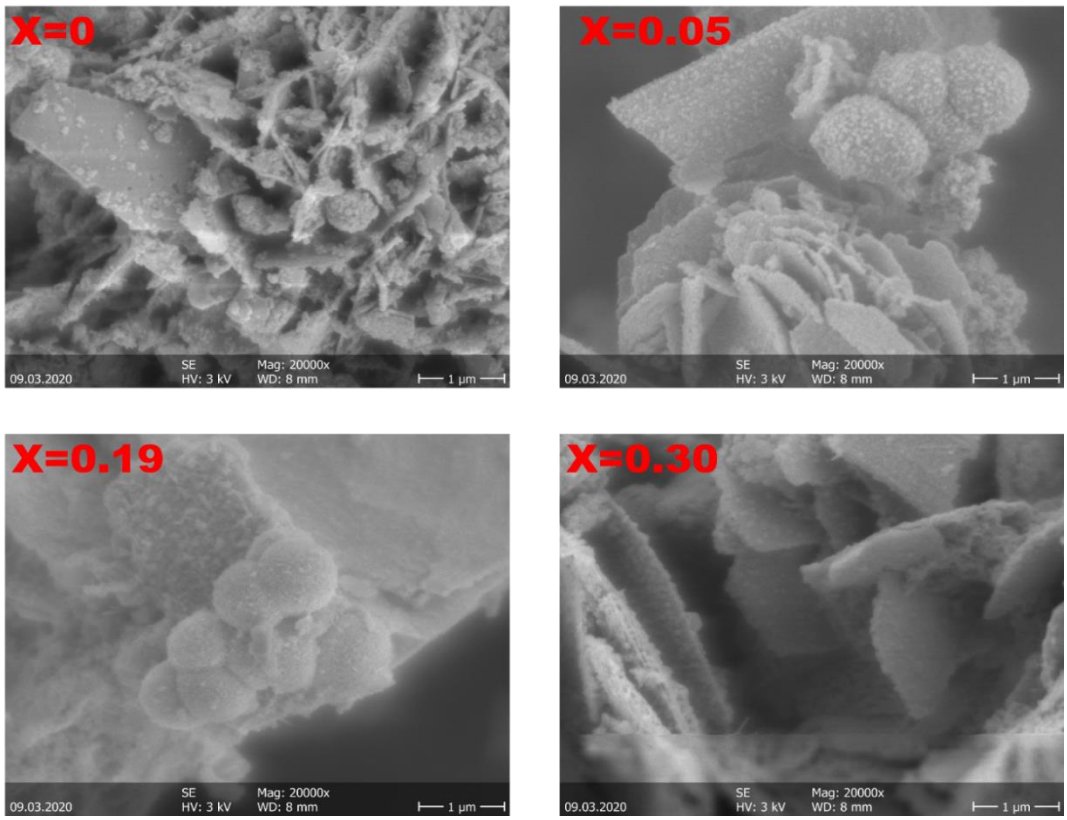


Figure V.7 Images de MEB à fort grossissement des poudres $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$.

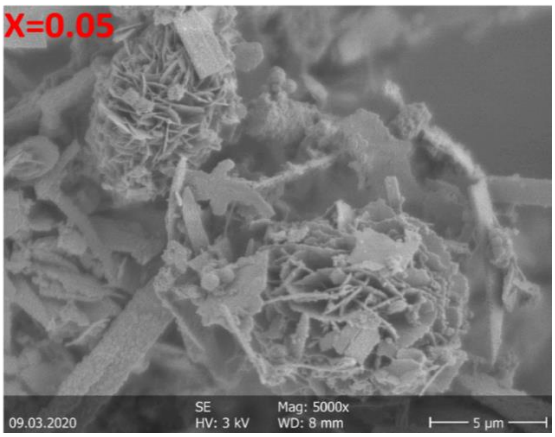


Figure V.8 Images de MEB de la poudre $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$.

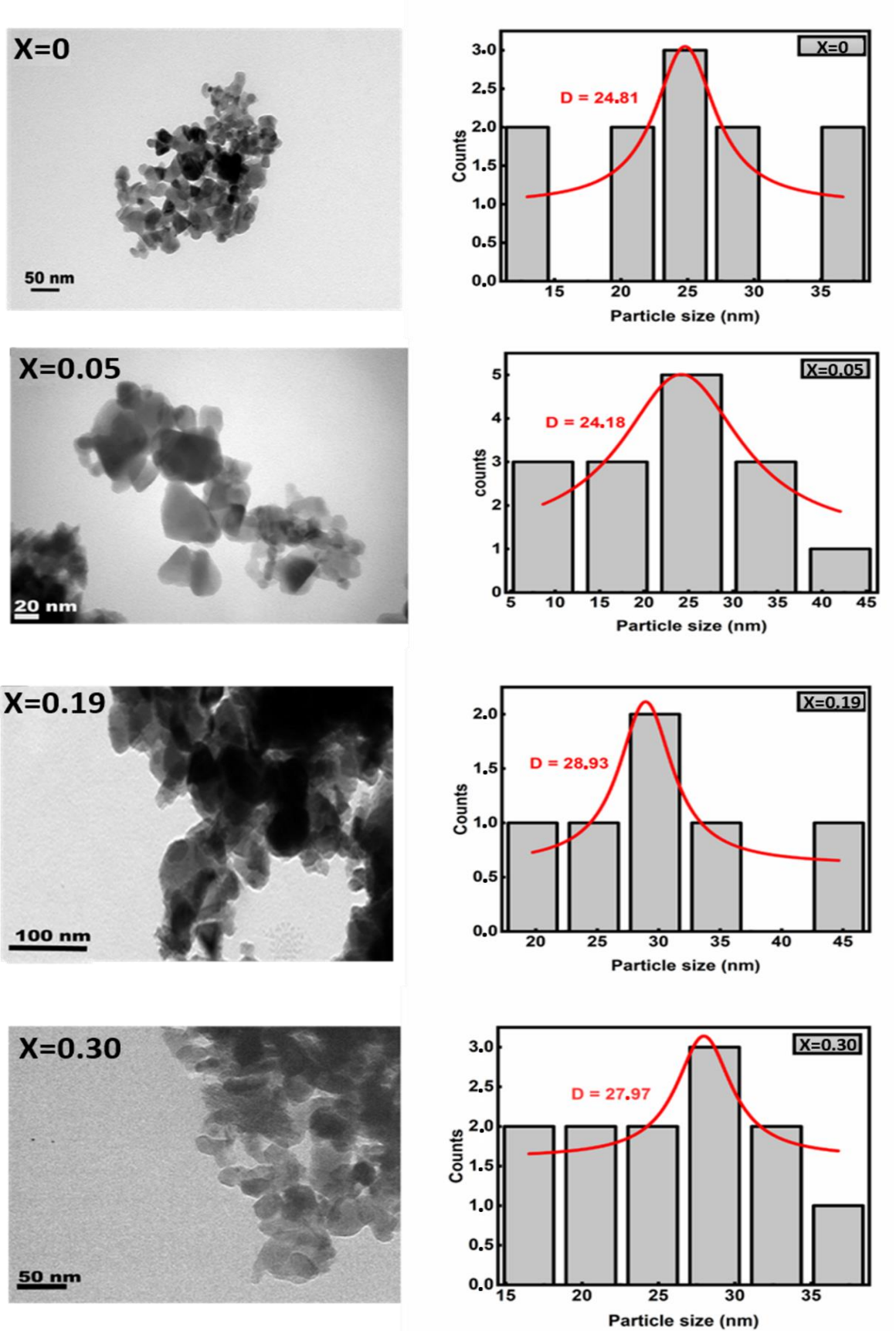


Figure V.9 Images TEM et distribution granulométrique des nanopoudres $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$.

Les images TEM de la **figure V.9** montrent que les nanopoudres synthétisées sont composées de nanoparticules agglomérées de forme triangulaire. La taille de ces particules a été déterminée par comptage statistique à l'aide du logiciel ImageJ. Ces nanoparticules étaient réparties selon une distribution lorentzienne (ligne continue sur la Figure 8). La taille moyenne de ces nanoparticules varie de 24 à 29 nm. Ces résultats montrent que la taille des particules augmente légèrement avec l'augmentation du pourcentage atomique de Fe puis nous trouvons une saturation de la taille des grains des nanopoudres $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$, ce qui est cohérent avec les résultats de l'analyse par DRX.

V.3.3 Propriétés optiques des nanopoudres de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$:

Les spectres infrarouges de la **figure V.10** sont obtenus après l'analyse des poudres de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ par spectroscopie infrarouge. Les pics majeurs caractéristiques à 443-1050 cm^{-1} et 1100-1640 cm^{-1}attribués aux vibrations métal-séléniure et $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ en présence et en absence de dopants Fe. Cela confirme la formation des composites $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$. Une autre caractéristique qui peut être obtenue à partir des données IR est que l'absorption des poudres CuInFeSe se déplace vers des longueurs d'onde plus courtes avec l'augmentation du rapport atomique Fe/(In+Fe) **[11]**. Ces résultats FT-IR ont confirmé que l'éthylènediamine peut se comporter comme un ligand complexe et former des complexes stables avec CuCl, $InCl_3$, $FeCl_3$ et le Se en poudre.

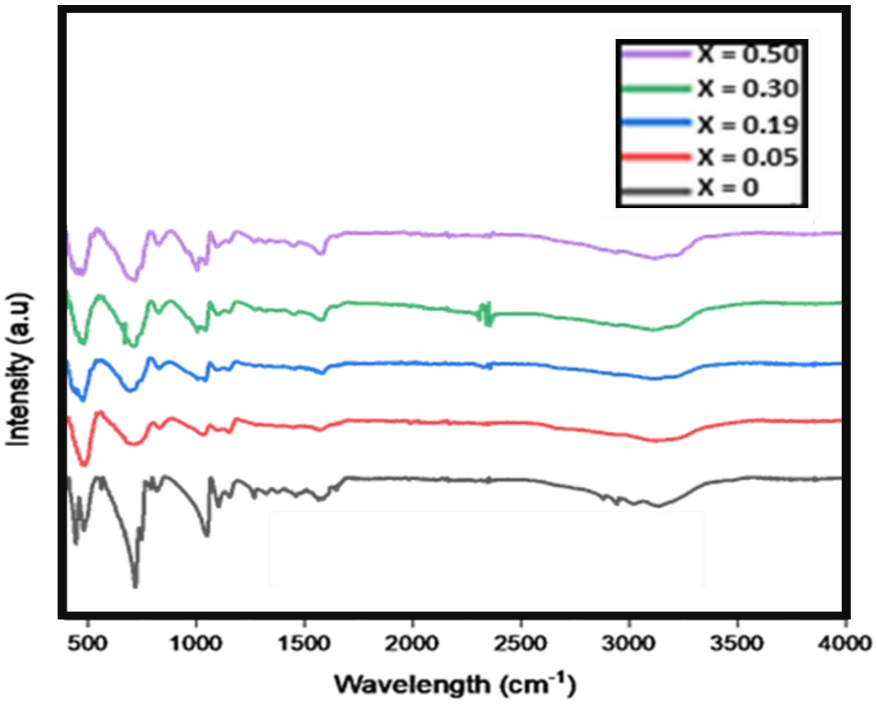


Figure V.10 Spectres FT-IR des poudres $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$.

Des mesures d'absorbance sur les poudres de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ par spectroscopie UV-vis dans la plage de longueur d'onde de 200 à 1100 nm à température ambiante ont été réalisées pour déterminer les paramètres optiques de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$. L'échantillon a été dispersé dans de l'éthanol absolu sous sonication intense de 20 min et l'éthanol a été utilisé comme référence.

Les spectres d'absorption optique des nanopoudres $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ illustrés dans la **figure V.11** montrent que tous les échantillons synthétisés présentent une absorption dans la région de la lumière visible, **[12]**. On peut voir qu'il y a une amélioration de l'absorption. L'absorption optimale étant obtenue à x=0.19 sur l'ensemble du domaine. On remarque une chute de l'absorption pour x=0.5. Cette chute est probablement due aux défauts créés par la pénétration du Fe dans $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ pour une concentration en Fe trop élevée.

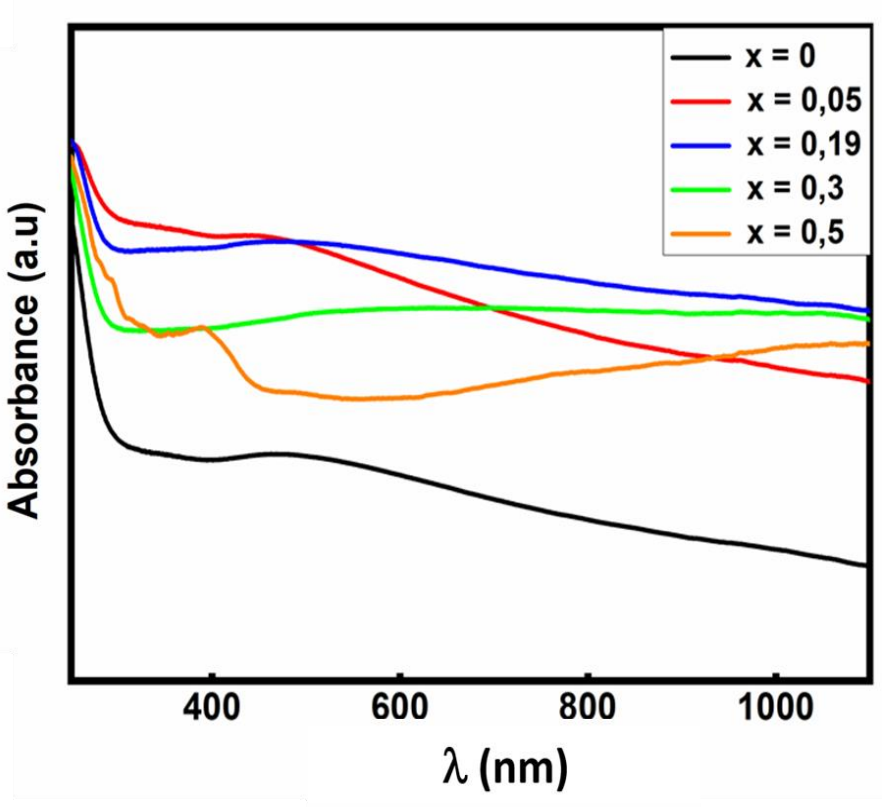


Figure V.11 Spectre d'absorption des nanopoudres $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les chalcopyrites ont des énergies de gap directes qui peuvent être estimées comme indiqué precedement par extrapolation à zéro la partie linéaire des courbes de Tauc (**figure V.12a**) pour différentes quantités de Fe_x dans les nanopoudres synthétisées de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$. La formule de Tauc est la suivante :

$$(\alpha h\nu)^2 = A\,(h\nu - Eg) \qquad (V.2)$$

La **figure V.12b** représente le changement des valeurs de la bande interdite optique en fonction du rapport atomique Fe/(In + Fe). Cette figure montre que l'augmentation du rapport atomique Fe/(In + Fe) est suivie d'une augmentation des valeurs de la bande interdite, ce qui peut être dû à l'effet de taille quantique induit par les cristaux nanométriques dans les semi-conducteurs **[13]**. Pendant ce temps, le rapport Fe/In varie en fonction des conditions de croissance. Cela conduit à la variation observée de la bande interdite. Tous ces résultats montrent que le rôle du fer est identique à celui du gallium dans les poudres de Cu (In, Ga) Se_2 **[9, 11].** Dans ce dernier cas, le Fe est moins cher que le Ga avec une facilité d'acquisition car il est un composant naturel de la croûte terrestre et fait partie intégrante de notre environnement.

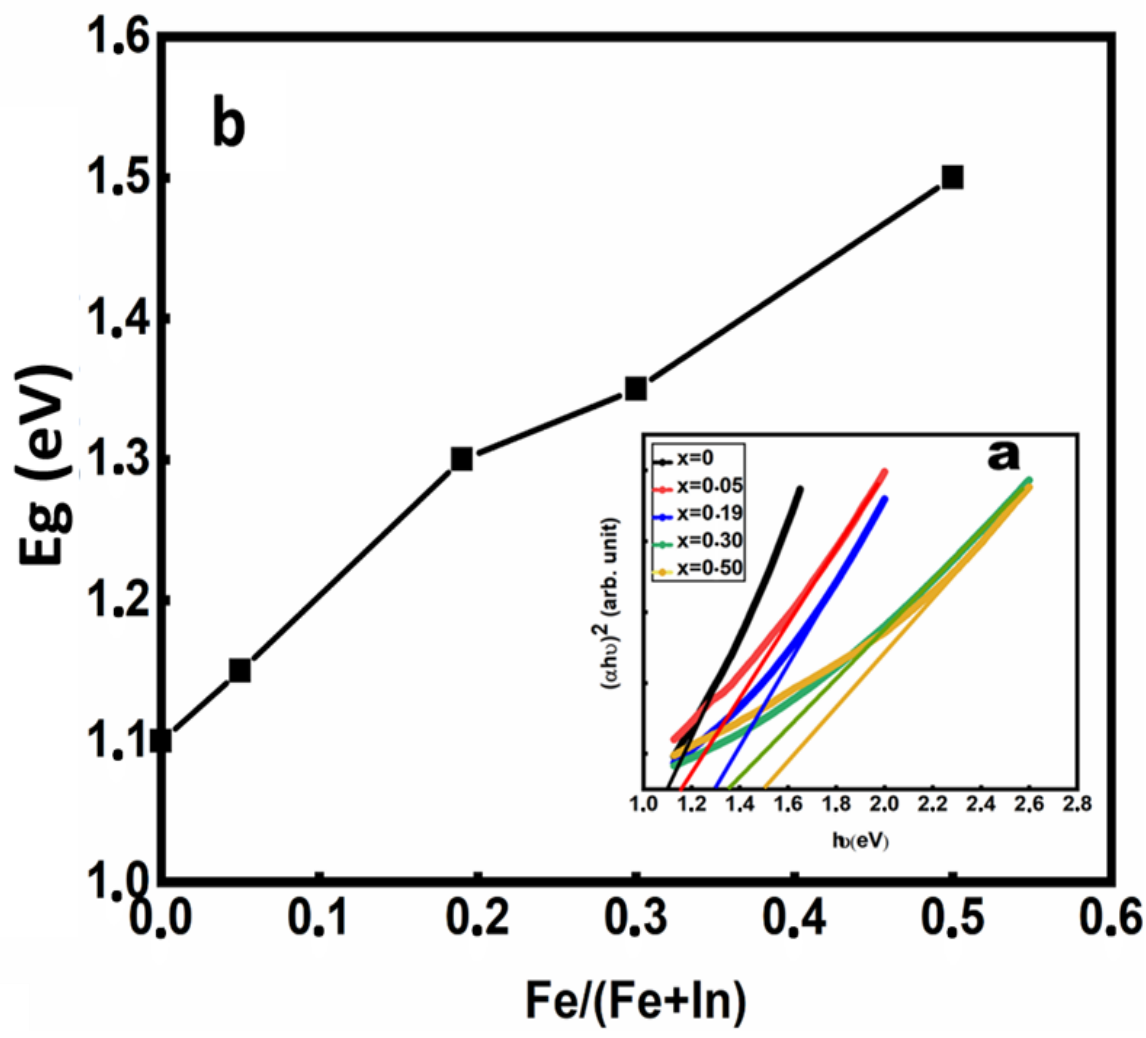


Figure V.12 Fonction de Tauc et variation d'énergie de bande interdite en fonction du rapport atomique Fe/(In+Fe) des poudres $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$.

V.4 Résultats et discussions des films minces de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$:

V.4.1 Propriétés structurales des films minces de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$

Des analyses de DRX sont réalisées pour étudier l'effet du Fe_x sur les propriétés structurelles des films $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ synthétisés dans un environnement sans oxygène. Les diagrammes DRX des films $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ présentés dans la **figure V.13** montrent que tous les films sont cristallisés dans la structure chalcopyrite en raison de la présence de pics relatifs aux plans (112), (220) et (123) qui est la variante allotropique nécessaire pour obtenir une couche absorbante. Il est également clair que ces pics sont diminués avec l'augmentation de la fraction molaire de Fe dans les films.

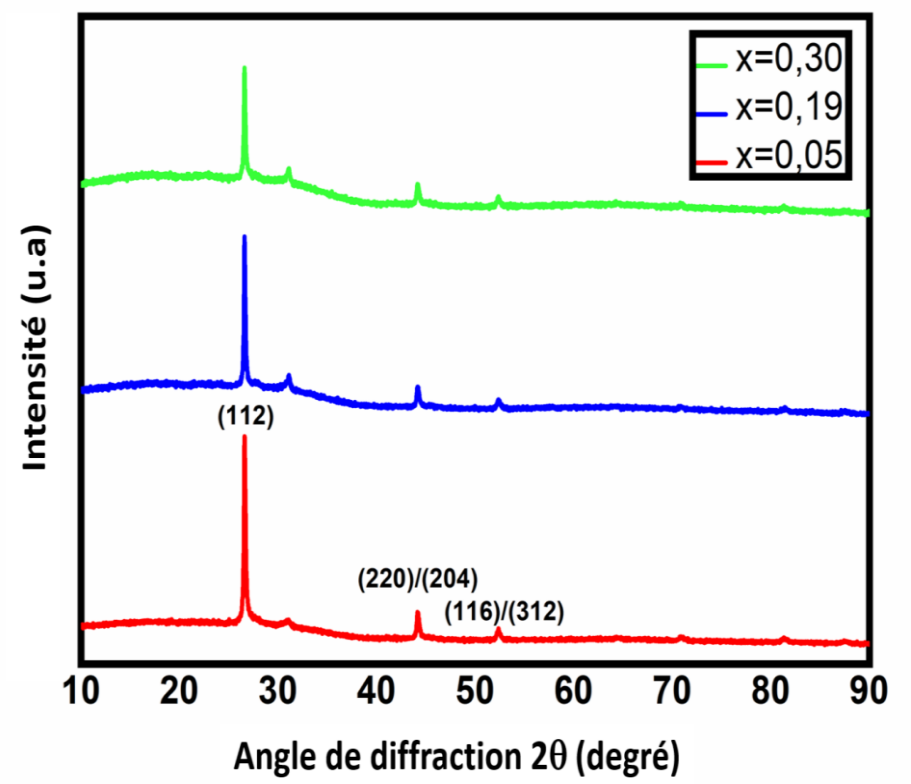


Figure V.13 Diagramme de diffraction de rayon X des couches minces $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$.

V.4.2 Morphologies des films minces de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$:

La figure V.13 représente la topographie de surface des films $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ synthétisés dans un environnement sans oxygène. Ces images AFM montrent que tous les films sont rugueux et composés d'agglomérats d'un diamètre d'environ 1µm, ce qui peut provoquer un court-circuit dans les dispositifs optoélectroniques. Cette situation peut être améliorée par un traitement de sélénisation **[14]** afin d'obtenir une couche absorbante lisse et homogène avec des

grains bien définis. En outre, ces analyses ont également montré que la rugosité des films $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ avec différents pourcentages de fer augmente de 100 à 130 nm lorsque la fraction molaire x du fer dans les films $CuIn1_{-x}Fe_xSe_2$ augmente de 0,05 à 0,30. Cela peut être dû au désordre causé par le fer.

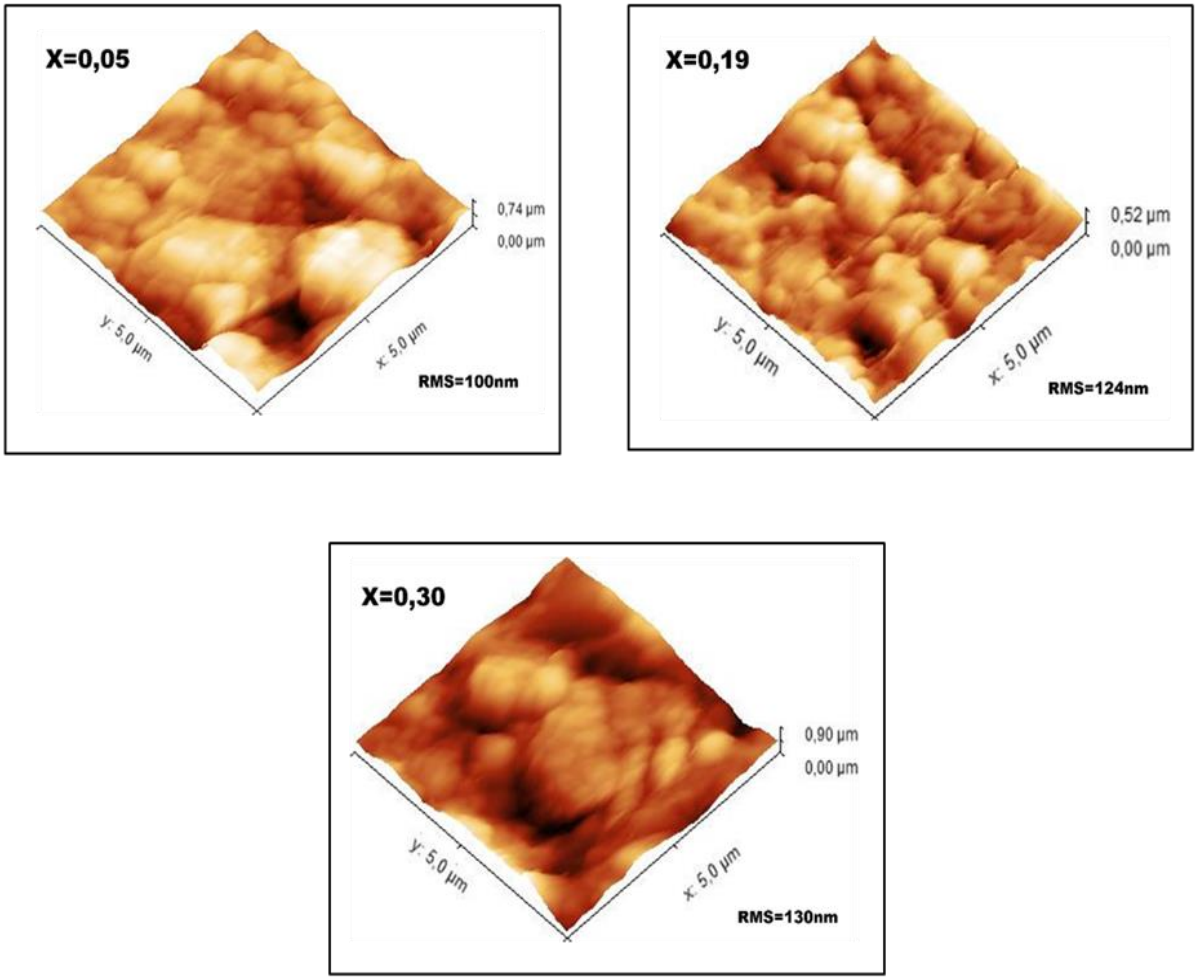


Figure V.14 Images d'AFM des films minces $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ obtenue par spin coating.

V.4.3 Propriétés optiques des films minces de $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$:

Les spectres PL des films $CuIn_{1-x}FexSe_2$ (figure V.14) avec la longueur d'onde d'excitation de 430 nm pour tous les films montrent que les pics d'émission maximum se déplacent légèrement vers la région des longueurs d'onde plus courtes (positions d'énergie plus élevées) avec l'augmentation du pourcentage de Fe dans les films $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$. Cet effet est probablement dû à l'augmentation de l'énergie de la bande interdite avec l'augmentation de la fraction molaire de Fe **[15]** dans les films minces de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$. On peut également remarquer que l'intensité

des spectres PL augmente avec l'augmentation de la fraction molaire de fer dans les films. Cela peut être dû au désordre statistique entre l'indium et le fer, ce qui est cohérent avec les résultats rapportés dans la littérature sur les couches minces de $Cu(In,Ga)Se_2$ **[16]**.

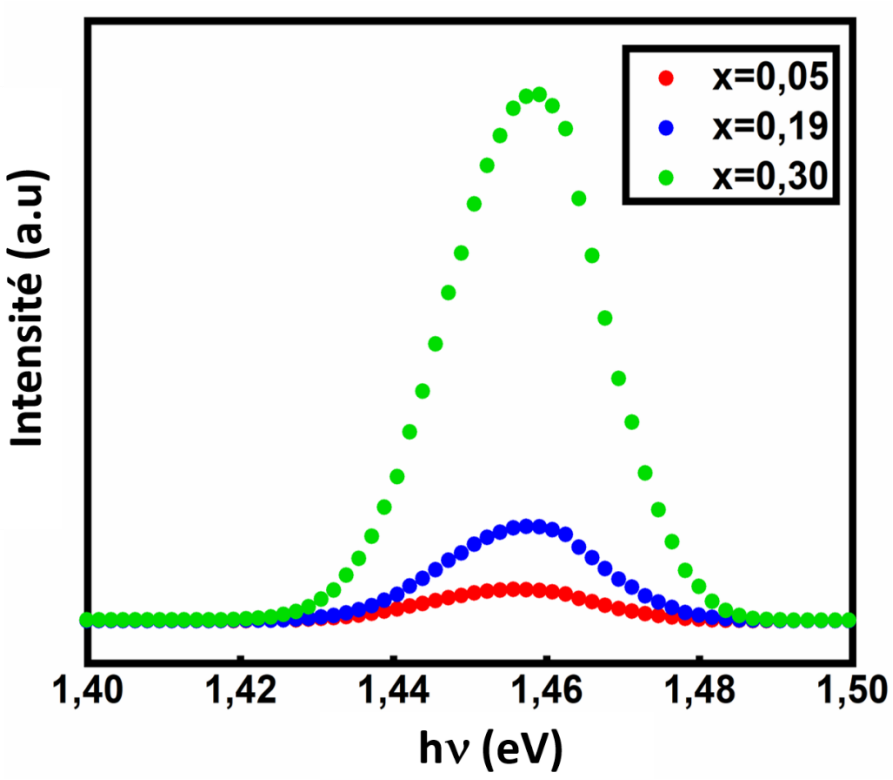


Figure V.15 Spectres de photoluminescence des couches minces $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$, déposés sur verre.

V.5 Conclusion :

Au cours de ce travail, nous avons montré que les propriétés structurelles et optiques des nanopoudres et films de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ sont fortement influencés par le rapport atomique Fe/In dans la structure chalcopyrite de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$.

Les diagrammes DRX ont montré que la phase chalcopyrite est bien formée lorsque le pourcentage atomique de fer est plus faible dans $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$.

Grâce aux analyses MEB et TEM, on a également observé que les poudres $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ sont composées de nanoparticules agglomérées de forme triangulaire, ressemblant à des structures de type rose désertique à plus fort grossissement. La taille des particules augmente

légèrement avec l'augmentation du pourcentage atomique de Fe pour atteindre la saturation de la taille des grains dans les poudres $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$.

Les mesures optiques ont indiqué que $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ a une bande interdite directe qui augmente avec l'incorporation du fer dans $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$.

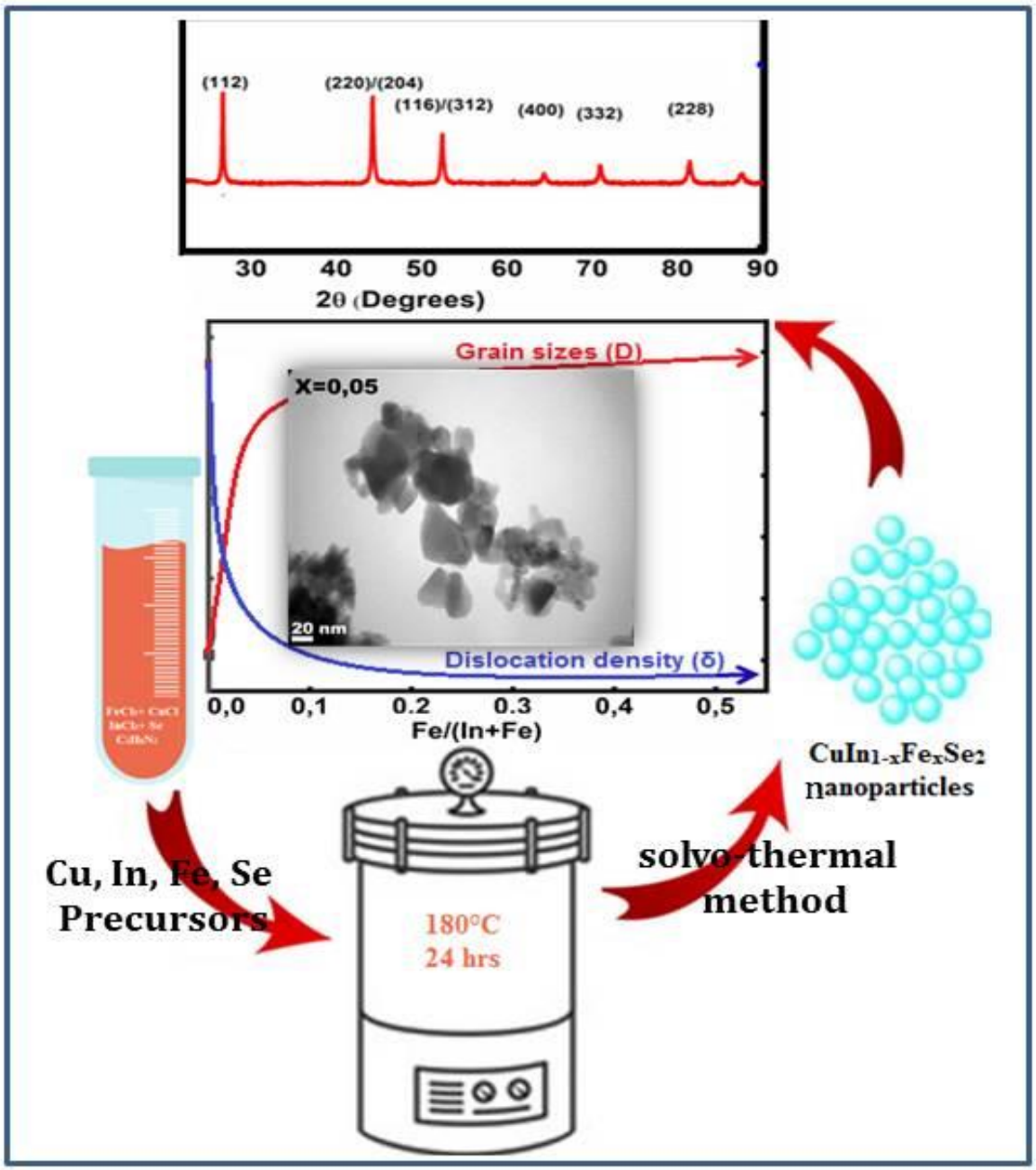


Figure V.16 Résumé de l'expérience de synthèse des nanopoudres de $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$.

V.6 Références:

[1] Gremenok, V.F., Zaretskaya, E.P., Siarheyeva, V.M., Bente, K., Schmitz, W., Zalesski, V.B., Möller, H.J., 2005. Investigation of CuInZnSe2 thin films for solar cell applications. Thin Solid Films 487, 193–198. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.01.063

[2] Stroyuk, O., Raevskaya, A., Gaponik, N., 2018. Solar light harvesting with multinary metal chalcogenide nanocrystals. Chem. Soc. Rev. 47, 5354–5422. https://doi.org/10.1039/C8CS00029H

[3] Ben Marai, A., Ben Belgacem, J., Ben Ayadi, Z., Djessas, K., Alaya, S., 2016. Structural and optical properties of CuIn 1-x Ga x Se 2 nanoparticles synthesized by solvothermal route. Journal of Alloys and Compounds 658, 961–966. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.287

[4] Kois, J., Ganchev, M., Kaelin, M., Bereznev, S., Tzvetkova, E., Volobujeva, O., Stratieva, N., Tiwari, A.N., 2008. Electrodeposition of Cu–In–Ga thin metal films for Cu(In, Ga)Se2 based solar cells. Thin Solid Films 516, 5948–5952. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.10.080

[5] Balboul, M.R., Schock, H.W., Fayak, S.A., El-Aal, A.A., Werner, J.H., Ramadan, A.A., 2008. Correlation of structure parameters of absorber layer with efficiency of Cu(In, Ga)Se2 solar cell. Appl. Phys. A 92, 557–563. https://doi.org/10.1007/s00339-008-4630-z

[6] Williamson, G.K., Smallman, R.E., 1956. III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum. Philosophical Magazine 1, 34–46. https://doi.org/10.1080/14786435608238074

[7] Saber, S.K.A.-H., Nahrawy, A.M.E., Khattab, N.M., Eid, A.E.A., Abo-Aly, M.M., Mollar, M., Marí, B., n.d., 2017. Synthesis of Cu(InxGa1-x)Se2 Nanoparticles for Photovoltaic Applications. International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC), IEEE, Tangier, 2017: pp. 1–4. https://doi.org/10.1109/IRSEC.2017.8477261.

[8] Wibowo, R.A., Kim, K.H., 2009. Band gap engineering of RF-sputtered CuInZnSe2 thin films for indium-reduced thin-film solar cell application. Solar Energy Materials and Solar Cells 93, 941–944. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.11.020

[9] Mandati, S., Dey, S.R., Joshi, S.V., Sarada, B.V., 2019. Two-dimensional CuIn1−xGaxSe2 nano-flakes by pulse electrodeposition for photovoltaic applications. Solar Energy 181, 396–404. https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.02.022

[10] Khanaki, A., Abdizadeh, H., Golobostanfard, M.R., 2013. Effects of process parameters on the synthesis and characterization of CuIn1−xGaxSe2 nanopowders produced by new modified solvothermal method. Materials Science in Semiconductor Processing 16, 1397–1404. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.06.005

[11] Han, Z., Zhang, D., Chen, Q., Hong, R., Tao, C., Huang, Y., Ni, Z., Zhuang, S., 2014. Synthesis of single phase chalcopyrite CuIn1−xGaxSe2 (0≤x≤1) nanoparticles by one-pot method. Materials Research Bulletin 51, 302–308. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.12.041

[12] Cheshme Khavar, A.H., Mahjoub, A.R., Taghavinia, N., 2017. Improved performance of low cost $CuInS_2$ superstrate-type solar cells using Zinc assisted spray pyrolysis processing. J. Phys. D: Appl. Phys. 50, 485103. https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa9253

[13] Xia, C., Wu, W., Yu, T., Xie, X., van Oversteeg, C., Gerritsen, H.C., de Mello Donega, C., 2018. Size-Dependent Band-Gap and Molar Absorption Coefficients of Colloidal $CuInS_2$ Quantum Dots. ACS Nano 12, 8350–8361. https://doi.org/10.1021/acsnano.8b03641

[14] Eberspacher, C., Pauls, K., Serra, J., 2001. Improvements in Non-vacuum Deposition of Particulate Materials. MRS Proc. 668, H2.5. https://doi.org/10.1557/PROC-668-H2.5

[15] Ajili, M., Castagné, M., Kamoun Turki, N., 2014. Characteristics of CuIn1−xGaxS2 thin films synthesized by chemical spray pyrolysis. Journal of Luminescence 150, 1–7. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.12.059

[16] Rega, N., Siebentritt, S., Albert, J., Nishiwaki, S., Zajogin, A., Lux-Steiner, M.Ch., Kniese, R., Romero, M.J., 2005. Excitonic luminescence of Cu(In,Ga)Se2. Thin Solid Films 480–481, 286–290. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.079

Conclusion générale

Conclusion générale :

L'objectif de notre travail, en premier lieu, était la réalisation de couches minces absorbantes performantes à base de chalcogénures de manière reproductible afin d'être utilisées comme couche absorbante dans les cellules solaires dans le but d'assure une amélioration de leurs performances. .

L'ensemble des analyses effectuées (diffraction de rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), microanalyse (EDX), microscope èlectroniques en transmission (MET), spectroscopie par photoélectrons (XPS), microscopie a force atomique (AFM), mesures optique,..) a permis de caractériser de façon assez précise les composés synthétisés.

Dans un premier temps nous avons réalisé des couches minces de $CuInSe_2$ et $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ en utilisant la technique d'évaporation thermique. L'expérience a montré que, le paramètre le plus important à contrôler lors du dépôt était le rapport atomique x = Cu/In et Zn/In du précurseur métallique pour CIS et CIZS respectivement.

L'analyse structurale des couches minces de $CuInSe_2$ et $CuIn_{1-X}Zn_XSe_2$ a montré la nature polycristalline de ces films minces et montré que les grains adoptaient la structure chalcopyrite attendue avec une orientation préférentielle des cristallites suivant la direction (112).

Les composés $CuIn_{1-X}Zn_XSe_2$ possèdent une structure chalcopyrite avec des paramètres cristallins qui diminuent avec le taux de zinc incorporé dans la couche. Ce qui montre que l'introduction de Zn dans le CIS a pour conséquence de réduire le volume de la maille élémentaire

Par ailleurs, les échantillons obtenus présentent des grains de formes régulières. En effet, les couches minces de CIS et CIZS obtenues se distinguent par leur homogénéité ainsi que leur stœchiométrie et leur parfaite adhérence aux substrats. L'analyse XPS a confirmé la formation de ces couches.

D'autres parts, les mesures d'absorption optique confirment que le $CuInSe_2$ et $CuIn_{1-X}Zn_XSe_2$ sont des semi-conducteurs à bande interdite directe. Cependant, le $CuInSe_2$ ne peut être utilisé comme couche absorbante dans les photopiles en couches minces à base de chalcogénures que si on optimise sa bande interdite. Pour ce faire, nous avons introduit le Zn dans le composé CIS. Les mesures optiques sur les couches de CIZS montrent une légère

augmentation de l'énergie de la bande interdite avec l'augmentation de la fraction molaire de zinc dans les films $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$.

Dans une seconde partie de l'étude menée, nous avons synthétisé les poudres de $CuIn_{1-x}M_xSe_2$ (M=Zn ou Fe) par la méthode de solvothermal afin d'économiser l'énergie d'élaboration et de réduire des coûts de production.

Dans cette étude, nous avons travaillé sur le changement de la fraction molaire de M dans les poudres de $CuIn_{1-x}M_xSe_2$ afin d'étudier l'effet du rapport atomique de M/In sur les propriétés physiques des poudres et des films minces de $CuIn_{1-x}M_xSe_2$. L'expérience a montré que les propriétés structurales et optiques de $CuIn_{1-x}M_xSe_2$ sont influencées par le rapport atomique de M/In.

Les diagrammes de DRX ont montré que la phase chalcopyrite est bien formée lorsque le pourcentage atomique de M est plus faible dans de $CuIn_{1-x}M_xSe_2$.

A travers les analyses au MEB et TEM, on a aussi observé que les poudres de $CuIn_{1-x}M_xSe_2$ comprennent des nano-objets interconnectées. Ces nano-objets ressemblent à des structures en forme de rose du sable à un grossissement plus élevé.

Nous avons aussi démontré que ces poudres de $CuIn_{1-x}M_xSe_2$ assurent des propriétés optiques intéressantes influencées par le pourcentage de M dans les poudres $CuIn_{1-x}M_xSe_2$.

Ces résultats encourageants ont permis d'opter pour la préparation des solutions avec ces poudres et leur dépôt sur des substrats à l'aide de la technique de spin coating afin de synthétiser des films absorbants pour applications photovoltaïques. Les films obtenus sont ainsi cristallisés dans la structure chalcopyrite qui est la variété allotropique nécessaire pour obtenir une couche absorbante pour les applications photovoltaïques. Ils ont présentés des propriétés optiques intéressent mais avec une rugosité de surface relativement élevée.

Ces résultats nous ouvrent de nouvelles perspectives de recherche qui seront consacrées à l'étude des structures photovoltaïques à base de couches minces polycristallines du type $CuIn_{1-x}M_xSe_2$ synthétisées et caractérisées dans le présent travail.

Concrètement, il s'agira dans la prochaine étape, de former une jonction en utilisant comme couche absorbante le $CuIn_{1-x}M_xSe_2$, de caractériser électriquement la structure par des mesures de densité de courant en fonction de la tension appliquée (I-V) et déterminer ainsi les caractéristiques de la structure photovoltaïque.

Productions scientifiques

Productions Scientifiques

Publications

[1] Zamora, P., Kouskoussa, B., El Jouad, Z., El Assad Zemallach Ouari, K., Benchouk, K., Benameur, K., Bernède, J.C., Cattin, L., 2020. New electron donor in planar heterojunction: optimization of the cells efficiency through the choice of the hole-extracting layer. Eur. Phys. J. Appl. Phys. 89, 20201. https://doi.org/10.1051/epjap/2020190346

[2] Benameur, K., Mouchaal, Y., Benchouk, K., Laafer, A., Barille, R., 2022. Synthesized and characterizations nanoparticles of chalcopyrite alloy CuIn1-xFexSe2. Inorganic Chemistry Communications 136, 109165. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.109165

[3] Benameur, K., Mouchaal, Y., Benchouk, K., Laafer, A., Barille, R., 2022. Syntheses and Characterizations of CuIn1-xZnxSe2 Chalcopyrite Nanoparticles. Materials 15, 1436. https://doi.org/10.3390/ma15041436

[4] Benameur, K., Mouchaal, Y., Kouskoussa, B., Tab, A., Zemallach, K.E.A., El, E., Benchouk, K., Abdelbacet, K., n.d. Optimization of structural and optical properties of CuIn1-xZnxSe2 thin films by zinc incorporatio, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 24, Iss. 1-2, pp.41-47 (2022).

Communications International

[1] K. Benameur, Y. Mouchaal, K. Benchouk, Sequential deposition of Cu/In/Se_2 thin films, International Conference on Materials Science (ICMS 2018), Setif, Algéria, 12-14 September 2018.

[2] K. Benameur, Y. Mouchaal, K. Benchouk, Optical Properties of the Chalcopyrite semiconductors $CuInZnSe_2$, Colloque International d'optique et d'optométrie JNOP-2019, Oran, Algérie, Octobre 2019.

[3] K. Benameur, Y. Mouchaal, K. Benchouk, Sequential deposition of Cu/In/Zn/Se_2 thin films, International Conférence, JMSM'2020, Oran, Algerie, 2020.

Communications nationales

[1] K. Benameur, Y. Mouchaal, K. Benchouk, Caractérisation des couches minces de $CuInSe_2$, Conférence national, 7ème Journée des doctorants (JD18), Oran, Algérie, 13 Décembre 2018.

[2] K. Benameur, Y. Mouchaal, K.Benchouk, Elaboration et Caractérisation des couches minces absorbantes, Conférence national, The First Day of Physics (JPUM1), Mascara, Algérie, 2 Mai 2018.

Inorganic Chemistry Communications 136 (2022) 109165

Contents lists available at ScienceDirect

Inorganic Chemistry Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/inoche

Synthesized and characterizations nanoparticles of chalcopyrite alloy $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$

K. Benameur [a], Y. Mouchaal [a,b], K. Benchouk [a], A. Laafer [c,*], R. Barille [d]

[a] Laboratoire De Physique des Couches Minces et Materiaux pour l'Electronique (LPCMME), University Oran 1 Ahmed Benbella, BP 1524 Oran El-Mnaouer, Algeria
[b] Département de Physique, Faculté des Sciences Exactes, University Mustapha Stambouli of Mascara, B.P. 305, 29000 Mascara, Algeria
[c] Laboratoire de traitement de surface et materiaux (LTSM), université saad dahlab Blida 1, 270 route de Soumaa Blida, BP 09000, Algeria
[d] MOLTECH-Anjou, University of Angers/CNRS (UMR6200), F-49045 Angers, France

ARTICLE INFO

Keywords:
$CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$
Nanoparticles
Chalcopyrite
Solvothermal

ABSTRACT

Nanoparticle powders of $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ (x = 0, 0.05, 0.19, 0.30 and 0.50) alloys have been synthesized using the solvothermal method. The structural and optical properties of the nanoparticles properties are strongly influenced by the atomic percentage of iron present in the $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ quaternary compound. $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ nanopowders are crystallized in the tetragonal chalcopyrite phase as shown by X-ray diffraction. Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy analyses showed that $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ compounds are triangular-shaped nanoparticles varying in size that averages from 24 to 29 nm. Optical study showed an increase behavior in band gap of the nanopowders from 1.1 eV to 1.5 eV by varying × from 0 to 0.50.

1. Introduction

The $CuInSe_2$ materials based on tetragonal chalcopyrite structure dominate the current ranking of thin-film technology-based solar cell efficiency [1]. These materials have direct band gap and high absorption coefficients, allowing them to reach power conversion efficiency of 22.6% [2,3,4]. In this study, we are interested in copper indium diselenide known by their thermal stability, direct band gap (1.04 eV) and their high absorption coefficient of 10^5 cm^{-1}. It acts as an absorber in thin-film photovoltaic devices. The disadvantage in this ternary compound is the presence of the rare element indium. To overcome this problem, we suggest replacing a quantity of indium with a cheaper and more abundant element on earth, such as iron. This will help to adjust the energy gap by adapting the atomic ratio Fe/In which optimizes the absorption of $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ nanopowders.

To our knowledge, no studies have shown that this compound has been synthesized. To synthesize chalcopyrite materials, there are several chemical and physical methods and techniques under vacuum and under ambient conditions like co-evaporation [5], spray pyrolysis [6], spin coating [7], dip coating [8], and solvothermal synthesis [9]. Among all these techniques, the solvothermal synthesis technique was chosen for the following two reasons. It can be easily implemented with cost-effective equipment and does not require extensive vacuum conditions. Such conception root is based on chemical reactions between precursors and the solvent in sealed autoclaves at a pressure and temperature above the solvent boiling point [10]. This technique allows synthesizing quaternary compounds, $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$, in the form of nanocrystalline powders. Their crystalline structures and optical properties were characterized by X-ray diffraction (XRD), Energy Dispersive X-ray Spectroscope (EDS), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Ultraviolet–visible spectrophotometer (UV–vis) to illustrate how the addition of iron influences the nanostructure and the properties of the absorbent powders.

2. Experimental details

2.1. $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ compounds synthesis

The $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ nanopowders were prepared by solvothermal method. The precursors used were CuCl (0.08 g; 99.999%, Sigma-Aldrich); $InCl_3$ (0.1 to 0.17 g ;99.999%, Sigma-Aldrich); $FeCl_3$ (0.03 to 0.1 g ; 97%, Fisher Scientific) and Se (0.12 g ; 99.5% ; Sigma-Aldrich) in powder form. They were added to Ethylenediamine solvents (20 ml ;98%, BIOCHEM Chemopharma) and subjected to magnetic stirring for 4 h. For each experiment, we changed the $InCl_3$ / $FeCl_3$ ratio in order to analyze the effect of × (Fe / (In + Fe)) molar fraction on the physical

* Corresponding author.
E-mail addresses: benameurkhedidja@gmail.com (K. Benameur), mouchaal.younes@gmail.com (Y. Mouchaal), kbenchouk08@gmail.com (K. Benchouk), a.laafer@univ-blida.dz (A. Laafer), regis.barille@univ-angers.fr (R. Barille).

https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.109165
Received 26 November 2021; Received in revised form 20 December 2021; Accepted 20 December 2021
Available online 24 December 2021
1387-7003/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

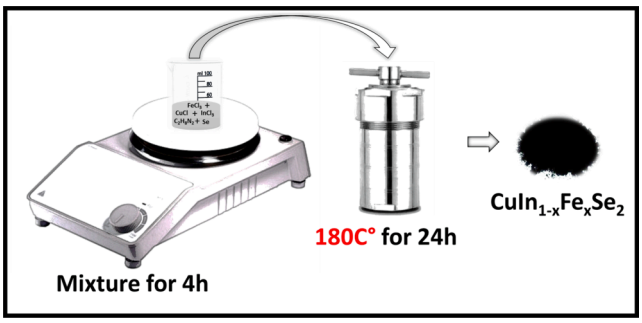


Fig 1. Solvothermalsynthesis of $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$powders.

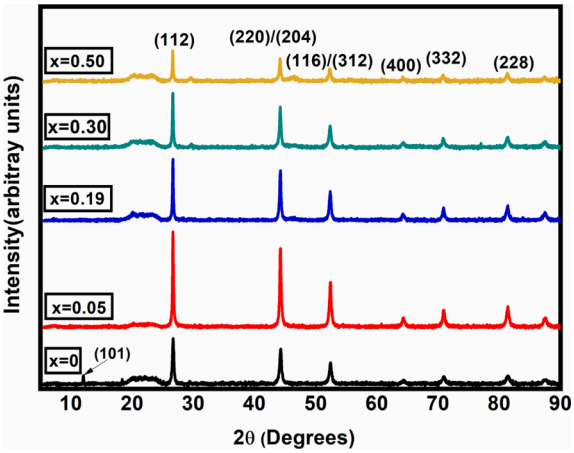


Fig 2. XRD patterns for $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ powders.

properties of $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ nanopowders. The mixture was then loaded into a 25 ml Teflon-coated stainless steel autoclave with a filling capacity of 80% of the total volume. The autoclave was sealed and kept at 180 °C for 24 h. After the reaction, the autoclave was cooled naturally to room temperature. Using a centrifuge, the powders were rinsed several times using distilled water and ethanol. Finally, the product was dried under vacuum at 80 °C for 6 h and ground with a mortar (Fig. 1). The proposed mechanism involved in this solvothermal reaction for the growth of CuInZnSe nanoparticles can be summarized by the following equation:

$$CuCl + xInCl_3 + (1-x)FeCl_3 + 2Se \Rightarrow^{Ethylenediamine}_{180\ ^\circ C} Cu(In_xFe_{1-x})Se_2 \text{ nanocrystals} + \text{byproducts}$$

2.2. Samples characterization

The structural properties of $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ samples were identified by XRD data performed using CuKα radiation (Bruker) using CuKα radiation (λ = 1.54056 Å). The morphology of $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ samples were observed by SEM (JEOL JSM 6301F) and TEM (MET JEOL JEM 1400 – 120 Kev). The composition analysis was performed using EDS elemental analysis combined with SEM equipment. The optical parameters were determined using an UV–vis– double beam spectrophotometer (RAYLEIGH UV-2601.). All the measurements were carried out at room temperature

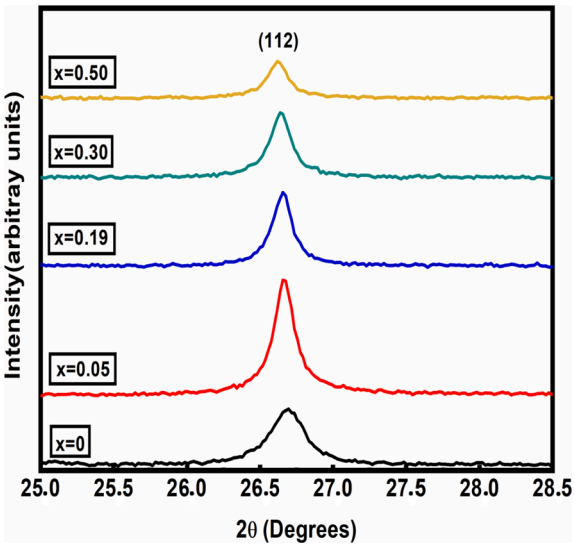


Fig 3. Zoom XRD patterns for $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ powders.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties of $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ nanopowders

X-ray diffractions (XRD) was carried out in order to study the effect of Fe/(In + Fe) atomic ratio on the structural properties of $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ synthesized nanopowders. The obtained XRD diagrams (Fig. 2) show that all the powders are crystallized with a chalcopyrite tetragonal structure confirmed by the presence of (101), (112), (204/220), (116/312), (400), (332), (228) peaks. The observed peaks have been identified referring to the map of the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS 01–087-2265) which confirms a chalcopyrite structure. Chalcopyrites such as $CuFeS_2$ [11] and $CuInSe_2$, have very close plane diffraction peaks such as (204) and (220) and similar to peaks (116) and (312) as shown in Fig. 2. It is evident form XRD diffractograms that the intensity of the peaks decreases with the increase of the molar fraction of Fe in the $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ nanopowders. This is explained by the fact that an increase in iron content introduces some disorders in the powders [12]. In addition, we noticed that the diffraction peaks are slightly shifted to smaller diffraction angles (Fig. 3) due to the increase in lattice parameters as depicted in Table 1. The lattice parameters 'a' and 'c' of $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ nanopowders were calculated with the Bragg's law:

$$2d_{hkl}sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (1)$$

With d_{hkl} interplanar spacing, θ diffraction angle, λ incident radiation

Table 1
Chemical composition and structural parameters of $CuIn_{1-x}FexSe_2$. Variation of the structural parameters of $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ with the value of x.

Sample name	Fe/(In + Fe)	FWHM	2 θ	D (nm)	a (A°)	c (A°)
x = 0	0	0.3226	26.68	25 ± 3	5.7846	11.5559
x = 0.05	0.05	0.2175	26.66	38 ± 3	5.7871	11.5714
x = 0.19	0.19	0.2015	26.65	41 ± 3	5.7909	11.5690
x = 0.30	0.30	0.2156	26.63	38 ± 3	5.7921	11.5898
x = 0.50	0.50	0.2045	26.61	40 ± 3	5.7958	11.6007

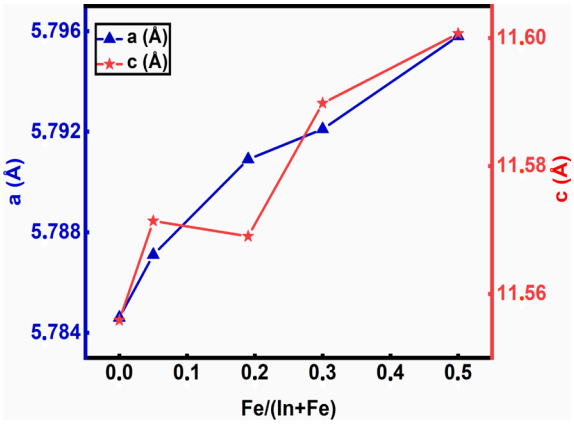


Fig 4. The dependence of the lattice constants a and c on the nominal Fe content.

wavelength. d_{hkl} is linked to the lattice parameters through the h, k, l Miller indices and is given by the reticular distance of the tetragonal structure of two successive lines:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

Based on Fig. 4, crystal array parameters showed increasing behavior by an increase of Fe content in $CuInSe_2$ nanopowders indicating that Fe ions are randomly incorporated into $CuInSe_2$ lattice. Thus, we can confirm that Fe ions are occupying interstitial sites rather than substitution in $CuInSe_2$ powder.

Table 2
Composition of $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ powders as a function of the composition of the precursor solution.

x	Precursor composition				Measured by EDX			
Fe/(In + Fe)	at.% Cu	at.% In	at.% Fe	at.% Se	at.% Cu	at.% In	at.% Fe	at.% Se
0	25	25	–	50	25 ± 1	23 ± 1	–	52 ± 1
0.05	25	22.5	2.5	50	24 ± 1	22 ± 1	1 ± 1	53 ± 1
0.19	25	20	5	50	24 ± 1	17 ± 1	4 ± 1	55 ± 1
0.30	25	17.5	7.5	50	22 ± 1	15 ± 1	6 ± 1	56 ± 1
0.50	25	15	10	50	23 ± 1	11 ± 1	11 ± 1	55 ± 1

The mean crystallite size of $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ powders with various values of × has been determined using the Debye-Scherrer's formula (3) where: λ is the wavelength of employed X-rays, β is defined at the full width at half maximum value (FWHM), and θ is the Bragg diffraction angle.

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta\cos(\theta)} \quad (3)$$

Fig. 5 represents the variation of the grain size of $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ nanopowders as a function of × = Fe/(In + Fe) atomic ratio. The maximum value is obtained for x = 0.19. Below this value, the grain size increases slightly with the incorporation of iron in the nanopowders indicating a good bulk diffusion of Fe. These results are also similar to

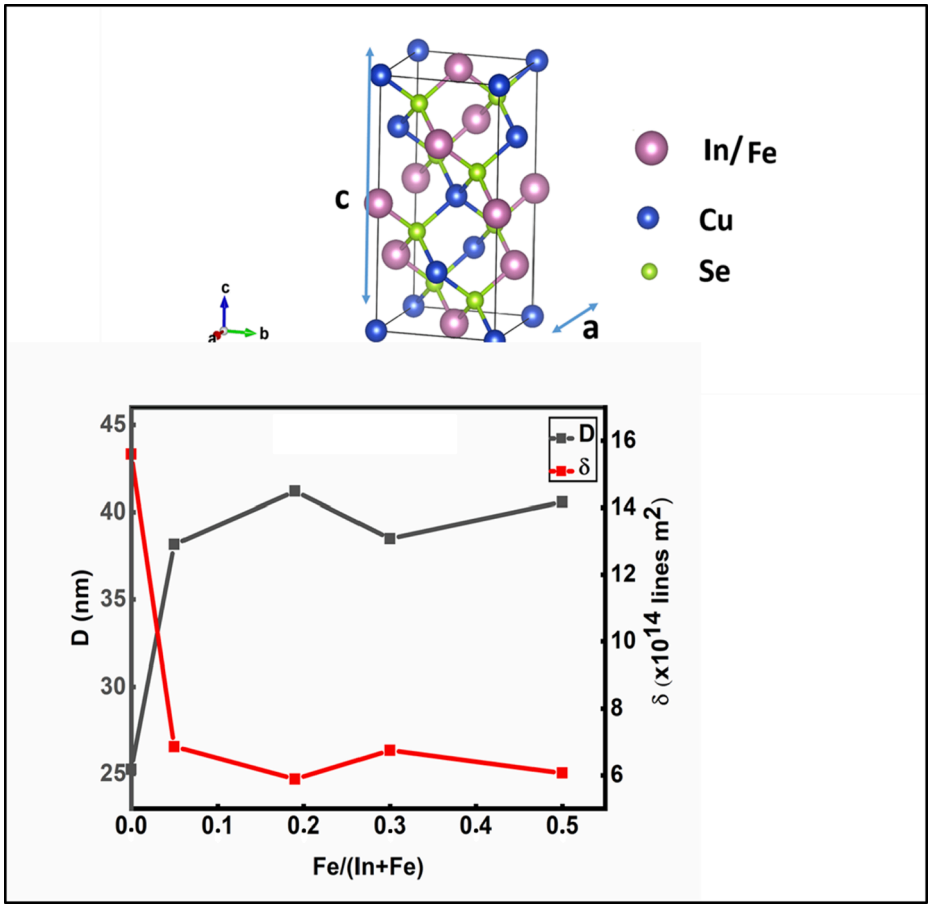


Fig 5. Schematic representation of the Variation of the dislocation density (δ) and grain sizes (D) for $CuIn1_{-x}Fe_xSe_2$ powders as a function of the atomic ratio Fe/(In + Fe)).

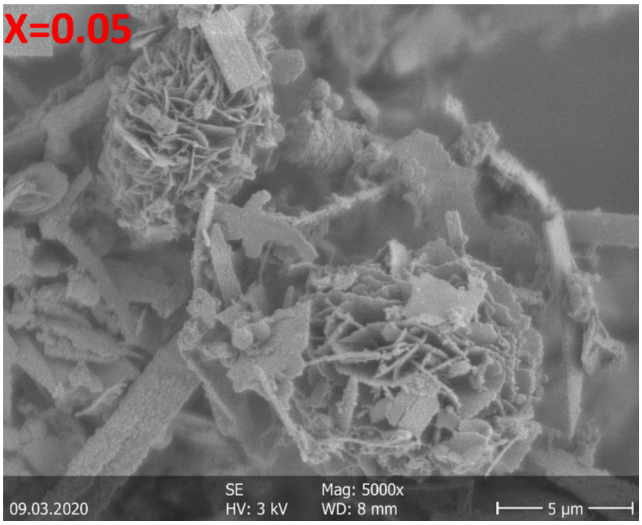


Fig 6. SEM images of $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ powder.

those of the literature studies for $CuIn1_{-x}Ga_xSe_2$ compound [13,14]. Beyond this value, we found a decrease in the crystalline size. This decrease can be explained by the occupation of interstitial sites by Fe, which decreases the crystallite size.

The dislocation density (δ) may also be considered as a measure of crystallinity and amount of defects in the compound. δ is defined as the length of the dislocation lines per unit volume of unit cell of the crystal. δ was calculated using the Williamson and Smallman formula [15] :

$$\hat{I} = n/D = n/D^2 \quad (4)$$

Where n a factor that when has a value of 1 gives the minimum of dislocation density and D is the the crystallite size. It have become a fundamental building block in the explanation of the polycrystalline materials.

Fig. 5 shows the variation of the dislocation density as a function of Fe/(In + Fe) atomic ratio. As shown in the Fig. 5, the dislocation density first decreases with small variations of Fe/(In + Fe) until reaching an atomic ratio equal 0.19. Then, δ increases with higher values of the atomic ratio Fe/(In + Fe) which shows that more defects are created with the penetration of Fe in $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ powders. The Fig. 5 shows that the best crystalline structure is achieved only using a Fe/(In +Fe) atomic ratio of 0.19.

3.2. *Morphology and compositional analysis of $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ nanopowders*

The EDX analysis leads to a large uncertainty on the measurement of powders because the analyzed medium is inhomogeneous since the analysis concerns the grains of the powder, possibly, some empty zones between the grains. To gain precision, we analyzed several points for each sample which decreases the uncertainty on the measurement. Systematically, we measured ten zones per sample and we gave the average value in the Table 2. The EDX results presented in Table 2 reveal the presence of Cu, In, Fe and Se with the appropriate atomic ratio of Fe/(In + Fe)). According to Table 2, a slight excess of selenium was found in the resulting composition. Selenium is usually added in excess during the $CuInSe_2$ process; it is essentially the copper content that determines the type of charge carriers. A decrease in copper content was observed. This indicates that the synthesized $CuIn_{1-x}FexSe_2$ is p-type materials [16]. It was noted that the atomic percentage of indium decreased with the increase of iron concentration in the $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ nanopowders. The apparent reduction of indium in $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ powders is due to a

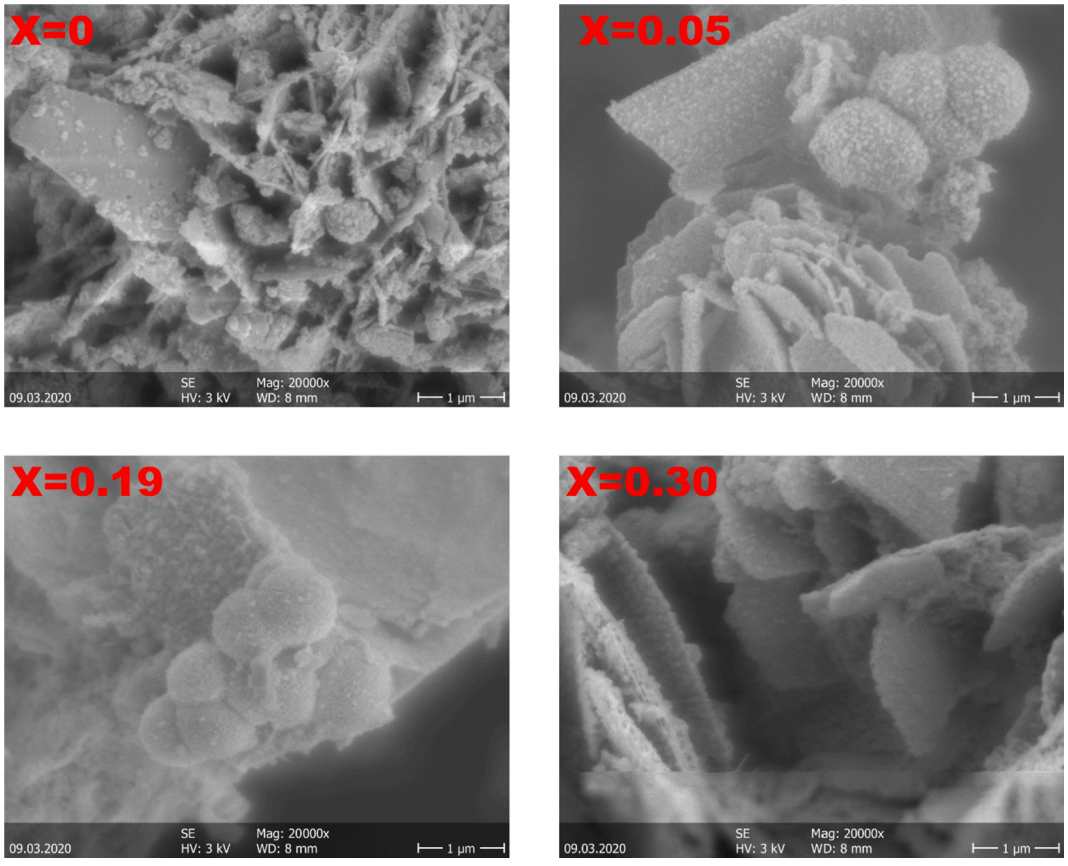


Fig 7. Zoom on $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ powderswith SEM.

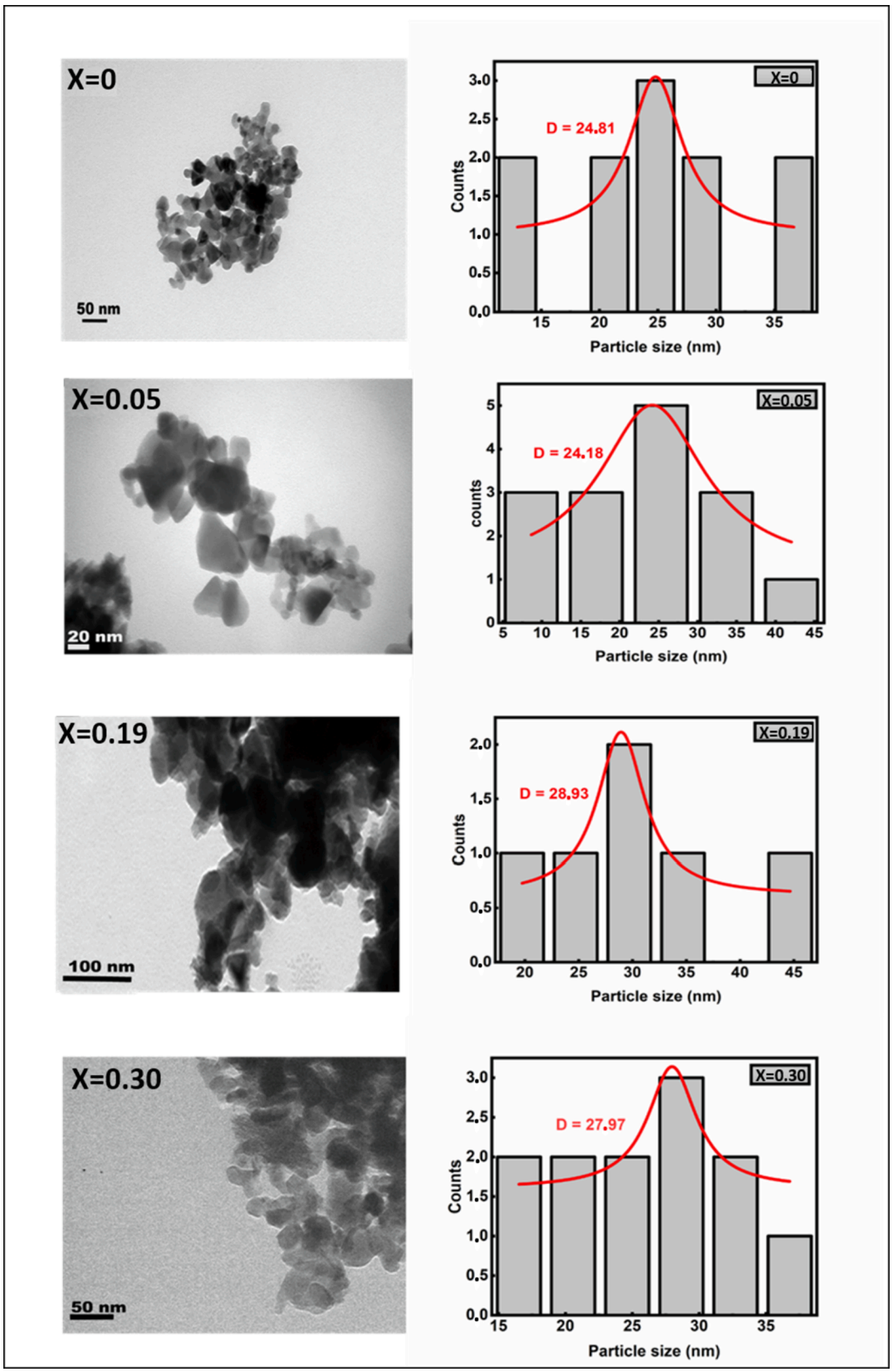


Fig 8. . TEM images and particle size distribution of $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$powders.

substitution of the indium with Fe_x at the indium sites and into interstitial iron introduction sites in the chalcopyrite structure [17]. A slight variation was also noticed between the composition of the individual particles measured by EDX and the ratio of the precursor taken at the starting precursor composition.

The SEM images in (Fig. 7) show that the $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ powders consist of ball-shaped nanospheres and interconnected nano-platelets. These nano-objects showed desert rose-like structures at higher

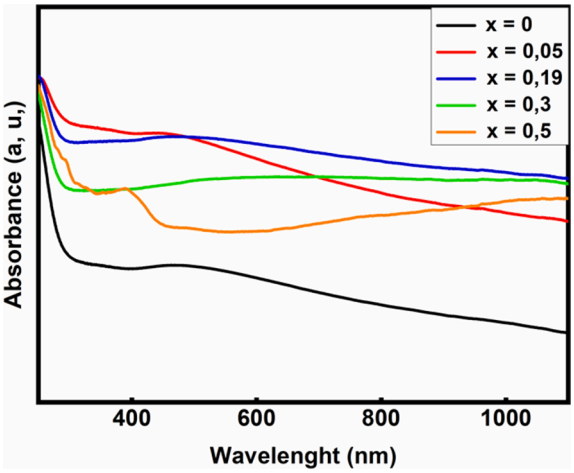


Fig 9. Absorption Spectrum of $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ powders.

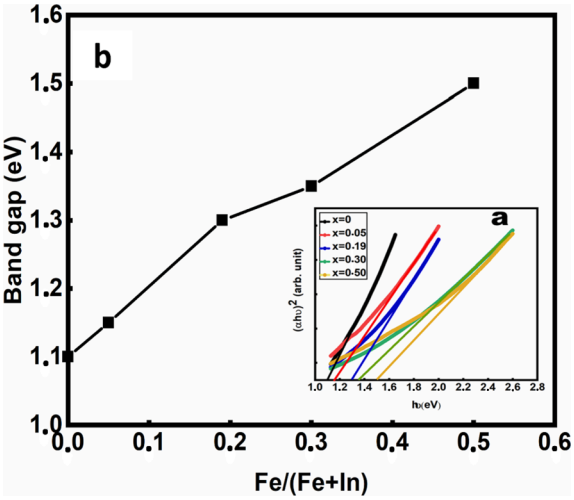


Fig 10. a) Tauc function and energy variation. **b)** the bandgap as a function of the atomic ratio Fe/(Fe/In) of $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ powders.

magnification [2,18] as shown in Fig. 6. The thicknesses of the nanoplatelets are 50 ± 5 nm and the diameters of the nanoballs range from 335 to 860 nm, which are larger than the average crystallite size determined by XRD. This can be explained by the fact that each particle observed by SEM is formed of several crystallized grains.

In order to obtain more detailed information on the structure and shape of these nano-objects, the structural study was reinforced by TEM analyses. The TEM images in Fig. 8 show that synthesized nanopowders are composed of agglomerated nanoparticles with triangular shape. The size of these particles was determined by statistical counting using ImageJ software. These nanoparticles were distributed according to a Lorentzian distribution (continuous line in Fig. 8). The average size of these nanoparticles ranges from 24 to 29 nm. These results show that the particle size increases slightly with the increase of the atomic percentage of Fe. Then, we found saturation in $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ nano powders grans size, which is coherent with the XRD results.

3.3. Optical properties of $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ nanopowders

Absorbance measurements on $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ powders using UV–vis spectroscopy in the wavelength range from 200 to 1100 nm at room temperature were performed to determine the optical parameters of $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$. The sample was dispersed in absolute ethanol under intense sonication of 20 min and ethanol was used as a reference.

The optical absorption spectra of $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ nanopowders illustrated in Fig. 9 show that all synthesized sample exhibit absorption in the visible light region [19]. It can be seen that there is an improvement of the absorption. The optimum absorption being obtained at x = 0.19 on the entire domain. We notice a fall of absorption for x = 0.5. This fall is probably due to the defects created with the penetration of Fe in $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ for a too high Fe concentration.

We have calculated the band gap of $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ from UV–Vis Absorption data using Tauc Plot method. The Tauc formula is:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - Eg) \quad (5)$$

where α is absorption coefficient, A is a constant, hν the photonic energy and Eg the energy of the band gap. In Tauc Plot method, it is necessary to extrapolate to zero the linear part of the curve representing this function $(\alpha h\nu)^2 = A\ (h\nu\text{-}Eg)$ (Fig. 10.a)).

Figure (10b) represents the change in optical band gap values as function of the atomic ratio Fe/(In + Fe). This figure shows that the increase in the atomic ratio Fe/(In + Fe) is followed by an increase in the band gap values and this may be due to the quantum size effect induced by nanoscale crystals in semiconductors [20]. Meanwhile, the Fe/In ratio varies according to growing conditions. All these results show that the role of Iron is identical to the one of gallium in Cu (In, Ga) Se_2 powders [2,21]. In the last case, Fe is cheaper than Ga with the ease of acquisition because it is a natural component of the earth's crust and is an integral part of our environment.

4. Conclusion

In this work, we showed that the structural and optical properties of the nanopowders of $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ are strongly influenced by the atomic ratio Fe/In in the chalcopyrite structure of $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$. XRD diagrams indicate that the chalcopyrite phase is well formed when the atomic percentage of iron is lower in $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$. Through SEM and TEM analyses, $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ powders have also been observed to be composed of agglomerated nanoparticles of triangular shape with desert rose-like structures at higher magnification.The particle size increases slightly with the increase of the atomic percentage of Fe to reach saturation in the size of the grains in $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ powders. Optical measurements indicated that $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ has a direct band gap which increased with the incorporation of iron into $CuIn_{1-x}Fe_xSe_2$ structure. All these results are encouraging to make a solution with these powders and deposit them on substrates in the perspective of photovoltaic application as thin absorbing layer.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgment

We would like to thank the National Exceptional Program (PNE) from Algerian government that supported this work through a grant. The authors would also like to thank Dr. Alexandre ABHERVE and Dr. Romain MALLET from MOLTECH-Anjou and SCIAM (University of Angers) for their help in the characterization of samples and fruitful discussions. Dr. Y MOUCHAAL would like to thank Mm. F. Beldaha for language assistance and correction.

References

[1] J. Ojajärvi, E. Räsänen, S. Sadewasser, S. Lehmann, P. Wagner, M.C. Lux-Steiner, Tetrahedral chalcopyrite quantum dots for solar-cell applications, Appl. Phys. Lett. 99 (11) (2011) 111907, https://doi.org/10.1063/1.3640225.

[2] S. Mandati, S.R. Dey, S.V. Joshi, B.V. Sarada, Two-dimensional CuIn1−xGaxSe2 nano-flakes by pulse electrodeposition for photovoltaic applications, Sol. Energy 181 (2019) 396–404, https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.02.022.

[3] M. Latha, R. Aruna Devi, S. Velumani, Hot injection synthesis of Cu(In, Ga)Se2 nanocrystals with tunable bandgap, Optical Mater. 79 (2018) 450–456, https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.04.016.

[4] K. Madhuri, P.K. Kannan, S. Chaudhari, S.R. Dhage, S.R. Dey, Effect of Annealing Time and Heat Flux on Solvothermal Synthesis of CIGS Nanoparticles, Mater. Today. Proc. 21 (2020) 1882–1887, https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.245.

[5] Y.M. Shin, C.S. Lee, D.H. Shin, H.S. Kwon, B.G. Park, B.T. Ahn, Surface modification of CIGS film by annealing and its effect on the band structure and photovoltaic properties of CIGS solar cells, Curr. Appl. Phys. 15 (1) (2015) 18–24, https://doi.org/10.1016/j.cap.2014.09.023.

[6] A. Bouich, B. Hartiti, S. Ullah, H. Ullah, M. Ebn Touhami, D.M.F. Santos, B. Mari, Optoelectronic characterization of CuInGa(S)2 thin films grown by spray pyrolysis for photovoltaic application, Appl. Phys. A. 125 (2019) 579, https://doi.org/10.1007/s00339-019-2874-4.

[7] M.H. Amerioun, M.E. Ghazi, M. Izadifard, Studying physical properties of $CuInS_2$ absorber layers grown by spin coating method on different kinds of substrates, Mater. Res. Exp. 5 (3) (2018) 036408, https://doi.org/10.1088/2053-1591/aab2d4.

[8] F. Aslan, M.Z. Zarbali, B. Yesilata, I.H. Mutlu, Effects of Cu/In ratio and annealing temperature on physical properties of dip-coated CuInS2 thin films, Mater. Sci. Semicond. Process. 16 (1) (2013) 138–142, https://doi.org/10.1016/j.mssp.2012.05.015.

[9] S.H. Mousavi, T.S. Müller, R. Karos, P.W. de Oliveira, Faster synthesis of CIGS nanoparticles using a modified solvothermal method, J. Alloy. Compd. 659 (2016) 178–183, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.261.

[10] R. Kondrotas, M. Colina, M. Guc, M. Neuschitzer, S. Giraldo, X. Alcobé, F. Oliva, Y. Sánchez, P. Pistor, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodriguez, E. Saucedo, Towards In-reduced photovoltaic absorbers: Evaluation of zinc-blende CuInSe2-ZnSe solid solution, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 160 (2017) 26–33, https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.10.023.

[11] E. Bastola, K.P. Bhandari, I. Subedi, N.J. Podraza, R.J. Ellingson, Structural, optical, and hole transport properties of earth-abundant chalcopyrite (CuFeS2) nanocrystals, MRS Commun. 8 (3) (2018) 970–978, https://doi.org/10.1557/mrc.2018.117.

[12] A. Ben Marai, J. Ben Belgacem, Z. Ben Ayadi, K. Djessas, S. Alaya, Structural and optical properties of CuIn 1–x Ga x Se 2 nanoparticles synthesized by solvothermal route, J. Alloy. Compd. 658 (2016) 961–966, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.287.

[13] J. Kois, M. Ganchev, M. Kaelin, S. Bereznev, E. Tzvetkova, O. Volobujeva, N. Stratieva, A.N. Tiwari, Electrodeposition of Cu–In–Ga thin metal films for Cu(In, Ga)Se2 based solar cells, Thin Solid Films 516 (18) (2008) 5948–5952, https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.10.080.

[14] M.R. Balboul, H.W. Schock, S.A. Fayak, A.A. El-Aal, J.H. Werner, A.A. Ramadan, Correlation of structure parameters of absorber layer with efficiency of Cu(In, Ga)Se2 solar cell, Appl. Phys. A. 92 (2008) 557–563, https://doi.org/10.1007/s00339-008-4630-z.

[15] G.K. Williamson, R.E. Smallman III, Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum, Phil. Mag. 1 (1956) 34–46, https://doi.org/10.1080/14786435608238074.

[16] S.K. Abdel-Hamied Saber, A.M. El Nahrawy, N.M. Khattab, A.E. Ahmed Eid, M.M. Abo-Aly, M. Mollar, B. Mari, Synthesis of Cu(InxGa1-x)Se2 Nanoparticles for Photovoltaic Applications, in: 2017 International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC), IEEE, Tangier, 2017: pp. 1–4. https://doi.org/10.1109/IRSEC.2017.8477261.

[17] R.A. Wibowo, K.H. Kim, Band gap engineering of RF-sputtered CuInZnSe2 thin films for indium-reduced thin-film solar cell application, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 93 (6-7) (2009) 941–944, https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.11.020.

[18] A. Khanaki, H. Abdizadeh, M.R. Golobostanfard, Effects of process parameters on the synthesis and characterization of CuIn1−xGaxSe2 nanopowders produced by new modified solvothermal method, Mater. Sci. Semicond. Process. 16 (6) (2013) 1397–1404, https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.06.005.

[19] A.H. Cheshme Khavar, A.R. Mahjoub, N. Taghavinia, Improved performance of low cost $CuInS_2$ superstrate-type solar cells using Zinc assisted spray pyrolysis processing, J. Phys. D: Appl. Phys. 50 (48) (2017) 485103, https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa9253.

[20] C. Xia, W. Wu, T. Yu, X. Xie, C. van Oversteeg, H.C. Gerritsen, C. de Mello Donega, Size-Dependent Band-Gap and Molar Absorption Coefficients of Colloidal $CuInS_2$ Quantum Dots, ACS Nano 12 (8) (2018) 8350–8361, https://doi.org/10.1021/acsnano.8b0364110.1021/acsnano.8b03641.s001.

[21] Z. Han, D. Zhang, Q. Chen, R. Hong, C. Tao, Y. Huang, Z. Ni, S. Zhuang, Synthesis of single phase chalcopyrite CuIn1−xGaxSe2 ($0 \leq x \leq 1$) nanoparticles by one-pot method, Mater. Res. Bull. 51 (2014) 302–308, https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.12.041.

materials

MDPI

Article

Syntheses and Characterizations of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ Chalcopyrite Nanoparticles

Khedidja Benameur [1], Younes Mouchaal [1,2], Kheireddine Benchouk [1], Abdelkader Laafer [3] and Regis Barille [4,*]

1 Laboratory of Physics of Thin Films and Materials for Electronics (LPCMME), University of Oran 1 Ahmed BenBella, BP 1524 Oran El-Mnaour, Oran 31000, Algeria; benameurkhedidja@gmail.com (K.B.); mouchaal.younes@gmail.com (Y.M.); kbenchouk08@gmail.com (K.B.)
2 Faculty of Exact Sciences, University of Mascara Mustapha Stambouli, B.P. 305, Mascara 29000, Algeria
3 Laboratory of LSTM, Department of Renewable Energy, Faculty of Technology, University of Blida 1, Soumaa Street No.270, Blida 09130, Algeria; a.laafer@gmail.com
4 MOLTECH-Anjou, University of Angers/CNRS (UMR6200), 49045 Angers, France
* Correspondence: regis.barille@univ-angers.fr; Tel.: +33-241-735418

Abstract: $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ powders with various atomic percentages (x = 0, 0.05, 0.11, 0.16 and 0.21) were synthesized with the solvothermal method using metal chlorides and ethylendiamine as sources of precursors and a solvent, respectively. The experiment aims to investigate the effect of atomic percentages of Zn_x compounds on the structural and optical properties of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ in order to improve future technological applications based on this material. The powders' chalcopyrite phases were identified by X-ray diffraction. Energy dispersive X-ray spectroscopy analysis revealed the presence of Cu, In, Zn and Se with the expected atomic ratio of Zn/(In + Zn). Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy analysis showed that the powders have large-scale desert rose-like structures. The nanopowders' optical study by UV-visible spectrophotometry showed that the $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ energy gap values increase with the molar fraction of Zn_x. A change from 1.15 to 1.4 eV was observed.

Keywords: $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$; nanoparticles; chalcopyrite; solvothermal

check for updates

Citation: Benameur, K.; Mouchaal, Y.; Benchouk, K.; Laafer, A.; Barille, R. Syntheses and Characterizations of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ Chalcopyrite Nanoparticles. *Materials* **2022**, *15*, 1436. https://doi.org/10.3390/ma15041436

Academic Editor: Daniela Kovacheva

Received: 21 November 2021
Accepted: 9 February 2022
Published: 15 February 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

1. Introduction

Research on solar energy materials is an important issue for the maximum conversion of sunlight on Earth. A particular material relevant for solar energy harvesting is the I–III–VI_2 group of compounds, where the group I metal is typically Cu, the group III metal is typically In or Ga, and the group VI element is generally Se or S [1]. These semiconductor compounds are important materials with wide applications due to their satisfactory thermal stability and high absorption coefficients, typically in the order of 10^5 cm^{-1} [2,3]. However, despite the interesting properties of CuInSe, the presence of indium is a drawback as it is a scarce material on Earth, making it an obstacle to the economic development of devices based on these materials. To overcome this problem, studies have proposed to partially replace indium with other cheaper and better abundant elements on Earth such as Ga, Al and Zn. This will help to adjust the energy gap by adapting the Zn, Ga, Al . . . /In atomic ratio, which optimizes the absorption of the solar spectrum. It is also assumed that transition metals (TM) such as Zn have a technological advantage for their favorable magnetic, optical and electronic properties required for spintronic materials and optoelectronic devices. A very promising approach is defect engineering through doping. With different physicochemical properties, the dopants can effectively destabilize the parent oxide host and significantly enhance ionic diffusions or transportations by inducing local structural distortions, stress/strain as well as ionic defects.

In order to synthesize these chalcopyrite compounds, there are several techniques, either vacuum-free techniques such as spray pyrolysis [4], spin coating [5], dip coating [6] and

solvothermal synthesis [7,8], or vacuum techniques such as co-evaporation [9]. The latter technique requires stringent conditions for high-vacuum synthesis, which results in higher production costs and higher energy consumption. To avoid or reduce all these drawbacks, we used the solvothermal method here. It is a simple and fast technique without high-vacuum conditions and with low-cost equipment. The principle is based on chemical reactions between the precursors and the solvent in autoclaves sealed at a higher pressure and at a temperature higher than the boiling of the solvent, which allows several chalcopyrite materials to be synthesized [10]. In this work, the development of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ or CuInZnSe using the solvothermal method is concerned in order to adapt the lattice parameters and the direct gap energy of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ powders [2]. Their crystalline structures and their optical properties were characterized by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectroscope (EDS), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and UV-visible absorbance in order to explain how the addition of Zn influences the microstructure and the composition of the absorbing powders of $CuInSe_2$.

The present study contributes to improve the knowledge of these new materials to compete with current technologies for most developing thin films.

2. Experimental Details

Synthesis of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ Nanopowders

CuCl (99.999% Sigma-Aldrich), $InCl_3$ (99.999%, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA), $ZnCl_2$ (99.999%, Sigma-Aldrich) and Se (powder 99.5%, Sigma-Aldrich) were used in the form of powders as precursors. Ethylenediamine (98%, BIOCHEM Chemopharma, Cosne-Cours-sur-Loire, France) was used as a solvent.

The material synthesis was executed with the following method in a glove box under argon atmosphere. First, 0.12 g of elemental Se was dissolved in 20 mL of ethylenediamine with a magnetic stirring for 2 h at room temperature. Then, we added 0.08 g CuCl, 0.1 g $InCl_3$ and 0.01 g $ZnCl_2$. The mixture was be stirred continuously for 2 h. Then, the mixture was loaded in a stainless steel autoclave with a capacity of 25 mL and covered with Teflon. The system was maintained at a temperature of 180 °C for 24 h in an electric oven. After this reaction time, the autoclave was cooled down naturally at room temperature. Using a centrifuge, the powders were rinsed several times with distilled water and ethanol to ensure reagent-free particles (Figure 1). Finally, the product was dried under vacuum at 80 °C for 6 h to provide black powders. For each experiment, we changed the $InCl_3/ZnCl_3$ ratio in order to study the effect of x (Zn/(In + Zn)) molar fraction on the physical properties of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ nanopowders. The stoichiometry quantities of In and Zn were systematically adjusted according to the value of x by adjusting the proportion of reactants (0.1 to 0.17 g of $InCl_3$ and 0.01 to 0.04 g $ZnCl_2$) in the synthesis, and the same amounts of CuCl and Se used in the previous synthesis were used during the synthesis. The proposed mechanism involved in this solvothermal reaction for the growth of CuInZnSe nanoparticles can be summarized by the following equation:

Ethylenediamine

$$CuCl + xInCl3 + (1 - x)ZnCl2 + 2Se \quad Cu(InxZn1\text{-}x)Se2 \text{ nanocrystals} + \text{byproducts } 180\ ^\circ C$$

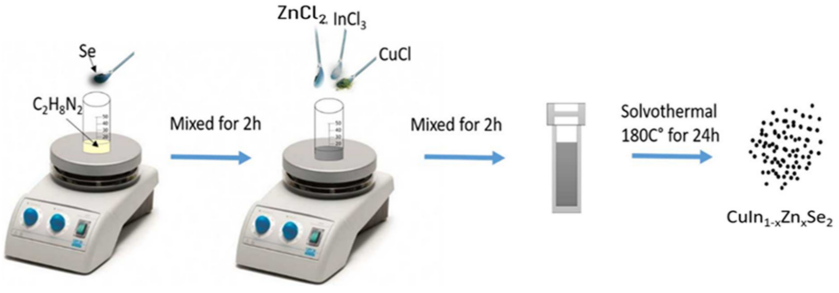


Figure 1. Solvothermal synthesis of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ powders.

3. Characterization

An X-ray diffraction instrument (XRD, l = 1.5406 Å) equipped with graphite monochromator Cu Ka radiation (Bruker D8 Advance, Billanca, Massachusetts, USA) was used to examine the crystal structure of the as-synthesized product, and the scanning rate was 0.01 deg/s. The operation voltage and current were maintained at 40 kV and 40 mA, respectively. The morphology of the as-synthesized powders was analyzed by a field-emission scanning electron microscope (SEM, INCA X Max, Oxford, England, accelerating voltage of 15 kV) with an energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) attachment, and transmission electron microscopy (TEM) analyses were carried out using JEOL JEM (1400—120 Kev, Tokyo, Japan). The FT-IR spectrometer (BRUKER Vertex 70, Billanca, MA, USA) with a spectral range of 450−4000 cm^{-1} was used to assess the molecular structure of the specimens. The optical absorption spectra were measured by a UV-vis double-beam spectrophotometer (RAYLEIGH UV-2601, Trafford Wharf Rd, Trafford Park, Stretford, Manchester, UK). Concerning XPS measurements, an Axis Nova instrument from Kratos Analytical (Trafford Wharf Rd, Trafford Park, Stretford, Manchester, UK) spectrometer with an Al Kα line (1486.6 eV) as an excitation source was used. The core level spectra were acquired with an energy step of 0.1 eV and using a constant pass energy mode of 20 eV (energy resolution of 0.48 eV). Concerning the calibration, binding energy for the C1 hydrocarbon peak was set at 285 eV. Then, data were analyzed with the CasaXPS software (Casa Software Ltd., Bay House, 5 Grosvenor Terrace, Teignmouth, UK). All the measurements were carried out at room temperature.

4. Results and Discussion

4.1. Structural Properties of $CuIn_{1-x}Zn_XSe_2$ Nanopowders

The crystallinity and the phase of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ powders with various values of x were analyzed by XRD analysis. The X-ray diagrams of the CuInZnSe powders presented in Figure 2 show that all the powders crystallized with a tetragonal chalcopyrite structure, confirmed by the presence of well-defined peaks at (112), (220), (312), (400), (332) and (228) and low-intensity peaks at (101) and (103). Another characteristic that can be obtained from the diffraction data is the decrease in the intensity of the diffraction peaks when the molar fraction of Zn_x is increased [11]. This observed result indicates a better crystallinity for low Zn_x atomic component in the CuInZnSe nanopowders. In addition, we noticed that the diffraction peaks for CuInZnSe move towards slightly higher diffraction angles (Figure 3) due to the increase in the atomic ratio Zn/In.

The incorporation of Zn in the $CuInSe_2$ structure caused a decrease in the volume of the elementary lattices (Table 1) because the radius of the Zn^{2+} ion (radius = 0.74 Å) is smaller than that of In^{3+} (radius = 0.81 Å). These results are in agreement with previous results in literature, where it was observed [12] that CuInZnSe peaks were shifted to higher diffraction angles with the incorporation of Zn.

Table 1. Chemical composition and structural parameters of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ (space group $1\bar{4}2d$).

Sample Name	Zn/(In+Zn)	2θ	FWHM	D (nm)	a (Å)	c (Å)
x = 0	0	26.69	0.3226	25	5.782	11.668
x = 0.05	0.05	26.67	0.2322	35	5.784	11.571
x = 0.11	0.11	26.65	0.2715	30	5.785	11.593
x = 0.16	0.16	26.71	0.3831	21	5.779	11.540
x = 0.21	0.21	26.73	0.4837	17	5.777	11.523

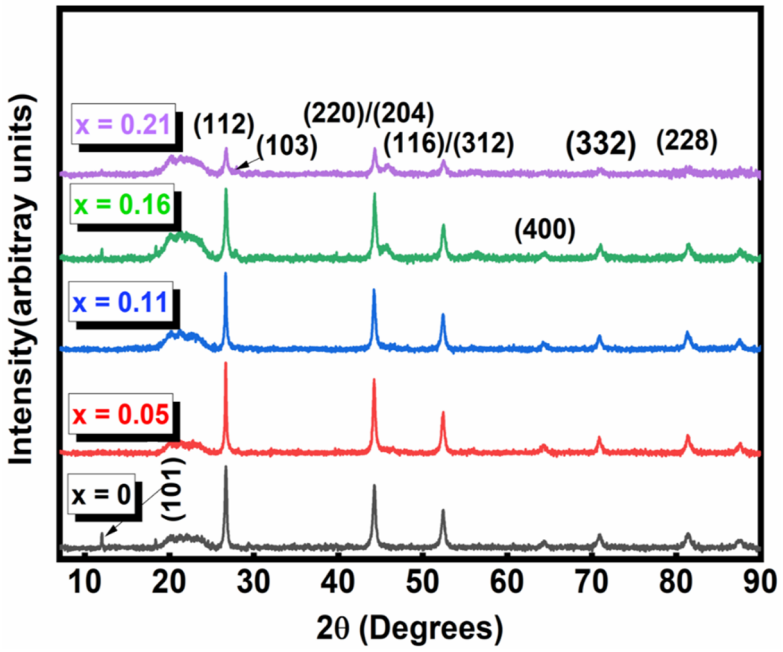


Figure 2. XRD patterns for $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ powders.

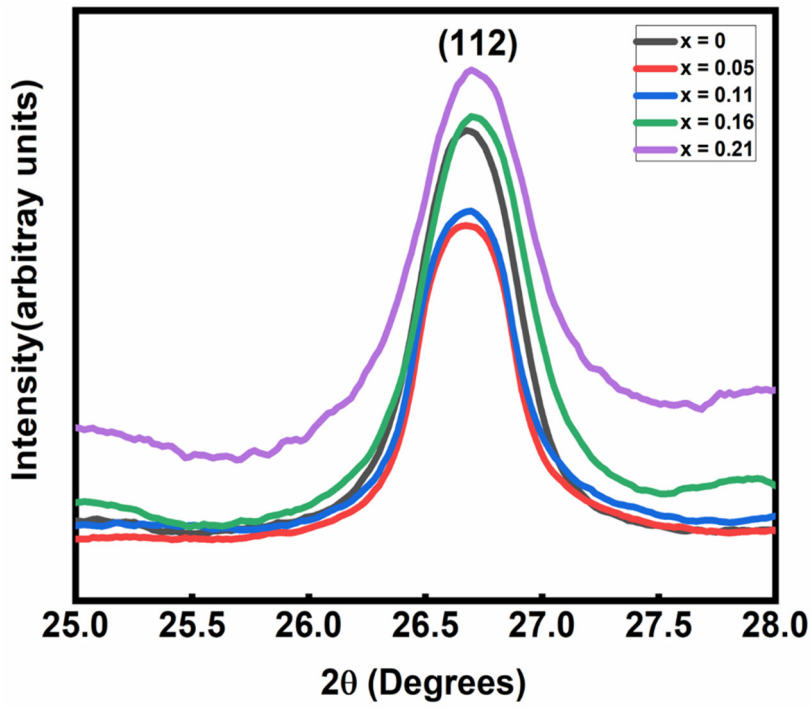


Figure 3. Zoom of XRD patterns for $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ powders.

The lattice parameters a and c of the $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ powders were calculated with Bragg's law, which gives the connection between the interplanar spacing (d_{hkl}) of the reflection set of crystalline planes and the sinus of half of the Bragg's angle (2θ) that the diffracted beam makes with the transmitted beam from the sample. Moreover, $2d_{hkl}\sin(\theta_{hkl}) = n\lambda\, d_{hkl}$ has well-defined mathematical connections for a given class of crystal structure. d_{hkl} is linked to the lattice parameters through the h, k and l Miller indices and is given by the reticular distance of the tetragonal structure of two successive lines:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

The mean crystallite size of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ powders with various values of x was determined using the Debye–Scherrer formula:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

where λ is the wavelength of the X-rays, β is defined at the full width at half maximum value (FWHM) and θ is the Bragg diffraction angle.

K is a constant, and it depends largely upon the crystallite shape. Values of 0.7 to 1.70 have been assumed for *K* by different investigators. Since in most cases the crystallite shape is unknown and may vary from crystal to crystal, it is probably best to define D as the mean dimension of the crystallite perpendicular to the diffracting plane (Dhkl). This definition has been shown to give a *K* value of about 0.9 when β is taken as the half-maximum line breadth. Therefore, we use this well-accepted value in the present work [13].

We note that in Figure 4, showing the variation in the grain size of the CuInZnSe powders as a function of the atomic ratio Zn/(Zn + In), the grain size or the crystalline quality first increases, indicating that the zinc atoms occupy vacant indium size. Then, the grain size decreases at the threshold of 0.05 with the increase in the atomic ratio Zn/(Zn + In). The zinc atoms are substituted to indium atoms. The decrease in the crystallite size is probably due to the small ion size of Zn^{2+} (radius = 0.74 Å) compared to that of In^{3+} (radius = 0.81 Å). These results are similar to those obtained with CuInGaSe powders [11] and radiofrequency (RF)-sputtered CuInZnS thin films [14], where the incorporation of impurities as Zn or Ga in the $CuInSe_2$ compound reduced the intensity of the peaks and the grain sizes from 24.8 to 22.5 nm. The behavior of Zn is the same as the behavior of Ga in CuInSe powders.

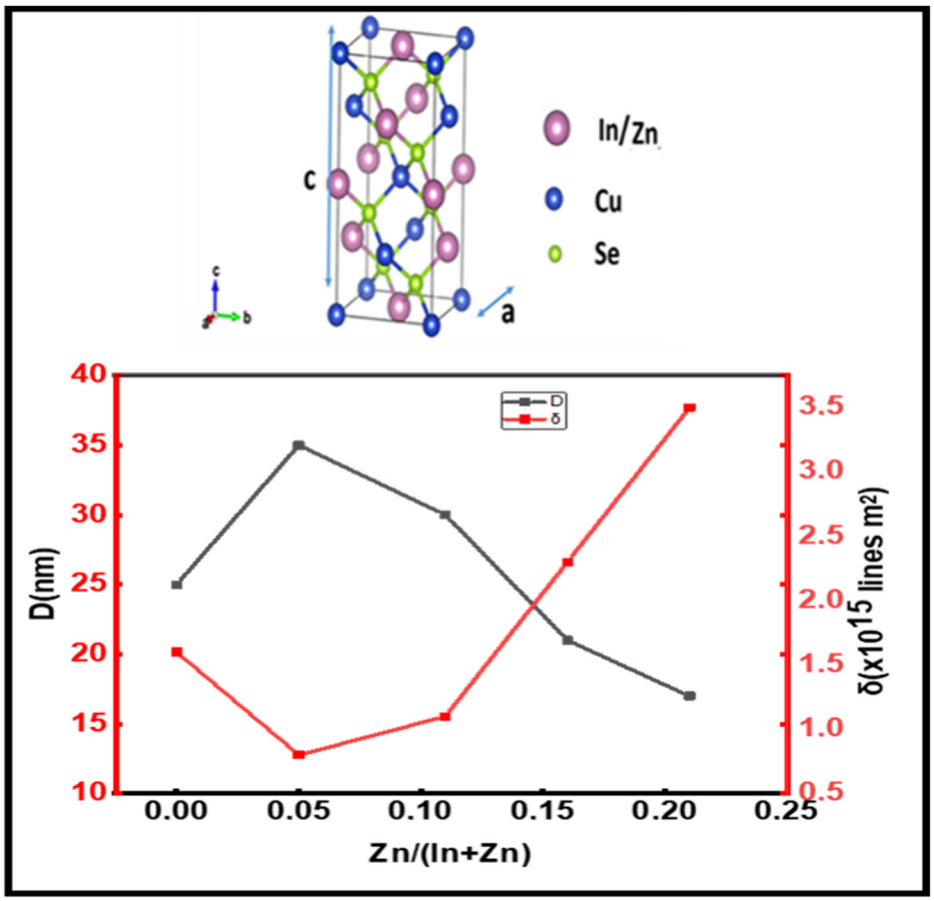


Figure 4. Variation in the dislocation density (δ) and grain sizes (D) for $CuIn1_{-x}Zn_xSe_2$ powders as a function of the atomic ratio Zn/(In+Zn).

The dislocation density (δ) may also be considered as a measure of the defects amount in the compound. δ is defined as the length of the dislocation lines per unit surface of unit cell of the crystal and was calculated using the Williamson and Smallman formula [15]:

$$\delta = n/D^2$$

where n is a factor that gives the minimum dislocation density when n has a value of 1, and D is the crystallite size. It has become a fundamental building block in the explanation of dislocations and incorporation of Zn into crystal structures.

Figure 4 shows the variation in the dislocation density as a function of the atomic ratio Zn/(In + Zn). As shown in Figure 4, the dislocation density first decreases with small variations of Zn/(In + Zn) until the atomic ratio equals 0.11. Then, δ increases with higher values of the atomic ratio Zn/(In + Zn), which shows that more defects are created with the penetration of Zn in $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ powders [16,17]. Figure 4 shows that the best crystalline structure is achieved only up to an atomic ratio Zn/(In +Zn) of 0.05.

4.2. Morphology and Compositional Analysis of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ Nanopowders

EDX was used to determine the chemical composition of the elements found in $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ powders. The EDX analysis leads to a large uncertainty regarding the measurement of powders because the analyzed medium is inhomogeneous since the analysis concerns the grains of the powder and, possibly, some empty zones between the grains. To gain precision, we analyzed several points for each sample, which decreased the uncertainty of the measurement. Systematically, we measured ten zones per sample, and we gave the average value in Table 2. The EDX results presented in Table 2 reveal the presence of Cu, In, Zn and Se with the adequate atomic ratio of Zn/(In + Zn). The EDX results presented in Table 2 show that the atomic percentage of indium decreased with the increase in the concentration of Zn_x in $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ powders. The apparent reduction of indium in $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ powders in the form of Zn_x is due to an anti-site substitution of Zn_x in the sites of indium within the chalcopyrite structure [14]. A slight variation was also noticed between the composition of the individual particles measured by EDX and the ratio of the precursor taken at the starting precursor composition. If we take into account the uncertainty, there is no significative difference. Moreover, the measurement gives a trend that, as expected, the at % Zn of the final product increases with the initial concentration.

Table 2. Composition of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ powders as a function of the composition of the precursor solution.

x	Precursor Composition				Measured by EDX			
Zn/ (In + Zn)	**at % Cu**	**at % In**	**at % Zn**	**at % Se**	**at % Cu**	**at % In**	**at % Zn**	**at % Se**
0	25	25	-	50	25 ± 1	23± 1	-	52 ± 1
0.05	25	23.5	1.5	50	24 ±1	18± 1	1 ± 1	57 ± 1
0.11	25	22.5	2.5	50	25±1	17± 1	2 ± 1	56 ± 1
0.16	25	21.5	3.5	50	31±1	16± 1	3 ± 1	50 ± 1
0.21	25	20.5	4.5	50	29±1	15± 1	4 ± 1	52 ± 1

The morphologies of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ powders with various of values of x, synthesized by the solvothermal method, were observed by SEM and TEM. The SEM images in Figure 5 show that the $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ powders include ball microspheres and interconnected nano-platelets. These nano-objects resemble desert rose-like structures at a higher magnification [18,19], as shown in Figure 6. The size of the nanoballs is larger than the average crystallite size determined by XRD. This can be explained by the fact that each particle observed by SEM is formed of several crystallized grains. Additionally, we do not measure the same entity; XRD gives the size of the grains perpendicularly, while the SEM

gives the size of the grains on the surface, so parallel to the surface. These results show that the particle size decreases with the percentage increase in Zn in CuInZnSe powders.

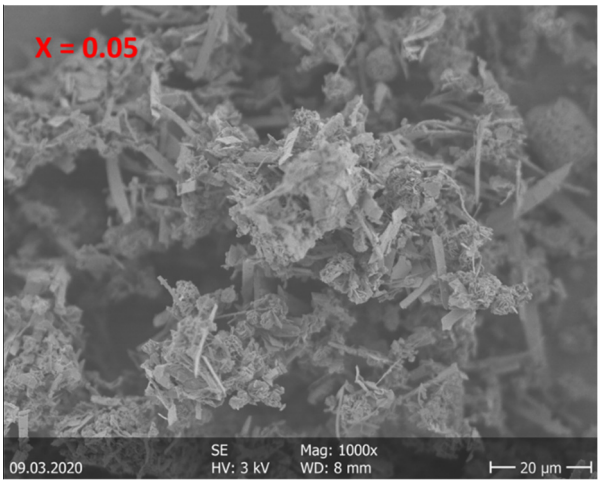


Figure 5. SEM images of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ powders.

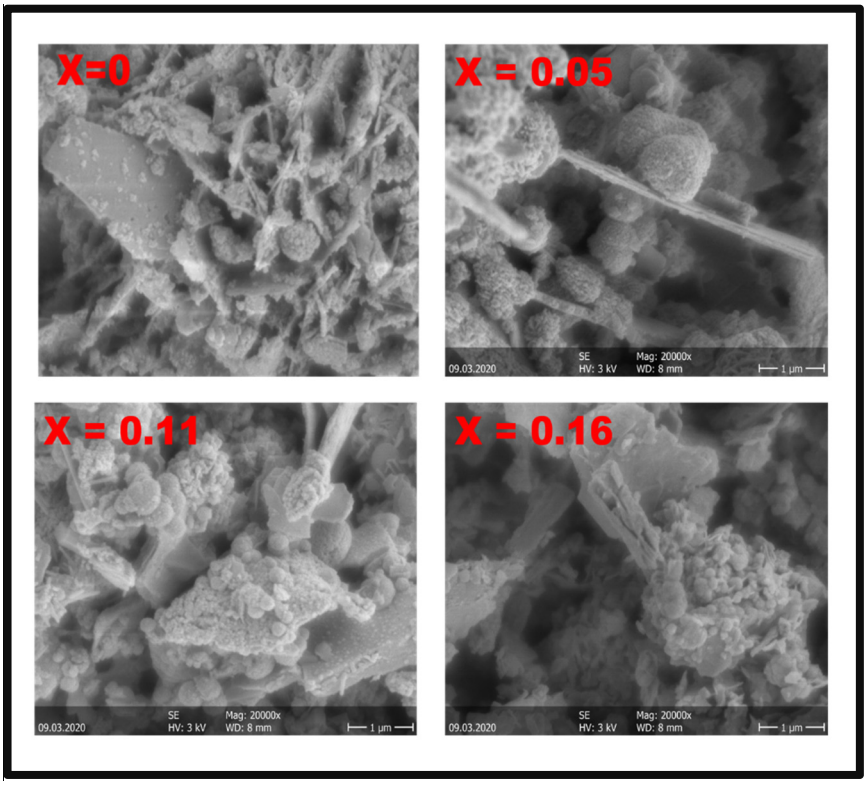


Figure 6. Zoom on $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ powders with SEM.

TEM images are used to obtain more information on the structure and shape of the nanoparticles that make the $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ powders with various contents of Zn_x synthesized by the solvothermal method. The TEM images in Figure 7 show that the powders consist of spherical-shaped agglomerated nanoparticles. The morphology of the particles not perfectly spherical also contributed to their deviation from a mean size shape in which many small building blocks are connected in a large network. The size of these particles was determined by statistical counting using the ImageJ software, ranging from 55 to 25 nm. These results suggest that they give a correct idea since they are confirmed by the DRX. The average size of the nanoparticles as determined by TEM indicates that

the particles are likely not small enough to exhibit size quantization effects, although nanoparticles are not truly "quantum dots". The material is largely aggregated; however, we are optimistic that these precursors may yet provide a route to colloidal chalcopyrite quantum dots [20]. On the other hand, these compounds can be used for the preparation of $CuInSe_2/NiFe_2O_4$ nanocomposites by a simple MOF-assisted synthesis at moderate temperatures from the perspective of photocatalyst applications in the degradation of endocrine disruptors in an aqueous medium [21].

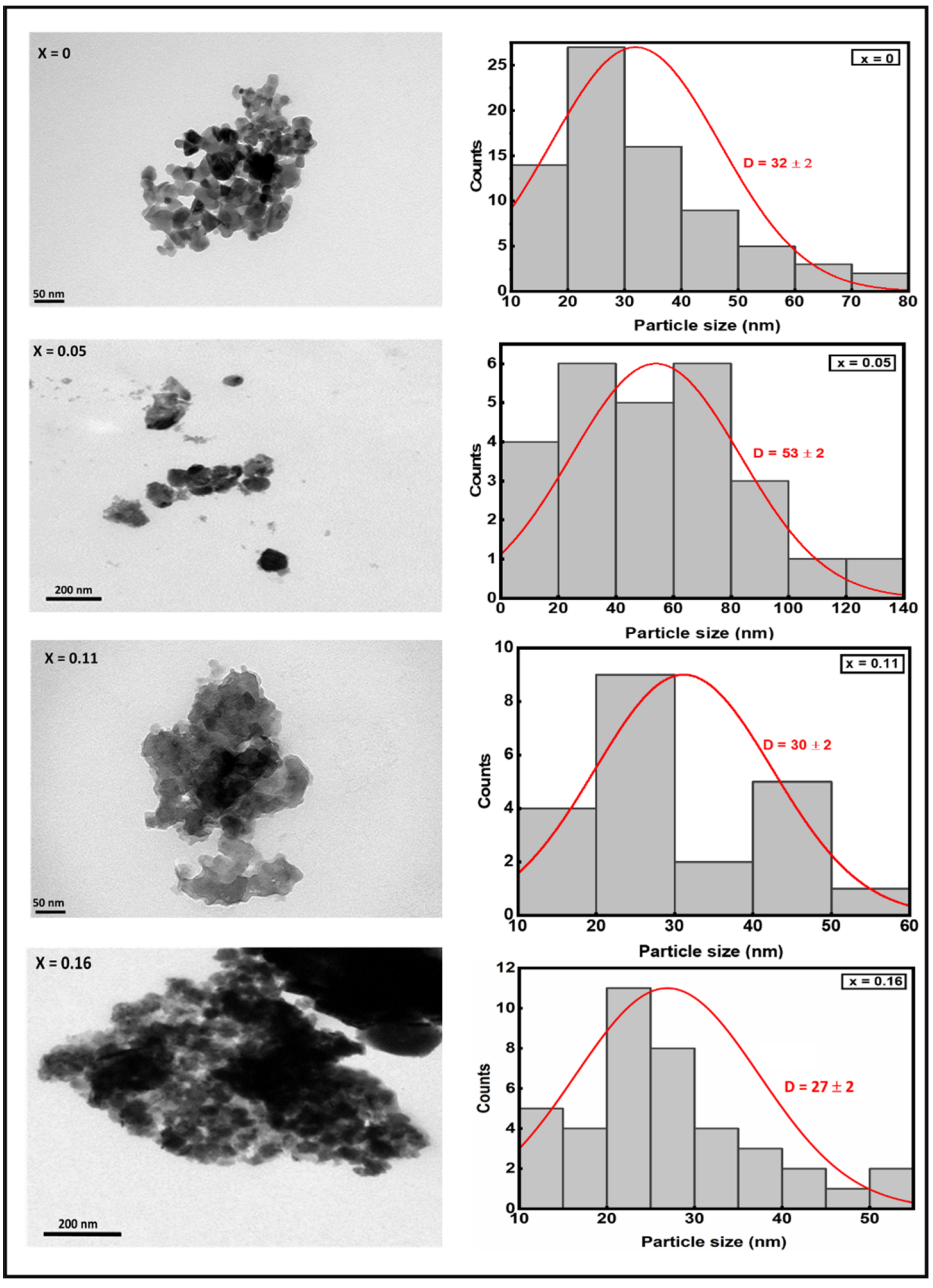


Figure 7. TEM images and particle size distribution of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ powders.

4.3. Elemental Analysis of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ Nanopowders

In Figure 8, the shape of the spectra of the different elements, $Cu2p_{3/2}$, $In3d_{5/2}$, $Zn2p_{3/2}$ and Se_{3d} present in the samples show that they are not oxidized. This is particularly explicit in the case of Cu; it is known that the spectrum of copper oxide is completely different from that of Cu present in chalcopyrite compounds (inset Figure 8a) [22,23]. The binding energies of the different elements can be deduced from Figure 8. For Cu $2p_{3/2}$

and $2p_{1/2}$, they are 932.4 eV and 952.2 eV, respectively. From Figure 8b, the $In3d_{5/2}$ and In $3d_{3/2}$ binding energies are 444.9 eV and 452.4 eV, while the values estimated for $Se3d_{5/2}$ and $Se3d_{3/2}$ are 54.5 eV and 55.7 eV, respectively. These binding energies are in agreement with those reported in the literature for chalcopyrite structures [24,25]. Figure 8c shows the XPS spectrum of Zn2p, where it can be seen that $Zn2p_{3/2}$ and $Zn2p_{1/2}$ are situated at 1021.9 eV and 1044.9 eV, respectively. This means that there is a small increase in the Zn orbital energies in comparison with the expected values for pure Zn [22]. This small shift corresponds to electron exchange with Se, which confirms the Zn substitution to In.

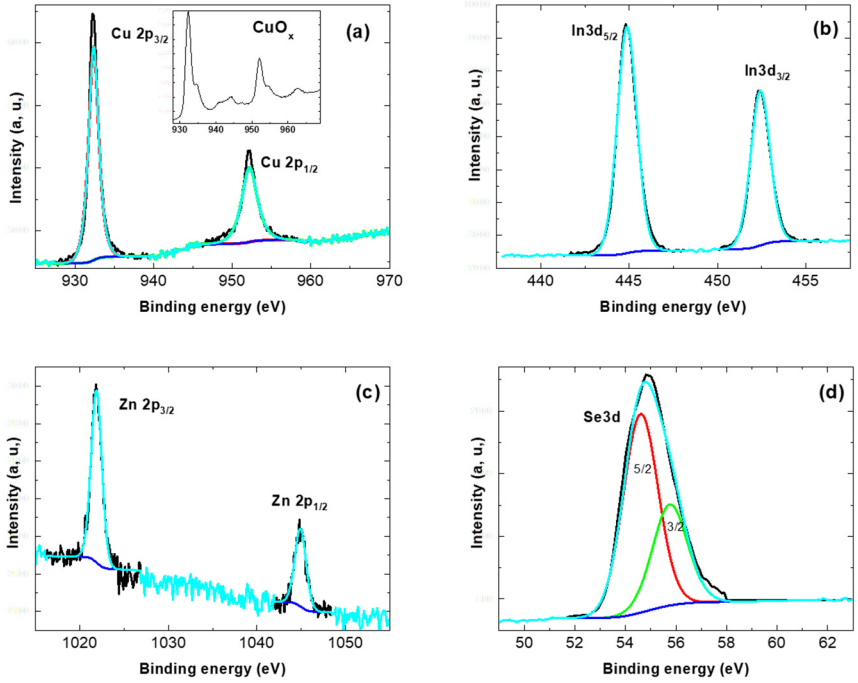


Figure 8. XPS spectra of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ powder with x = 0.21, (**a**) Cu2p, (**b**) In3d, (**c**) Zn2p and (**d**) Se3d.

In Figure 9, it can be seen clearly that the intensity of the Zn signal increases with the x value. The x values were determined by EDS, and it is remarkable that the relative intensity of the lines detected by XPS follows these values fairly closely. Thus, the XPS study confirms the presence of Zn and its interaction with the atoms of the $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ compound.

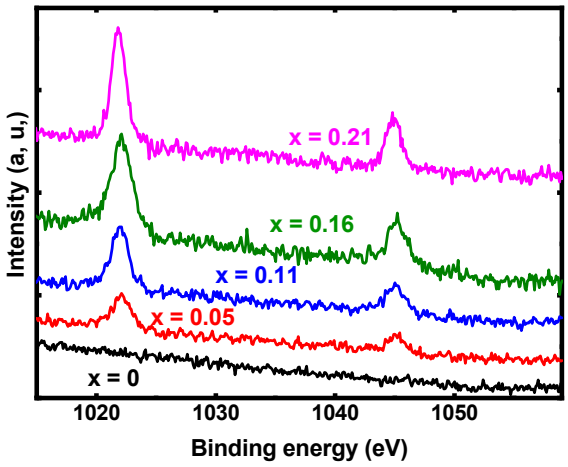


Figure 9. Evolution of the XPS spectrum of Zn2p with the Zn concentration in $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ powder.

4.4. Optical Properties of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ Nanopowders

FT-IR spectroscopy is known as one of the most convenient methods to find information about the chemical bonding of matter and elemental constituents [26]. The infrared spectra in Figure 10 were obtained after the analysis of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ powders with infrared light. These spectra show that the absorption peaks attributed to ethylene diamine are absent. Because of the modest amount of Zn used, the spectra are largely similar. The peaks typical of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ bounds decrease in intensity as x increases. The typical peaks at 482, 561, 651, 671 and 970 cm^{-1} [27] represent Zn-Se vibrations. Peaks representing Zn-Se vibrations may be found at 482, 717 and 823 cm^{-1}. This confirms the effective formation of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ composites. Another feature that can be obtained from IR data is that the absorption of CuInZnSe powders shifts to shorter wavelengths with increasing atomic ratio Zn/(In + Zn) [28]. These FT-IR results confirm that ethylenediamine can behave as a complex ligand and form stable complexes with CuCl, $InCl_3$, $ZnCl_3$ and powdered Se.

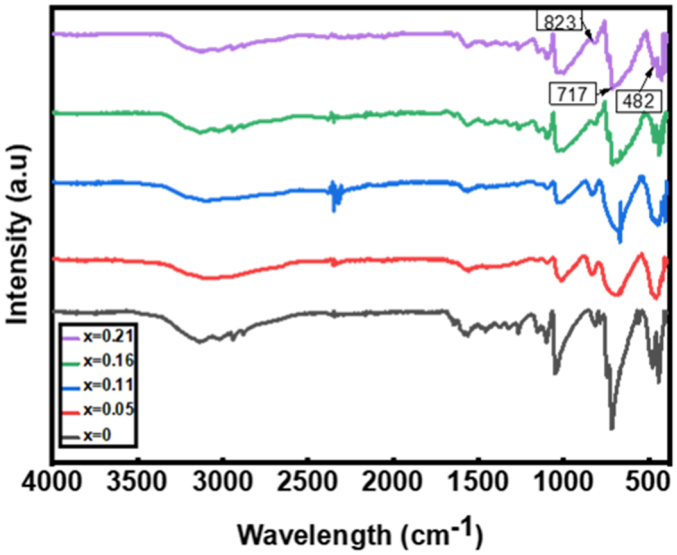


Figure 10. FT-IR spectra of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ powders.

Absorbance measurements on $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ powders using UV-vis spectroscopy in the wavelength range from 200 to 1100 nm at room temperature were performed to deter-mine the optical parameters of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$. The sample was dispersed in absolute ethanol (≥99.9%) under intense sonication for 20 min and ethanol was used as a reference. We calculated the band gap of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ from UV-vis absorption data using the Tauc Plot method.

In the Tauc Plot method, it is necessary to extrapolate to zero the linear part of the curve representing the Davis and Mott relation $(\alpha h\nu)^n = K(h\nu - Eg)$ [29],where α is the absorption coefficient, K is a constant, $h\nu$ is the photonic energy, Eg is the energy of the band gap and n represents the nature of transition. For direct band gap material, n = 2, while for indirect band gap material, n = 1/2. The Davis and Mott relation can be further expressed as $(2.303 \times A \times 1240/\lambda)^n = K(1240/\lambda - Eg)$ [30], where A and λ are the absorbance and wavelength, respectively, obtained from the absorption spectra of the nanoparticles. A plot of this relation gives an absorption curve in which its tangent gives the energy band gap of the nanoparticles [30].

Chalcopyrite $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ is a direct band gap semiconductor, so to determine their band gap, we extrapolate the linear part of the curve representing the $(\alpha h\nu)^2$ function to zero. Figure 11 shows the result of $(\alpha h\nu)^2$ as a function of $h\nu$. Based on these results, the energy of the band gap can be estimated with 0.05 eV error. Figure 12 represents the variation in the values of the forbidden band as a function of the atomic ratio Zn/(In + Zn). From these results, we deduce that the increase in the atomic ratio Zn/(In + Zn) is followed by the increase in the band gap, and this may be due to the displacement of the

$CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ conduction band to higher energy levels and the valence band to lower energy levels. Therefore, the band gap of these compounds increases [31]. All these results show that the role of zinc is identical to that of aluminum in Cu (In, Al) Se_2 powders [32,33] as well as gallium in Cu (In, Ga) Se_2 powders [11,31,34,35]. In the latter case, Zn is cheaper than Ga concerning the ease of acquisition because it is a natural component of the Earth's crust and is an integral part of our environment, while Ga is a rare chemical element. In nature, gallium is present only to a small extent and mainly as a mixture in aluminum, zinc or germanium ores; gallium minerals are very rare.

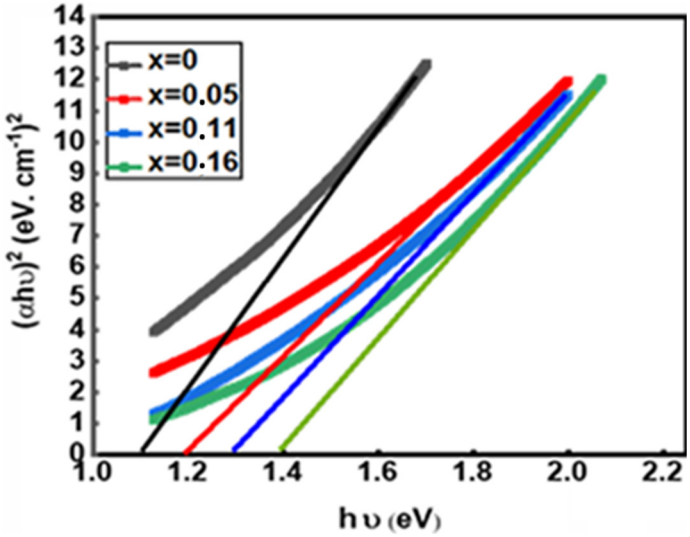


Figure 11. Tauc function of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ powder.

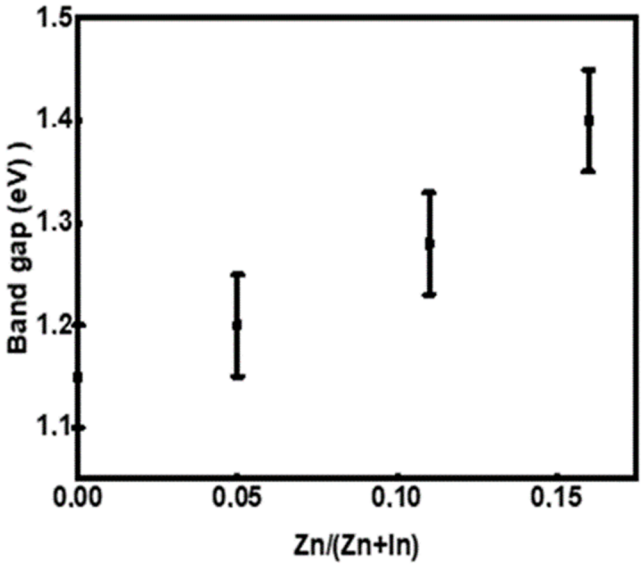


Figure 12. Band gap as a function of x of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ powders.

5. Conclusions

In this work, we synthesized $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ nanoparticles using a simple, less expensive and faster method, the solvothermal method. The effects of various Zn contents on the properties of the as-synthesized CuInZnSe nanoparticles were investigated in detail.

The results of CuInZnSe synthesis show that the structural and optical properties of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ are influenced by the atomic percentage of Zn. XRD diagrams have shown that the chalcopyrite phase is well formed when the atomic percentage of zinc is lower in $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$. Through SEM and TEM analyses, $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ powders have also been

observed to be composed of agglomerated nanoparticles of spherical shape, resembling desert rose-like structures at higher magnification. Optical measurements indicate that $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ has a direct band gap which is increased with the incorporation of zinc into $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$. The results obtained in this study demonstrate that Zn can be an effective candidate for substitution in chalcopyrite structures.

Therefore, the as-synthesized $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ nanoparticles can be used for the preparation of $CuInSe_2/NiFe_2O_4$ nanocomposites by simple MOF-assisted synthesis at moderate temperatures from the perspective of photocatalyst applications in the degradation of endocrine disruptors in an aqueous medium.

Author Contributions: K.B. (Khedidja Benameur) contributed to the article by Conceptualization, methodology, formal analysis and preparation—writing original draft, Y.M. contributed to the article by Conceptualization, methodology and formal analysis, provided the valuable comments in writing this paper and reviewed the final draft of manuscript. K.B. (Kheirddine Benchouk) administrated the project and supervised the data curation; A.L. contributed on visualization and investigation, R.B. supervised the methodological activities, reviewed the final draft and funding acquisition. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data sharing is not applicable to this article.

Acknowledgments: We would like to thank the Algerian government of the National Exceptional Program (PNE) who supported this work through a grant. The authors would also like to thank Jean Christian Bernède from the French National Centre for Scientific Research Institut des Matériaux Jean Rouxel, Alexandre Abherve and Romain Mallet from MOLTECH-Anjou and SCIAM (University of Angers) for their help in the characterization of samples and fruitful discussions.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Choi, I.J.; Jang, J.W.; Lee, S.M.; Yeon, D.H.; Jo, Y.H.; Lee, M.H.; Yun, J.H.; Yoon, K.H.; Cho, Y.S. Electrical and photovoltaic characteristics of $CuInSe_2$ thin films processed by nontoxic Cu–In precursor solutions. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2013**, *46*, 245102. [CrossRef]
2. Gremenok, V.; Zaretskaya, E.; Siarheyeva, V.; Bente, K.; Schmitz, W.; Zalesski, V.; Möller, H. Investigation of $CuInZnSe_2$ thin films for solar cell applications. *Thin Solid Films* **2005**, *487*, 193–198. [CrossRef]
3. Stroyuk, O.; Raevskaya, A.; Gaponik, N. Solar light harvesting with multinary metal chalcogenide nanocrystals. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 5354–5422. [CrossRef] [PubMed]
4. Bouich, A.; Hartiti, B.; Ullah, S.; Ullah, H.; Touhami, M.E.; Santos, D.M.F.; Mari, B. Optoelectronic characterization of $CuInGa(S)_2$ thin films grown by spray pyrolysis for photovoltaic application. *Appl. Phys. A* **2019**, *125*, 579. [CrossRef]
5. Amerioun, M.H.; Ghazi, M.E.; Izadifard, M. Studying physical properties of $CuInS_2$ absorber layers grown by spin coating method on different kinds of substrates. *Mater. Res. Express* **2018**, *5*, 036408. [CrossRef]
6. Aslan, F.; Zarbali, M.; Yesilata, B.; Mutlu, I. Effects of Cu/In ratio and annealing temperature on physical properties of dip-coated $CuInS_2$ thin films. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2013**, *16*, 138–142. [CrossRef]
7. Mousavi, S.; Müller, T.; Karos, R.; de Oliveira, P. Faster synthesis of CIGS nanoparticles using a modified solvothermal method. *J. Alloys Compd.* **2016**, *659*, 178–183. [CrossRef]
8. Benameur, K.; Mouchaal, Y.; Benchouk, K.; Laafer, A.; Barille, R. Synthesized and characterizations nanoparticles of chalcopyrite alloy $CuIn_1$-$xFexSe_2$. *Inorg. Chem. Commun.* **2022**, *136*, 109165. [CrossRef]
9. Shin, Y.M.; Lee, C.S.; Shin, D.H.; Kwon, H.S.; Park, B.G.; Ahn, B.T. Surface modification of CIGS film by annealing and its effect on the band structure and photovoltaic properties of CIGS solar cells. *Curr. Appl. Phys.* **2015**, *15*, 18–24. [CrossRef]
10. Kondrotas, R.; Colina, M.; Guc, M.; Neuschitzer, M.; Giraldo, S.; Alcobé, X.; Oliva, F.; Sánchez, Y.; Pistor, P.; Izquierdo-Roca, V.; et al. Towards In-reduced photovoltaic absorbers: Evaluation of zinc-blende $CuInSe_2$-ZnSe solid solution. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2017**, *160*, 26–33. [CrossRef]
11. Ben Marai, A.; Ben Belgacem, J.; Ben Ayadi, Z.; Djessas, K.; Alaya, S. Structural and optical properties of $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ nanoparticles synthesized by solvothermal route. *J. Alloys Compd.* **2016**, *658*, 961–966. [CrossRef]
12. Takei, K.; Maeda, T.; Gao, F.; Yamazoe, S.; Wada, T. Crystallographic and optical properties of $CuInSe_2$–ZnSe system. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2014**, *53*, 05FW07. [CrossRef]

13. Bartan, S.F. Crystallite-size determination from line broadening and spotty patterns. In *Handbook of X-rays*; Kaeble, E.F., Ed.; McGraw-Hill: New York, NY, USA, 1967.
14. Wibowo, R.A.; Kim, K.H. Band gap engineering of RF-sputtered $CuInZnSe_2$ thin films for indium- reduced thin-film solar cell application. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 941–944. [CrossRef]
15. 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. *Philos. Mag.* **1956**, *1*, 34–46. [CrossRef]
16. Dhas, C.R.; Christy, A.J.; Venkatesh, R.; Kirubakaran, D.D.; Sivakumar, R.; Ravichandran, K.; Raj, M.E.; Sanjeeviraja, C. Effect of sputtering power on properties and photovoltaic performance of CIGS thin film solar cells. *Mater. Res. Innov.* **2016**, *21*, 286–293. [CrossRef]
17. Ajili, M.; Castagné, M.; Turki, N.K. Characteristics of $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$ thin films synthesized by chemical spray pyrolysis. *J. Lumin.* **2014**, *150*, 1–7. [CrossRef]
18. Khanaki; Abdizadeh, H.; Golobostanfard, M.R. Effects of process sparameters on the synthesis and characterization of $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ nanopowders produced by new modified solvothermal method. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2013**, *16*, 1397–1404. [CrossRef]
19. Mandati, S.; Dey, S.R.; Joshi, S.V.; Sarada, B.V. Two-dimensional $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ nano-flakes by pulse electrodeposition for photovoltaic applications. *Sol. Energy* **2019**, *181*, 396–404. [CrossRef]
20. Castro, S.L.; Bailey, S.G.; Raffaelle, R.P.; Banger, K.K.; Hepp, A.F. Nanocrystalline chalcopyrite materials ($CuInS_2$ and $CuInSe_2$) via low-temperature pyrolysis of molecular single-source precursors. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3142–3147. [CrossRef]
21. Jiang, Z.; Feng, L.; Zhu, J.; Liu, B.; Li, X.; Chen, Y.; Khan, S. Construction of a hierarchical $NiFe_2O_4/CuInSe_2$ (p-n) heterojunction: Highly efficient visible-light-driven photocatalyst in the degradation of endocrine disruptors in an aqueous medium. *Ceram. Int.* **2021**, *47*, 8996–9007. [CrossRef]
22. Moulder, J.F.; Stickle, W.F.; Sobol, P.E.; Bomben, K.D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Chastain, J., Ed.; PerkinElmer Corporation: Eden Prairie, MN, USA, 1992.
23. Drici, A.; Mekhnache, M.; Bouraoui, A.; Kachouane, A.; Bernède, J.; Amara, A.; Guerioune, M. $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ co-evaporated thin films from simple tungsten baskets—Influence of the gallium source. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *110*, 76–82. [CrossRef]
24. Kohiki, S.; Nishitani, M.; Nishikura, K.; Negami, T.; Terauchi, M.; Hirao, T. Characterization of molecular beam deposited $CuInSe_2$ thin films. *Thin Solid Films* **1992**, *207*, 265–269. [CrossRef]
25. Segmane, N.E.H.; Abdelkader, D.; Amara, A.; Akkari, A.D.C.; Khemiri, N.; Bououdina, M.; Kanzari, M.; Bernède, J.C. Structural characterization and optical constants of $CuIn_3Se_5$ vacuum and air annealed thin films. *Opt. Mater.* **2018**, *75*, 686–694. [CrossRef]
26. Souici, F.Z.; Benhaoua, B.; Saïdi, H.; Boujmil, M.F.; Rahal, A.; Benhaoua, A.; Aida, M.S. Influence of rapide thermal annealing in argon atmosphere on properties of electrodeposited $CuInSe_2$ thin films: Structural and optical study. *Chalcogenide Lett.* **2019**, *16*, 79–87.
27. Ahamed, A.J.; Ramar, K.; Kumar, P.V. Synthesis and characterization of ZnSe nanoparticles by co-precipitation method. *J. Nanosci. Technol.* **2016**, *2*, 148–150.
28. Han, Z.; Zhang, D.; Chen, Q.; Hong, R.; Tao, C.; Huang, Y.; Ni, Z.; Zhuang, S. Synthesis of single phase chalcopyrite $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ ($0 \leq x \leq 1$) nanoparticles by one-pot method. *Mater. Res. Bull.* **2014**, *51*, 302–308. [CrossRef]
29. Dhatarwal, G.P.; Sengwa, R.J. Poly(vinyl pyrrolidone) matrix and SiO_2, Al_2O_3, SnO_2, ZnO, and TiO_2 nanofillers comprise biodegradable nanocomposites of controllable optical properties for optoelectronic applications. *Optik* **2021**, *241*, 167215. [CrossRef]
30. Ekennia, A.; Uduagwu, D.; Olowu, D.; Nwanji, O.; Oje, O.; Daniel, B.; Mgbii, S.; Emma-Uba, C. Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using leaf extracts of *Alchornea laxiflora* and its *tyrosinase* inhibition and catalytic studies. *Micron* **2021**, *141*, 102964. [CrossRef]
31. Vahidshad, Y.; Tahir, M.N.; Zad, A.I.; Mirkazemi, S.M.; Ghasemzadeh, R.; Huesmann, H.; Tremel, W. Structural and optical study of Ga^{3+} substitution in $CuInS_2$ nanoparticles synthesized by a one-pot facile method. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 24670–24679. [CrossRef]
32. Exstrom, C.L.; Olejníček, J.; Darveau, S.A.; Mirasano, A.; Paprocki, D.S.; Schliefert, M.L.; Ingersoll, M.A.; Slaymaker, L.E.; Soukup, R.J.; Ianno, N.J.; et al. Solvothermal preparation, processing, and characterization of nanocrystalline $CuIn_{1-x}Al_xSe_2$ Materials. *MRS Proc.* **2009**, *1165*, 503. [CrossRef]
33. Murali, B.; Krupanidhi, S.B. Tailoring the $Cu(In,Al)S_2$ nanostructures for photonic applications. In Proceedings of the 2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), Tampa, FL, USA, 16–21 June 2013; IEEE: Manhattan, NY, USA, 2013. [CrossRef]
34. Latha, M.; Devi, R.A.; Velumani, S. Hot injection synthesis of $Cu(In,Ga)Se_2$ nanocrystals with tunable bandgap. *Opt. Mater.* **2018**, *79*, 450–456. [CrossRef]
35. Latha, M.; Devi, R.A.; Velumani, S.; Oza, G.; Reyes-Figueroa, P.; Rohini, M.; Becerril-Juarez, I.G.; Yi, J. Synthesis of $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ nanoparticles by thermal decomposition method with tunable ga content. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, *15*, 8388–8394. [CrossRef] [PubMed]

Optimization of structural and optical properties of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ thin films by zinc incorporation

K. BENAMEUR[a], Y. MOUCHAAL[a,b,*], B. KOUSKOUSSA[a], A. TAB[c], K. EL ASSAD ZEMALLACH OUARI[a,b], E. EL-MENYAWY[d], K. BENCHOUK[a], K. ABDELBACET[a]

[a]*Laboratoire de Physique des Couches Minces et Matériaux pour L'Electronique (LPCMME), Université Oran 1 Ahmed Ben Bella, BP 1524 Oran El-Mnaouer, Algeria*

[b]*Département de Physique, Faculté des Sciences Exactes, Université Mustapha Stambouli de Mascara, B.P. 305, Mascara 29000, Algeria*

[c]*Physics Department, Science Faculty, Oran University of Sciences and Technology USTO-MB, BP1505 Oran, Algeria*

[d]*Solid State Electronics Laboratory, Solid State Physics Department, Physics Research Division, National Research Centre, 33 El-Bohouth St., Dokki, Giza 12622, Egypt*

In the present work, we investigate on the effect of incorporating zinc into $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ thin layer structures aiming to improve its optoelectronic performances towards application as active layers in thin layers photovoltaic cells. During this work, we have shown that the atomic percentage of Zn in the $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ thin films influences the structural, optical and morphological properties of the produced layers. $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ films with various zinc compositions were synthesized by in situ annealing of Cu/In/Zn/Se multilayers after sequential deposition of Cu, In, Zn and Se thin films on unheated glass substrates using thermal evaporation method. Thermal annealing was carried out using halogen lamp under vacuum at 10^{-4} Pa. The chalcopyrite phase, polycrystalline nature, film homogeneity and stoichiometry were illustrated and studied using appropriate analysis. The grain size had a decreasing behavior from 120 nm to 40 nm with increasing zinc percentage. Optical study showed electronic energy gap values of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ compounds increases from 1.15 eV to 1.75 eV with the increase in the molar fraction of zinc. The results carried in this study demonstrated that zinc can be an effective candidate for In substitution in chalcopyrite structures with an effect similar to gallium and aluminum aiming to reduce the cost and to adjust the energy gap by adapting the In / Zn atomic ratio which permit to optimize the absorption of the solar spectrum.

(Received May 20, 2021; accepted

Keywords: $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$, Chalcopyrite structures, Sequential deposition, Photovoltaic cells

1. Introduction

Nowadays thin-film solar cells based on chalcopyrite materials such as $CuInSe_2$ [1], $CuGaSe_2$ [2], Cu (In, Ga) Se_2 [3], $CuInAlSe_2$ [4] have a particular interest due to their easy manufacturing, cost-reduction potential, stability, flexibility and aesthetic design options [5]. This quality of solar cells largely depends on the choice of material used to make the absorbent layer enabling using light rays for generating free electrical charges. For this, copper and indium selenide ($CuInSe_2$) is a good promising candidate for absorbent materials in thin film photovoltaic devices due to its good thermal stability, its direct gap of around Eg = 1.04 eV, and of their high absorption coefficient $105cm^{-1}$ [6]. One of the major challenges in photovoltaic devices based on this material is the existence of indium. Unlike copper, indium is a rare metal on earth, which constitutes an obstacle to the development of new materials such as $CuInSe_2$. This led us to look for other materials that provide improved performance for application in the photovoltaic field.

Our objective is to optimize a new absorber compound similar to $CuInSe_2$ in thin layer by substituting indium with another abundant and less expensive element like zinc allowing to manufacture a thin film solar cell with a high open circuit voltage (V_{OC}) and low cost. This new compound is $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ (CIZS) which offers the advantage of adapting the appropriate values of the network parameters and the band gap energy [7]. In addition, permits achieving a sufficient energy conversion efficiency to compete with the more developed thin film technologies [5]. This quaternary compound can be synthesized by several techniques such as sputtering [8], spray pyrolisis [9], RF-sputtering [10] and DC magnetron [11]. In this study, we synthesized $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ films with different percentage of zinc by in-situ annealing of Zn / In / Cu / In / Zn / Se sequential deposited structure using thermal evaporation. Then, by characterizing their crystalline and optical properties by XRD, EDX, SEM, AFM, XPS and UV-visible we studied the influences of Zn percentage in composition and opto-electrical properties of the obtained microstructures.

2. Experimental details

2.1. Films preparation

For chalcopyrite structures deposition we used as substrate microscopic glass cleaned with soap, acetone, ethanol and rinsed with distilled water then they were introduced after drying in the vacuum chamber. For the sequential deposition of metals we used as deposit source,

metallic elements (99.99% Sigma Aldrich), three tungsten crucibles for the deposition of copper, zinc and selenium and a molybdenum crucible for the deposition of indium.

The $CuIn_{1-X}Zn_XSe_2$ polycrystalline structures with different zinc compositions were deposited as schematized in figure 1 by sequential thermal evaporation of the Zn / In / Cu / Se layers in the appropriate atomic ratio under vacuum 7.10^{-4} Pa where the number of layers was 4, 4, 3 and 1 for Zn, In, Cu and Se respectively. The thickness and deposition rate of the individual layers were checked in-situ using a quartz microbalance. A detail on the thicknesses and deposition rates of the various elements is detailed in table 1.

After the sequential deposition by successive layers according to this chosen configuration, the metal alloy has undergone an in-situ thermal annealing by halogen lamps under vacuum 10^{-3} Pa at a temperature of 350 ° C for 30 min in order to synthesize $CuIn_{1-X}Zn_XSe_2$ alloy layers. The total thickness of the $CuIn_{1-X}Zn_XSe_2$ films is measured by Dektak XT stylus profiler having an order of 400 nm and 600 nm respectively.

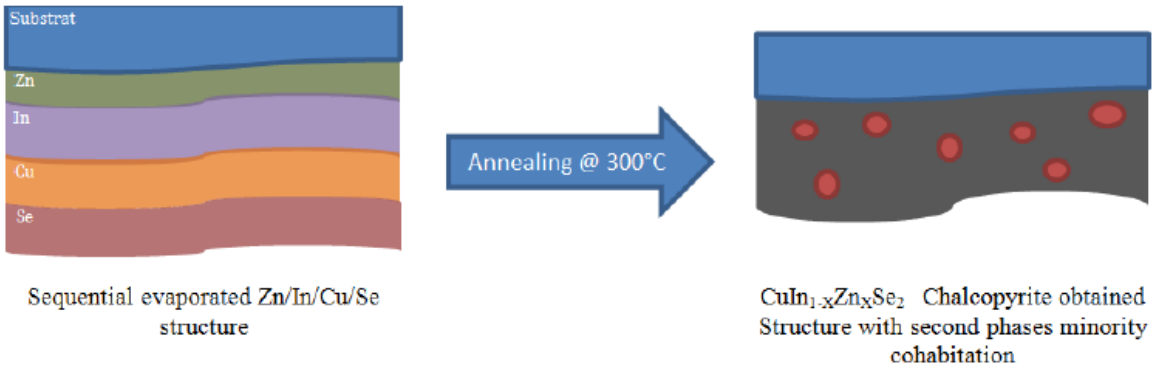


Fig. 1. $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ structures preparation by thermal evaporation root (color online)

Table 1. Deposition conditions of CIZS structures

Samples	CIS			CIZS1				CIZS2			
	Cu	In	Se	Cu	In	Zn	Se	Cu	In	Zn	Se
Thickness (nm)	121.2	268.5	556.8	121.2	252.4	9.40	556.8	121.2	239.0	17.2	556.8
Deposition rate (Å/ s)	0.9-1.2	0.9-1.6	0.9-3.0	0.9-1.2	0.9-1.6	0.9-1.6	0.9-3.0	0.9-1.2	0.9-1.6	0.9-1.6	0.9-3.0

2. Thin films characterization

CIZS thin films structural characterizations were identified by X-ray Siemens D5000 diffractometer using Cu Kα radiation (λ = 1.54056Å). Morphology, homogeneity and surface composition were observed by SEM (JEM JEOL 7600F) and AFM microscope (NT-MDT model BL222RNTE). Composition analysis where performed using EDX (combined to SEM) and XPS (Nova analytical Spectrometer, Kratos). Optical parameters were determined using a UV-visible Perkin spectrophotometer in the wavelength range of 400 to 1200 nm at room temperature.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

Structural properties of $CuIn_{1-X}Zn_XSe_2$ have been characterized by XRD analysis obtained by in-situ annealing of sequentially deposited In, Zn, Cu and Se layers are presented in Fig. 2.

The XRD diagrams show that the films are well crystallized. They have well-defined peaks corresponding to (112), (220), (312), (400), (332) and (228) and low intensity peaks (101), (103) and (211) confirming the chalcopyrite phase of the deposited compounds. The crystallization of the films is oriented towards the main most intense peak corresponding to the (112) planes. Fig1 clearly shows that the intensity of the diminished peaks and the (101) and (211) peaks of the chalcopyrite phase tend to disappear with the increase of the zinc content in the CIZS films [12], therefore the tetragonal phase is well formed in our structures when the zinc content is lower. In addition, no significant shift in the peak positions was detected by the insertion of Zn [9].

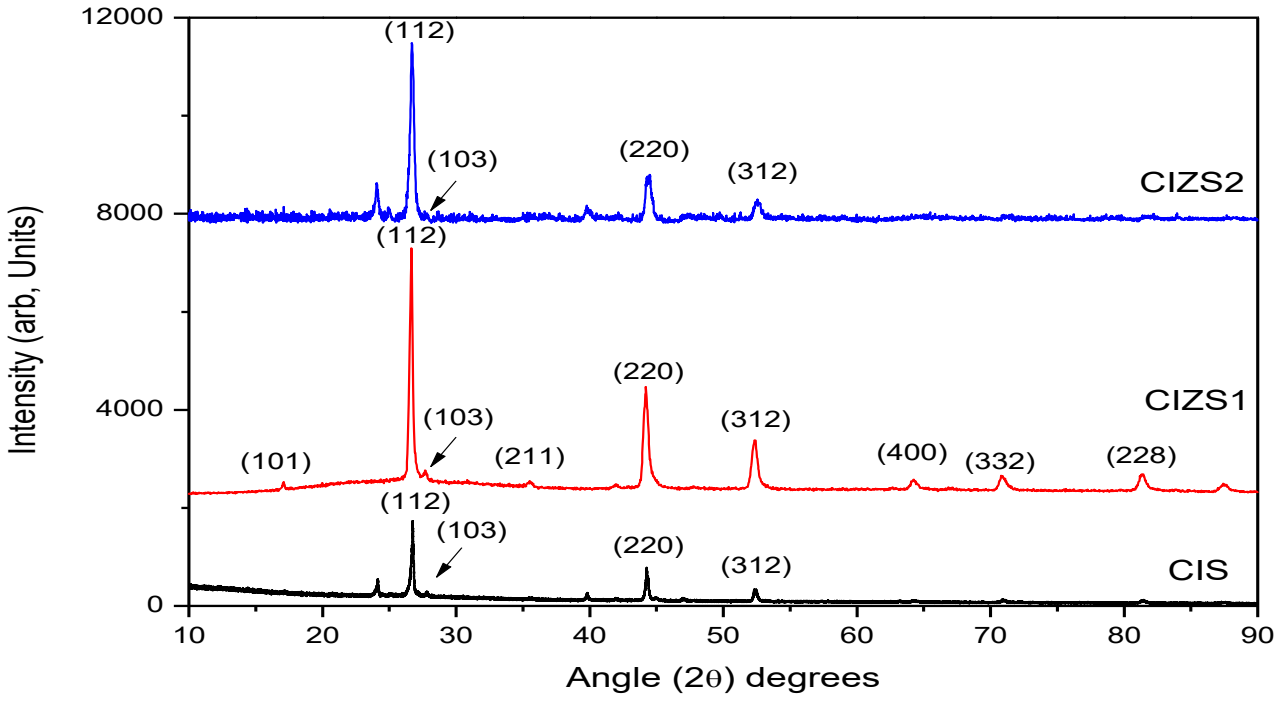


Fig. 1. XRD patterns of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ thin films (color online)

In order to observe more closely the effect of the incorporation of zinc in CIZS structures, we group in table 2 the lattice parameters "a" and "c" calculated using Bragg's law (equation 1) and inter-reticular distance of the tetragonal structure of the two (112) and (103) successive peaks (equation 2).

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

$$\frac{1}{d} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

We note from structural analysis results that the "c/a" ratio of crystal lattice decreases when the content of zinc increases in the CIZS compounds. This may be due to the fact that the size of the zinc atom is smaller than that of indium and therefore causes a shrinking of the network during the substitution of indium sites in the cell [13]. The grain size average of the deposited films was determined from the X-ray diffraction diagram using Scherrer's formula, expressed by $D = K\lambda / \beta\cos\theta$, where K is a structure factor equal to 0.94, λ being the X-ray wavelength, β being defined as full width half maximum value (FWHM), and θ is the X rays diffraction angle. We have noted from the grain sizes values represented in Table 2 that for CIS compounds the grain size is larger than that of CIZS films. We have also noticed that the decrease in the zinc content in CIZS is followed by an increase in the grain size in film, probably due to the role of zinc as an additional nucleation site, which improves nucleation therefore increase in grain boundaries [10]. These findings will be confirmed by SEM analyzes.

Table 2. Structural parameters of $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ thin films

Samples	a (Å)	c (Å)	c/a	D (nm)
CIS	5.760	11.570	2.008	120.6
CIZS1	5.784	11.609	2.007	47.15
CIZS2	5.773	11.565	2.003	40.8

3.2. Morphological and composition analysis

The scanning electron microscope was used to visualize the surfaces microstructures and its combined EDX analysis to determine the composition of the CIS and CIZS films.

The total content of CIS and CIZS structures in Cu, In, Zn and Se presented in Table 3 reveals that the atomic percentage of selenium and copper is almost constant for CIZS films but the atomic percentage of indium decreases by increasing in zinc concentration in the deposited films. These results show that the decrease in indium in CIZS films is due to an anti-site substitution of zinc at the sites of indium in the chalcopyrite compounds [10].

Table 3. EDX composition of CIS and SIZS thin films

Sample	Composition (%)				Cu/(In+Zn)	Zn/In
	Cu	In	Zn	Se		
CIS	32.00	22.00	-	45.00	1.45	-
CIZS 1	28.97	19.55	5.67	45.81	1.14	0.29
CIZS 2	29.35	14.63	10.92	45.09	1.14	0.74

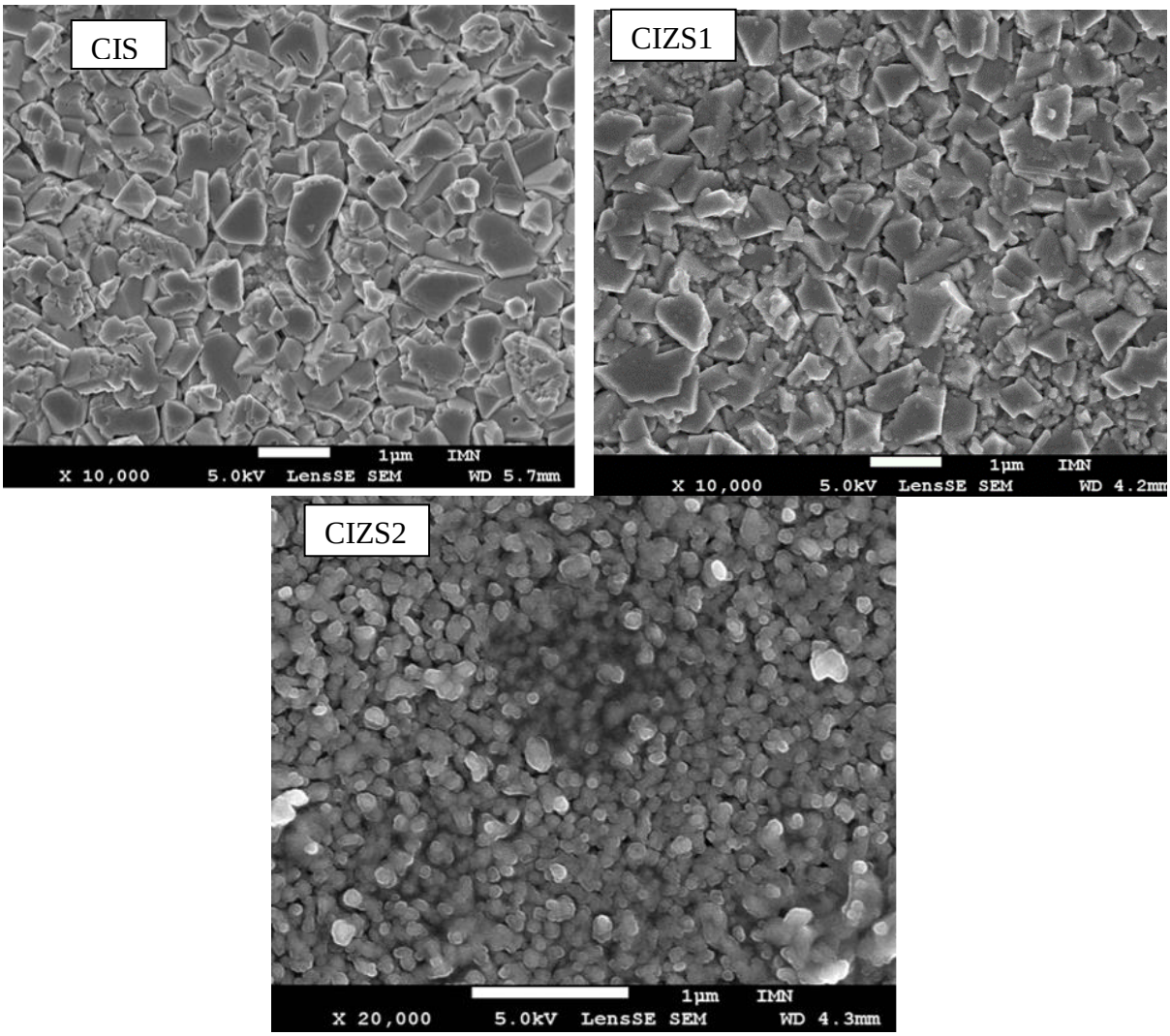


Fig. 3. SEM images of CIS and CIZS thin films

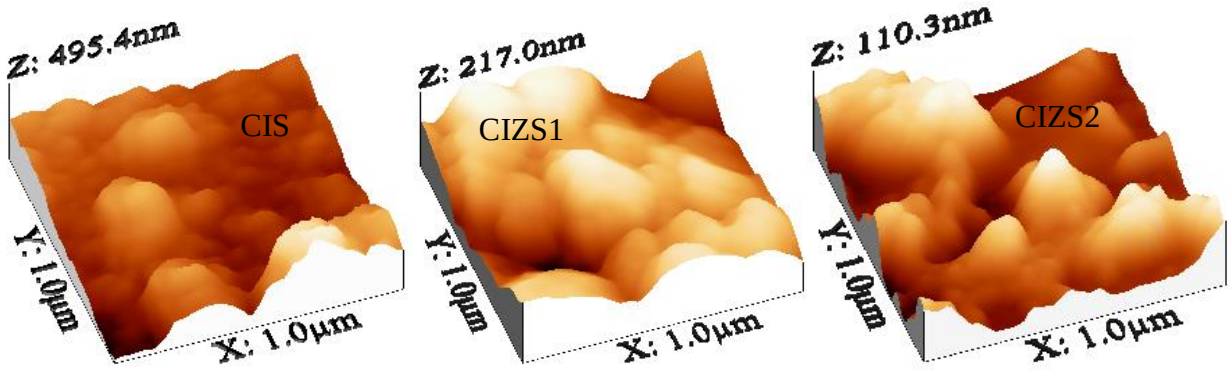


Fig. 4. AFM images of CIS and CIZS thin films (color online)

The visualization of CIS and CIZS thin layers surfaces by SEM presented in fig 3 shows that the deposited films have almost good homogeneity and distribution on the substrate. The layers are polycrystalline with well-defined, clearly visible, compact, dense and homogeneous grains. We can also see that there is a marked influence on the morphology of the surface when the atomic concentration of zinc has increased. Increasing the zinc concentration in the films decreases the grain size. Smaller grain size lead to increase in grain boundaries and to grain boundary potentials [14] causing an increase in the recombination rate of photo-generated electrons in solar cells which is detrimental to the efficiency of the photovoltaic device [15].

The effect of zinc atomic percentage on the topology of synthesized films was studied by AFM analyzes of the CIS and CIZS films surfaces. The AFM images illustrated in Figure 4 show that the surface grains have triangular shape. This form is very advantageous for the upper layers in the solar cells which permit to reduce the photonic loss by reflection of the incident beam and improves the trapping of light in the solar cells [16].

The surface roughness values of the CIS, CIZS1 and CIZS2 films are 75, 42 and 23 nm respectively. Furthermore, this analyzes also showed that the roughness of studied films decreases with the increase in the atomic ratio of Zn/In due to the fact that the smallest grains have lower roughness [17]. This result is in good agreement similar studies on CIZS compounds [18.19] and that obtained in the case of CIGS [17, 20] and CIAlSe [21]. We note from the CIZS1 film images that they present a more compact surface with a better morphology which allows better contact formation of junction basing on the fact that for films with systematically low roughness tend generally to reduce the dark current and the density of interface states which is essential for the production of a high performance solar cell [22, 23].

3.3. Optical properties

Optical absorbance measurements of CIS and CIZS thin films in the [400-1100nm] range were performed at room temperature as a function of the wavelength in order to determine the optical properties of deposited thin films.

The Uv-Vis (Fig. 5) absorbance spectrum of CIS and CIZS films shows a wide absorption in the visible region, indicating their absorbency of the visible optical light [9]. The $CuIn_{1-x}Zn_xSe_2$ chalcopyrite is a direct band gap semiconductor, so to determine optical band gap films, we extrapolate to zero the linear part of the curve representing $(\alpha h\nu)^2=f(h\nu)$ function illustrated in Fig. 5.

We note from measured optical parameters of CIZS thin films (Table 4) that the band gap increases by increasing the zinc molar fraction because the presence of zinc in the CIZS thin layer modifies the cation-anion bond leading to an increase of the band gap of the film [24].

Table 4. Optical properties of CIS and CIZS thin films

Sample	Zn/In	Band Gap (eV)
CIS	-	1.15
CIZS1	0.29	1.40
CIZS2	0.74	1.75

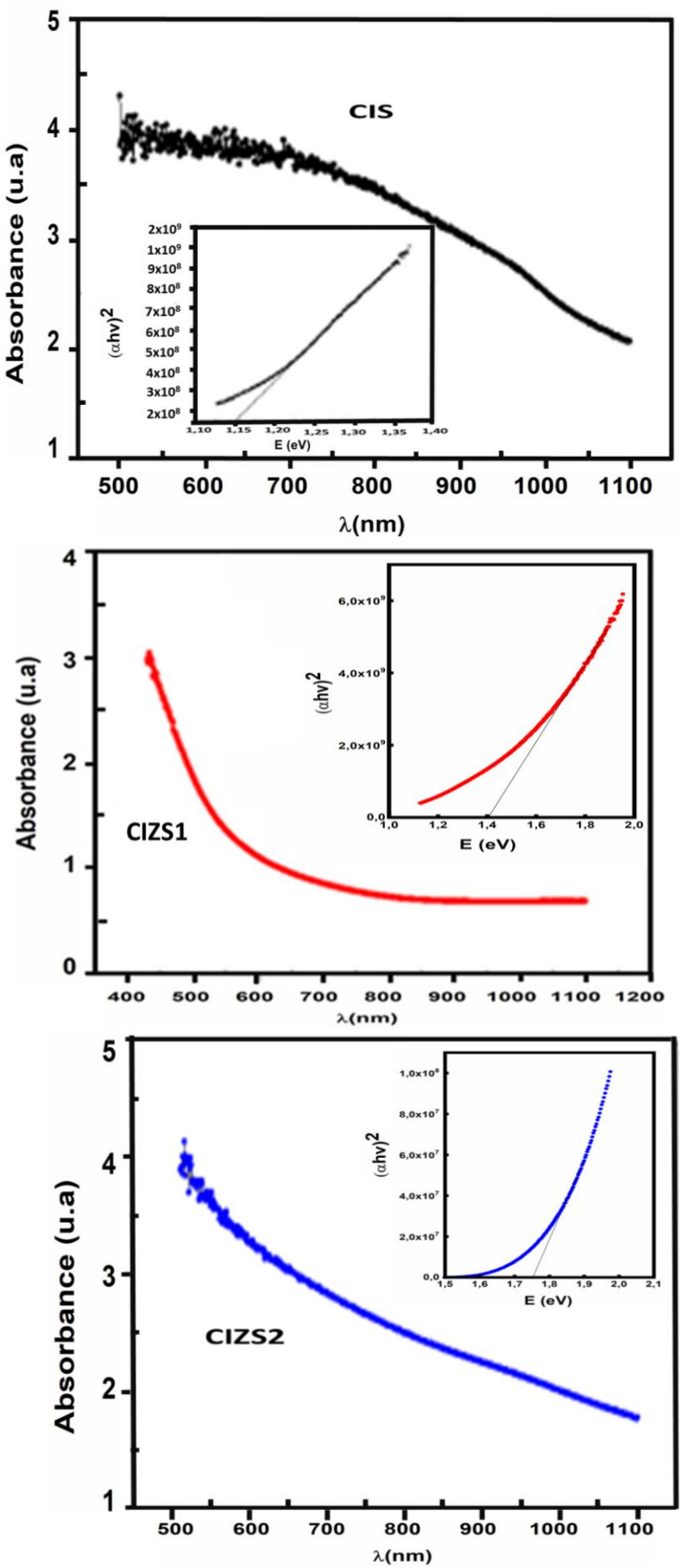


Fig. 5. Absorption spectra and Plot of (αhν)² curve versus incident light energy of CIS and CIZS thin films (color online)

4. Conclusion

We showed in this study that the atomic percentage of zinc strongly influences the structural and optical properties of $CuIn_{1-X}Zn_XSe_2$-based chalcopyrite compounds thin films prepared by thermal evaporation root. Analysis by XRD confirmed that the films are crystallized in the chalcopyrite structure, which makes them promising candidates for possible effective application in thin film solar cells with better photovoltaic conversion efficiency. It also shows that the volume of the elementary mesh decreases with the increase in the molar fraction of zinc. Furthermore, the photographs obtained by SEM and AFM have shown that the grain size decreases with the increase in zinc. The layers obtained also have interesting optical properties. Optical measurements revealed a slight increase in the band gap energy with the increase in the molar fraction of zinc in of $CuIn_{1-X}Zn_XSe_2$ films.

Acknowledgments

The authors acknowledge the funding granted by the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research (MESRS) as well as the General Direction of Scientific Research and Scientific Development (DGRSDT).

Pr. K. BENCHOUK and Dr. K. Benameur would like to thank Pr M. GHAMNIA from Oran 1 University, lgeria, for AFM Analysis.

References

[1] K. Liu, Y. Xu, Q. Sun, H. Li, H. Wu, Results in Physics **12**, 766 (2019).

[2] G. Yin, C. Merschjann, M. Schmid, Journal of Applied Physics **113**, 213510 (2013).

[3] T. K. Todorov, D. M. Bishop, Y. S. Lee, Solar Energy Materials and Solar Cells **180**, 350 (2018).

[4] Y. Ganjkhanlou, T. Ebadzadeh, M. Kazemzad, A. Maghsoudipour, M. Keyanpour-Rad, Advanced Ceramics Progress **2**, 1 (2016).

[5] R. Kondrotas, M. Colina, M. Guc, M. Neuschitzer, S. Giraldo, X. Alcobé, F. Oliva, Y. Sánchez, P. Pistor, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodriguez, E. Saucedo, Solar Energy Materials and Solar Cells **160**, 26 (2017).

[6] I. J. Choi, J. W. Jang, S. M. Lee, D. H. Yeon, Y. H. Jo, M. H. Lee, J. H. Yun, K. H. Yoon, Y. S. Cho, J. Phys. D: Appl. Phys. **46**, 245102 (2013).

[7] V. F. Gremenok, E. P. Zaretskaya, V. M. Siarheyeva, K. Bente, W. Schmitz, V. B. Zalesski, H. J. Möller, Thin Solid Films **487**, 193 (2005).

[8] H. H. Güllü, M. Parlak, J. Semicond. **38**, 123001 (2017).

[9] A. H. Cheshme Khavar, A. R. Mahjoub, N. Taghavinia, J. Phys. D: Appl. Phys. **50**, 485103 (2017).

[10] R. A. Wibowo, K. H. Kim, Solar Energy Materials and Solar Cells **93**, 941 (2009).

[11] M. Guc, F. Oliva, R. Kondrotas, X. Alcobe, M. Placidi, P. Pistor, E. Saucedo, A. Perez-Rodriguez, V. Izquierdo-Roca, Prog Photovolt Res Appl., 3150 (2019).

[12] K. Takei, T. Maeda, F. Gao, S. Yamazoe, T. Wada, J. Appl. Phys. **53**, 1 (2014).

[13] M. Venkatachalam, M. D. Kannan, S. Jayakumar, R. Balasundaraprabhu, N. Muthukumarasamy, Thin Solid Films **516**, 6848 (2008).

[14] K. G. Deepa, R. Jayakrishnan, K. P. Vijayakumar, C. Sudha Kartha, V. Ganesan, Solar Energy **83**, 964 (2009).

[15] J.-S. Hahn, S.-H. Lee, M.-S. Seo, D.-K. Choi, J. Lee, J. Shim, Thin Solid Films **546**, 279 (2013).

[16] R. Jayakrishnan, P. M. R. Kumar, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar, Meas. Sci. Technol. **17**, 3301 (2006).

[17] B. Peace, J. Claypoole, N. Sun, D. Dwyer, M. D. Eisaman, P. Haldar, H. Efstathiadis, Journal of Alloys and Compounds **657**, 873 (2016).

[18] K.-W. Cheng, W.-C. Lee, M.-S. Fan, Electrochimica Acta **87**, 53 (2013).

[20] S. Jung, S. Ahn, J. H. Yun, J. Gwak, D. Kim, K. Yoon, Current Applied Physics **10**, 990 (2010).

[21] J. López-García, M. Placidi, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, M. Espindola, E. Saucedo, C. Guillén, J. Herrero, A. Pérez-Rodriguez, Solar Energy Materials and Solar Cells **132**, 245 (2015).

[22] L. Li, Y. Ma, G. Gao, W. Wang, S. Guo, J. You, J. Xie, Journal of Alloys and Compounds **658**, 774 (2016).

[23] J. Liu, D. Zhuang, H. Luan, M. Cao, M. Xie, X. Li, Progress in Natural Science: Materials International **23**, 133 (2013).

[24] C. Guillén, J. Herrero, Journal of Physics and Chemistry of Solids **72**, 1362 (2011).

*Corresponding author: younes.mouchaal@univ-mascara.dz