

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF
UFAS (ALGERIE)

MEMOIRE

Présenté à la faculté des sciences de l'ingénieur

Département d'électronique

Pour l'obtention du Diplôme

MAGISTER

Option : Instrumentation

Par

M^{elle} : TASSOULT Houda

Thème

**Caractérisation optique du monocristallin
 $CuInSe_2$ en utilisant la spectroscopie
photoacoustique**

Soutenu le : - 2007 devant la commission d'examen :

Mr. T.MOHAMADI
Mr. F.DJAHLI
Mr. N.KHENFER
Mr. A.ZEGADI

Prof. à l'université de sétif
Prof. à l'université de sétif
Prof. à l'université de sétif
M.C. à l'université de sétif

Président
Examineur
Examineur
Rapporteur

Résumé

LES composés ternaires de la famille I- III-VI, en générale, et le composé $CuInSe_2$, en particulier, est actuellement entrain d'attirer beaucoup d'attention dû à leurs utilités potentielles dans des applications dans le domaine optoélectronique. Le $CuInSe_2$ apparaît comme un candidat très promoteur pour l'obtention des cellules solaires. C'est un semi-conducteur à bande directe, à un coefficient d'absorption important. Malgré tout ça le développement de ces composés reste limité par les défauts chimiques qui peuvent subsistées.

La spectroscopie photoacoustique PA a témoigné un développement presque explosif, elle offre aux chercheurs des informations très utiles sur le spectre d'absorption, la détermination du coefficient d'absorption et sur les défauts chimiques qui peuvent exister dans la bande interdite de ces composés. Le contrôle de ces défauts est important vis-à-vis l'optimisation de la performance des dispositifs fabriqués à base de ces composés.

L'étude de l'effet de recuit sous des conditions thermodynamiques contrôlées est nécessaire afin de permettre l'identification des défauts ralentissant le progrès en application à grande échelle de ce composé et de ses alliages et afin d'atteindre à ces défauts, il est souhaitable d'intéresser à l'investigation de l'influence du recuit à la présence de la poudre de CIS dans la spectroscopie du monocristaux $CuInSe_2$, qui peuvent être intéressant pour optimiser la performance du dispositif photovoltaïque à base de ces composés et pour limiter le nombre de défauts susceptibles à réagir.

Dans ce mémoire des échantillons monocristaux CIS de type n et p sont étudié au premier lieu à l'aide de la spectroscopie photo acoustique en étudiant l'effet de la composition des échantillons vis à- vis les défauts chimiques observés. Au deuxième lieu, ces échantillons sont soumis au technique de recuit. Une comparaison avec les données publiées de ces échantillons avant et après le recuit est enfin donnée.

Dédicace



*" Tout ce long tâtonnement,
c'est la science. La science,
est l'asymptote de la vérité.
Elle approche sans cesse et ne se,
touché jamais."
Victor Hugo (William Shakespeare)*

A mes très chers parents,

A moi même,

A mes frères et sœurs,

A ma deuxième famille ; la famille MEKHLOUFI,

*Et à la belle vie...j'espère,
Je dédie ce travail.*

HOUDA.TASSOULT

Remerciements

SI ce mémoire a pu voir le jour, c'est certainement grâce au soutien et l'aide de plusieurs personnes qui m'ont permis d'accomplir ce travail dans des conditions idéales. Je profite de cet espace pour les remercier tous.

Je tiens d'abord à exprimer ma reconnaissance et ma profonde gratitude au DIEU tout puissant qui m'a accordé la santé, la volonté, la force et la patience qui m'ont prodigué le long de ce chemin.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance aux êtres qui mes sont le plus chers, qui ont eu un rôle essentiel et continu pendant ma réussite, et qui sans eux aucune réussite n'aurait été possible. J'adresse de tout mon cœur mes remerciements à ma chère mère qui fut toujours mon seul exemple, je lui suis infiniment reconnaissant pour son soutien et ses encouragements à être toujours le meilleur. Qu'elle trouve dans ce travail le fruit de son travail.

Un très grand merci à mon père que Dieu le plus puissant m'aide pour lui rendre un minimum de ce que je lui dois. Je veux lui dire que son soutien a été toujours ma source d'espoir et m'a incité toujours à penser à s'améliorer chaque lendemain. Qu'il trouve dans ce travail le fruit de son travail. Je ne connais pas de terme assez fort pour remercier chaque membre de ma famille ; merci encore !

Je remercie *M^r* Dr A.Zegadi pour sa confiance et ses conseils pour achever ce travail.

Je remercie les membres de jury qui ont accepté de juger ce travail. J'adresse mes très sincères remerciements à *M^r* Pr T. Mohamadi de me faire l'honneur de s'intéresser à ce travail et d'avoir présidé le jury.

Je remercie vivement *M^r* Pr F. Djahli que j'ai beaucoup apprécié sa participation au jury aussi bien que ses remarques constructives.

Je tiens également à remercier *M^r*Pr N. Khenfer pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail, pour avoir accepté de faire partie de jury.

Je remercie chaleureusement *M^r* A. AKILI de l'EMP de B.E.B d'Alger pour ses informations enrichissantes. il a été une source inépuisable d'idées, de savoir et d'encouragement.

Mes très vifs remerciement vont à *M^r* L.Bechiri de l'université d'Annaba que j'ai eu la chance de lui connaître, merci pour son aide très précieuse.

Je ne pourrais clôturer ces remerciements sans me retourner vers les êtres qui mes sont chers, mes vifs remerciements s'adressent également à mes amies, surtout Rachida, Hafida, Rima et Souad qui ont partagé avec moi les bons et les mauvais moments. Je leur exprime ma cordiale reconnaissance pour ses encouragements, et ses soutiens aux moments les plus difficiles.

Table des matières

Table des matières

Liste des figures	iii
Liste des tableaux	v
Introduction générale	1
1 Généralités et présentation du composé $CuInSe_2$	4
1.1 Introduction	4
1.2 Structure des composés ternaires $I - III - IV_2$	5
1.2.1 La sphalérite et la chalcopirite	5
1.3 La méthode de fabrication	7
1.3.1 Méthodes de dépôt des couches de départ	8
1.4 Familiarisation avec le composé ternaire $CuInSe_2$	9
1.4.1 La structure du $CuInSe_2$	10
1.5 Propriétés des composés ternaires $CuInSe_2$	12
1.5.1 Propriétés électriques	12
1.5.2 Propriétés optiques	13
1.6 Les défauts chimiques dans le composé ternaire $CuInSe_2$	13
1.6.1 Généralité sur les défauts ponctuels ou défauts à zéro dimension	13
1.6.2 Les défauts chimiques dans les composés $(I - III - VI_2)$	15
1.6.3 Les défauts chimiques dans le $CuInSe_2$	17
1.6.4 La nature des défauts	18
1.7 Conclusion	26
2 L'absorption dans les semiconducteurs	27
2.1 Introduction	27
2.2 L'absorption fondamentale	27
2.2.1 Les transitions directes permises	28
2.2.2 Les transitions directes interdites	30
2.2.3 Les transitions indirectes entre les vallées indirectes	30
2.2.4 Les transitions indirectes entre les vallées directes	33
2.3 Absorption d'excitons	34
2.3.1 Excitons directs et indirects	34

2.3.2	Absorption d'exciton en présence d'un champ électrique	34
2.4	Les transitions entre une bande et un niveau d'impureté	35
2.5	Les transitions Accepteurs-Donneurs	35
2.6	Création des porteurs en excès	36
2.7	Recombinaison des porteurs en excès	36
2.8	L'absorption optique intrinsèque	38
2.9	L'absorption optique extrinsèque	40
2.10	Conclusion	41
3	Etude de l'effet photoacoustique dans le $CuInSe_2$	42
3.1	Introduction	42
3.2	Instrumentation	43
3.2.1	Principe de la Spectroscopie Photoacoustique (SPA)	45
3.3	Les équations de la diffusion thermique	45
3.4	Production du signal acoustique	48
3.5	La variation de la réponse PA	51
3.5.1	Influence de la fréquence de modulation de l'intensité lumineuse sur le SPA	52
3.5.2	Influence du coefficient d'absorption sur le SPA	53
3.6	Cas spéciaux	54
3.6.1	Les solides optiquement transparents ($\mu_\alpha > 1$)	54
3.6.2	Les solides optiquement opaques ($\mu_\alpha \ll 1$)	55
3.7	La cellule PA utilisée	56
3.8	Conclusion	57
4	Analyse des spectres photoacoustiques mesurés de $CuInSe_2$	58
4.1	Introduction	58
4.2	Analyse des spectres PA mesurés d'échantillons vierges de $CuInSe_2$	59
4.2.1	Croissance par la technique de Bridgman à translation verticale [5,10]	59
4.2.2	Préparation des échantillons	61
4.2.3	Détermination de la conductivité électrique des échantillons	62
4.2.4	Détermination de la composition des échantillons	62
4.3	Mesures photoacoustiques et analyse de données (Echantillons vierges)	63
4.3.1	Détermination du coefficient d'absorption	66
4.3.2	Mesures photoacoustiques et analyse de données (Echantillons vierges)	68
4.3.3	Détermination de l'énergie de gap	71
4.3.4	Détermination des énergies d'activation des défauts	72
4.3.5	Discussion générale sur les défauts	73
4.4	Le résidu de l'absorption optique au-dessous du gap	74
4.5	Le recuit sous maximum/minimum pression de Se en présence de la poudre de CIS	77
4.5.1	Préparation des échantillons	78
4.5.2	Mesures photoacoustiques après le recuit dans un environnement de sélénium	80
4.5.3	Mesures photoacoustiques après le recuit sous minimum sélénium	90
4.6	Conclusion	103

Conclusion et perspectives	104
Bibliographie	107
Annexes	114

Liste des figures

1.1	Diagramme de dérivation des phases ternaire et quaternaire à partir des cristaux covalents Si et Ge	5
1.2	Structure sphalirite ZnS et chalcopirite $CuFeSe_2$	6
1.3	Structure Sphalirite et chalcopirite	11
1.4		11
1.5	Représentation schématique bidimensionnelle des différentes configurations et l'état de charge de vide I dans les matériaux $I - III - VI_2$ (modèle covalent)	19
1.6	Représentation schématique bidimensionnelle des différentes configurations et l'état de charge de vide VI dans les matériaux $I - III - VI_2$ (modèle covalent).	21
1.7	Dilatation et compression locale du cristal après la création de défaut antisite Cu_{In} et Cu_{Ga}	21
2.1	Transition directe entre deux bandes d'énergie	29
2.2	Les transitions indirectes entre les vallées indirectes	31
2.3	Dépendance de la température de α_a et α_e	33
2.4	Les transitions entre des impuretés et les bandes	35
2.5	Recombinaison des porteurs en excès	37
2.6	Recombinaison des porteurs	37
2.7	La variation de la coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie du photon $h\nu_{pt}$ de chaque type d'absorption et la courbe typique de la dispersion du Phonon pour un matériel indirect en fonction du vecteur d'onde	39
3.1	Le SPA	43
3.2	Les principaux éléments d'une SPA	44
3.3	La cellule photoacoustique	46
3.4	La variation de la température à la limite échantillon-gaz suivant Rosencwaig et Gersho pour le CIS en utilisant un matériau de fond d'acier inoxydable pour $\alpha = 10cm^{-1}$ et $f_0 = 112Hz$	49
3.5	Variation du SPA en fonction de la fréquence d'un échantillon de CIS en utilisant un matériau de fond d'acier inoxydable	52
3.6	La variation du SPA en fonction du coefficient d'absorption en considérant un échantillon de CIS et en utilisant un matériau de fond d'acier inoxydable . .	53
3.7	La cellule utilisée	57
4.1	Une image d'un lingot typique produit par la croissance de Bridgman à translation verticale	60
4.2	Détermination du type de conductivité électrique de l'échantillon	62
4.3	La dépendance spectrale de l'amplitude du signal photoacoustique normalisée mesurée d'échantillons CIS de type n et p	64

4.4	La dépendance spectrale du signal normalisé PA	66
4.5	Distribution spectrale du coefficient d'absorption calculée à partir des mesures de l'amplitude du signal photoacoustique des échantillons de la figure (4.3)	69
4.6	Les spectres du coefficient d'absorptions des deux types n et p proche au bord fondamental	70
4.7	Résolution de l'épaule observé dans les échantillons de type p	70
4.8	La dépendance spectrale $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de photon $h\nu$	71
4.9	La dépendance spectrale de $\alpha^{1/2}$ des échantillons CIS utilisés	75
4.10	La dépendance spectrale de $\alpha^{2/3}$ des échantillons CIS utilisés	76
4.11	Le tube en quartz utilisé dans le recuit	79
4.12	Mesures SPA prises avant et après le recuit à partir des échantillons CIS-1 et CIS-4.	81
4.13	Position énergétique du l'épaule observée dans les échantillons CIS-1 et CIS-4.	82
4.14	Mesures SPA obtenues avant et après le recuit des échantillons CIS-9 et CIS-17.	83
4.15	Dépendances spectrales du coefficient d'absorption au voisinage du bord fondamental des échantillons CIS-1 et CIS-4.	84
4.16	Dépendances spectrales du coefficient d'absorption dans la région de transparence des échantillons CIS-1 et CIS-4.	85
4.17	Dépendances spectrales du coefficient d'absorption au voisinage du bord fondamental des échantillons CIS-9 et CIS-17.	86
4.18	Les dépendances spectrales $(\alpha h\nu)^2$ des échantillons CIS-9 et CIS-17, obtenues des mesures SPA après le recuit.	87
4.19	Dépendances spectrales du coefficient d'absorption (avant et après le recuit) dans la région de transparence des échantillons CIS-9 et CIS-17.	88
4.20	Mesures SPA obtenues des échantillons avant le processus de recuit.	91
4.21	Position énergétique du l'épaule.	92
4.22	: Comparaison entre les spectres photoacoustiques mesurés d'échantillons vierges.	93
4.23	: Les dépendances spectrales $(\alpha h\nu)^2$ des échantillons vierges CIS-21 et CIS-15, déterminées à partir des mesures SPA.	94
4.24	Mesures SPA effectuées à la température ambiante avant et après le recuit des échantillons CIS-2 et CIS-21.	96
4.25	Mesures SPA effectuées à la température ambiante avant et après le recuit des échantillons CIS-11 et CIS-15.	97
4.26	Position énergétique du l'épaule observée dans l'échantillon CIS-11.	98
4.27	Dépendances spectrales du coefficient d'absorption au voisinage du bord fondamental des échantillons CIS-2 et CIS-21.	99
4.28	Dépendances spectrales du coefficient d'absorption au voisinage du bord fondamental des échantillons CIS-11 et CIS-15.	100
4.29	Dépendances du coefficient d'absorption dans la région de transparence.	102

Liste des tableaux

1.1	Le type de conductivité dans $CuInSe_2$ en fonction des concentrations des éléments	12
1.2	L'activité électrique des défauts dans les composés $A^I B^{III} C_2^{VI}$ par rapport à Δx et Δy	16
1.3	L'énergie de formation des défauts intrinsèques dans le $CuInSe_2$	22
1.4	Paires de défauts majoritaires suivant le signe de Δx et Δy	23
1.5	Paires de défauts possibles dans le composé $A^I B^{III} C^{VI}$ et leurs relations avec Δx et Δy calculées à partir de la condition de neutralité. (+.+) signifie par exemple ($\Delta x > 0$ et $\Delta y > 0$)	24
1.6	Les estimations numériques de l'énergie d'ionisation observées dans le $CuInSe_2$ en (meV)	25
4.1	Composition et épaisseur des échantillons utilisés	63
4.2	Résumé sur le gap et les énergies d'activation des défauts obtenus de nos échantillons	73
4.3	Intervalle d'énergie observés dans nos échantillons de CIS d'après les spectres de $\alpha^{1/2}$ et $\alpha^{2/3}$	77
4.4	Type de conductivité électrique des échantillons utilisés avant et après le recuit	80
4.5	Résumé sur le gap et les énergies d'activation des défauts obtenus de nos échantillons avant et après le recuit.	90
4.6	Type de conductivité électrique des échantillons utilisés avant et après le recuit	95
4.7	Résumé sur le gap et les énergies d'activation des défauts	103

Introduction générale

LES semiconducteurs $A^I B^{III} C_2^{VI}$ du type chalcopyrite ont soulevé beaucoup d'intérêt dans divers domaines. En particulier, le $CuInSe_2$, dit CIS, et ses alliages du type $Cu(In, Ga)Se_2$, dits CIGS, ont été le sujet d'un développement vigoureux et de programmes d'études simulés par leur potentiel d'application dans la fabrication de dispositifs photovoltaïques. Ceci a eu pour conséquence pratique l'utilisation de ces matériaux en optoélectronique en tant que détecteurs infrarouges, diodes photoémettrices, lasers, cellules solaires et dans beaucoup d'autres applications. Cependant, leur application dans d'autres domaines ont été limitées par leurs propriétés intrinsèques. Ceci est dû en partie à un manque fondamental de compréhension de la structure complexe des défauts intrinsèques dominants dans ces composés. A titre d'exemple, une cellule solaire efficace exige une bonne collection des porteurs photoexcités, et à cet effet le contrôle des populations des états de défauts est essentiel. Plusieurs investigations expérimentales ont montré que les propriétés de ces composés sont dominées par différents types électriquement actifs de défauts intrinsèques associés aux déviations de la stoechiométrie.

Pendant ces dernières années, la technique spectroscopique de photoacoustique, dite SPA, a témoigné un développement presque explosif en plusieurs directions, un résultat qui est dû à leurs applications aux différents domaines de recherche (en médecine, en physique, en biologie, en électronique etc ...). Cet outil offre aux chercheurs des informations très utiles sur le spectre d'absorption électronique des solides, poudres, gels et liquides. Depuis son apparition, cette technique a rempli plusieurs tâches. Du à sa souplesse d'emploi dans les systèmes de

détection avec des degrés de sensibilité variable, la technique SPA est entrain d'attirer une attention considérable dans l'investigation des propriétés optiques des semiconducteurs et elle est entrain de devenir un instrument unique dans les mesures des processus non-destructifs.

Mener des investigations sur la formation des défauts dans le composé $CuInSe_2$ pour connaître et appréhender leurs effets sur le fonctionnement des dispositifs optoélectroniques à base de ce composé est d'une importance primordiale. Parmi les méthodes classiques d'investigations sur la formation des défauts on utilise généralement le recuit sous des conditions thermodynamiques contrôlées. Plusieurs investigations expérimentales ont montré que les propriétés électriques du semiconducteur ternaire chalcopyrite $CuInSe_2$ sont dominées par divers types de défauts électriquement actifs causés par des déviations de la composition stoechiométrique idéale du composé.

Sans toute intention de dopage, $CuInSe_2$ peut être fait de type n et de type p ayant des concentrations de porteurs qui varient de plusieurs ordres de magnitude que ce soit en changeant faiblement la composition élémentaire du matériau durant la croissance ou bien par des procédures appropriées de recuit après la croissance. En particulier il a été établi que le matériau de type de conductivité n peut être converti à la conductivité p en utilisant un recuit sous maximum pression de sélénium, pendant que le recuit sous vide ou sous minimum pression de sélénium résulte dans la conversion de conductivité p à une conductivité n.

L'objectif de ce mémoire est d'analyser l'influence de ces deux types de recuit sur les spectres obtenus en utilisant la technique spectroscopique de photoacoustiques car ceci peut être d'un certain intérêt dans la compréhension de la formation des défauts dans $CuInSe_2$, et delà envers optimiser la performance des dispositifs photovoltaïques à base de ce matériau.

Le mémoire est divisé en quatre chapitres :

1. le premier chapitre on a revu les propriétés physiques des ternaires, en général, et celles de $CuInSe_2$, en particulier. On a donné beaucoup d'importance sur la formation des

défauts intrinsèques dans $CuInSe_2$.

2. Les différents types de transitions possibles dans le spectre d'absorption dans les semi-conducteurs ont été détaillés dans le deuxième chapitre.
3. Le troisième chapitre est consacré à la technique photoacoustique, son utilité et ses applications. Beaucoup de logiciels ont été développés pour simuler les réponses photoacoustiques lorsque la technique est appliquée dans l'investigation des propriétés optiques du composé $CuInSe_2$.
4. Le dernier chapitre est purement pratique où on étudie les propriétés optiques d'échantillons monocristallins de $CuInSe_2$ soumis à deux processus de recuit thermique en présence de la poudre du même composé. Le premier recuit est fait sous un environnement riche en sélénium, et le deuxième est fait sous un environnement pauvre en sélénium. Les résultats obtenus sont comparés à ceux déjà publiés.

Une synthèse sur les résultats obtenus ainsi que les perspectives sont finalement discutés dans la conclusion générale.

Chapitre 1

Généralités et présentation du composé $CuInSe_2$

1.1 Introduction

LES alliages semiconducteurs de types (III-V) ou (II-VI), dont les propriétés sont extrêmement différentes de celles du Si ou du Ge (colonne IV), ont été intensément étudiés, contribuant ainsi au développement de la physique des semiconducteurs et permettant une contribution à la connaissance de leurs propriétés. Ceci a eu pour conséquence pratique l'utilisation de ces matériaux en optoélectronique en tant que détecteurs infrarouge, diodes photoémettrices, lasers et beaucoup d'autres applications. Cependant, leurs applications dans d'autres domaines sont limitées par leurs propriétés intrinsèques. Il s'avère donc nécessaire d'étudier de nouveaux composés [1].

En 1957, Goodman proposa une méthode dite de substitution croisée, pour prévoir l'existence de nouveaux matériaux et de leurs propriétés dont le principe est le suivant. On part d'un semiconducteur connu, on obtient par substitution d'atomes un nouveau semiconducteur dont les propriétés se rapportent à celles du semiconducteur de départ à condition que le nombre de valence par atome ne change pas et que la structure cristalline ne subisse pas de grands bouleversements. Par exemple à partir du silicium (structure diamant) on obtient GaAs (structure blende), le nombre de valence par atome est toujours égal à quatre. Partant

de ce principe on obtient le schéma de dérivation suivant la figure (1.1). Il y a environ une quarantaine de combinaisons chimiques possibles $I - III - VI_2$ et $II - IV - V_2$. Les composés ainsi obtenus ont la structure chalcopryrite[1].

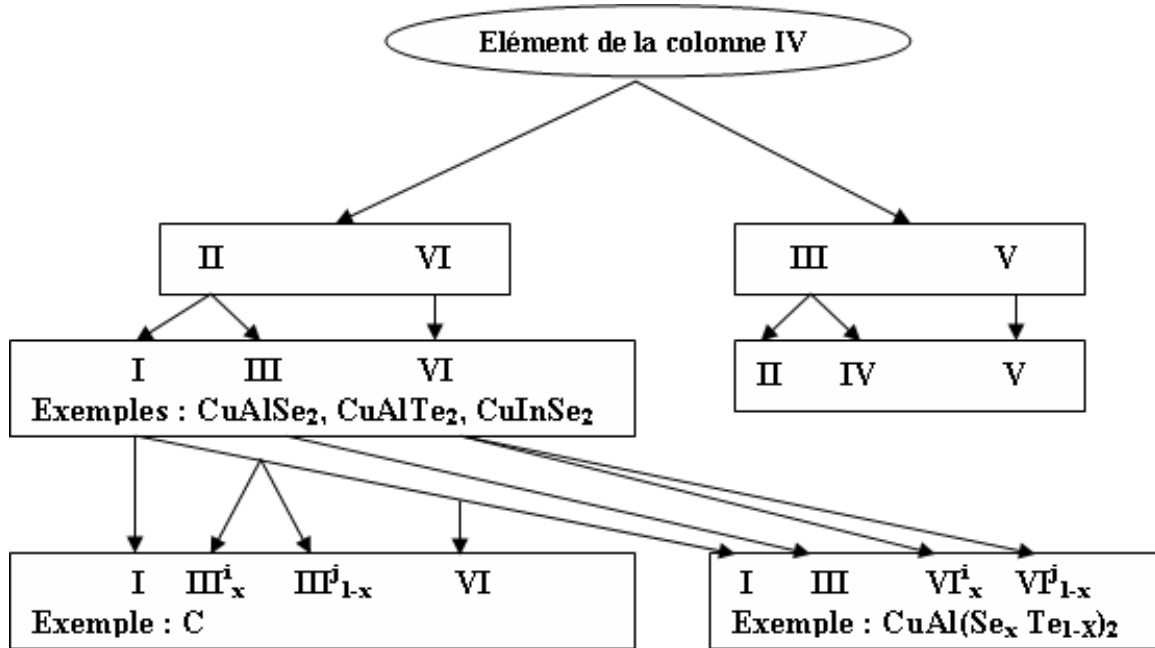


FIG. 1.1 – Diagramme de dérivation des phases ternaire et quaternaire à partir des cristaux covalents Si et Ge

1.2 Structure des composés ternaires $I - III - IV_2$

1.2.1 La sphalérite et la chalcopryrite

La plus part des semiconducteurs ternaires ont une coordination tétraédrique. Ils cristallisent suivant la structure chalcopryrite. Cette dernière dérive de la zinc blende ou la structure sphalérite (fig.1.2.a) dans laquelle les atomes Zn sont placés régulièrement sur les sites d'un réseau cubique à faces centrées et les atomes S sont placés sur un réseau identique translaté par rapport au premier d'un quart de longueur de la diagonale du cube.

Si on remplace un atome de Zn sur deux par un cation de valence inférieure (cuivre) et

l'autre par un cation de valence supérieur (fer), on obtient la structure chalcopryrite que l'on trouve à l'état naturel : $CuFeS_2$

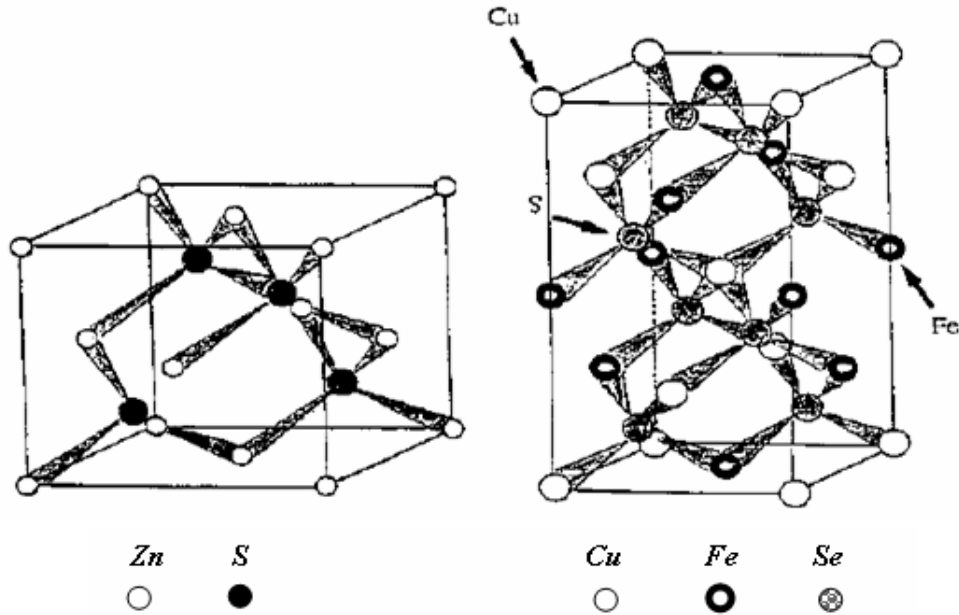


FIG. 1.2 – Structure sphalirite ZnS et chalcopryrite $CuFeSe_2$

On peut faire les remarques suivantes : [1]

- Le nombre moyen d'électrons de valence provenant des cations est invariable et ceci permet de maintenir, pour cette nouvelle structure, l'arrangement tétraédrique de la zinc blende.
- A partir des composés binaires II-VI (respectivement III-V) on peut donc obtenir le groupe des ternaires $I - III - VI_2$ (respectivement $II - IV - V_2$).
- La substitution des atomes Zn par les atomes de Cu et Fe sur les sites cationiques est faite de manière régulière, compatible avec l'invariance par translation, la cellule élémentaire dans le réseau de Bravais doit être alors double. Pour former la cellule élémentaire tétragonale (fig 1.2.b) de la chalcopryrite on doit avoir deux cellules cubiques le long de l'axe c. La maille élémentaire primitive de la chalcopryrite contient huit atomes ($Cu_2Fe_2Se_4$), elle est quatre fois plus grande que la maille élémentaire primitive cubique correspond à la zinc blende qui contient deux atomes (Zn et S).

1.3 La méthode de fabrication

Le développement de la cellule photovoltaïque pour les applications terrestres dépend non seulement du rendement de celle-ci mais aussi du développement de méthodes reposant sur des techniques d'élaboration appropriées comme les dépôts séquentiels ou dépôts en plusieurs étapes.

L'idée consiste à déposer des couches successives soit de cuivre, d'indium et/ou de sélénium qui formeront les couches de départ qui seront ensuite traitées en dernière étape. Les deux principaux avantages espérés de cette technique sont :

1. Un meilleur contrôle du procédé dû aux dépôts séquentiels des principaux matériaux.
2. Une meilleure qualité des couches finales

Dans un premier temps, nous présentons les différentes séquences possibles pour la fabrication des couches minces $CuInSe_2$ par cette méthode ensuite les différentes techniques de dépôt.

- Les différentes séquences

La principale différence intervenant dans la méthode des dépôts en plusieurs étapes pour la fabrication du $CuInSe_2$ en dehors du recuit et de la sélénisation réside dans la composition des couches de départ qui se divisent en deux catégories :

1. les couches à base des éléments purs Cu et In.
2. les couches contenant du sélénium : Cu(Se), In(Se), Se.

1.3.1 Méthodes de dépôt des couches de départ

Les techniques de dépôt les plus souvent utilisées pour cette étape du dépôt séquentiel sont généralement l'évaporation, la pulvérisation cathodique (sputtering) et l'électrodéposition.

- **Evaporation (PVD) :**

Cette méthode consiste à placer des sources distinctes, ici Cu et In à une certaine distance du substrat. Ces sources sont portées à des températures spécifiques optimisées. La température du substrat est généralement fixée de façon à éviter toute formation des phases secondaires. Cette méthode permet d'effectuer des dépôts séquentiels aussi bien que simultanés.

- **Pulvérisation cathodique (Sputtering) :**

Cela consiste à arracher les atomes de la surface de la cible (cathode) à l'aide d'un bombardement d'ions non réactifs (généralement des ions argon) après une décharge électrique dans le gaz de même type sous basse pression (0.02-0.2 Torr). Ces atomes extraits se condensent sur le substrat pour former la couche.

- **Bombardement électronique (Electron Gun) :**

Des électrons émis par filament de tungstène chauffé à 2800°C sont accélérés par un champ électrique vers une anode percée. Le faisceau d'électrons est ensuite rabattu par un champ magnétique vers le creuset où est déposé le matériau à évaporer qui s'échauffe sous l'effet du bombardement d'électrons tandis que le creuset est refroidi par une circulation d'eau.

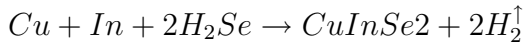
- **Electrodéposition :**

La méthode d'électrodéposition consiste à élaborer le matériau à partir de bains électrolytiques contenant des éléments simples, ici Cu, In et Se sous forme de sels. Les cations se déchargent au début de l'électrolyse sur la surface cathodique, lorsque ceux ci sont assez nombreux, le germe peut alors croître et le cristal se développe suivant des directions privilégiées.

- **Sélénisation :**

La sélénisation est l'étape, dans la fabrication de couches minces de $CuInSe_2$, qui suit l'élaboration de dépôts métalliques de cuivre et d'indium, d'épaisseurs bien définies afin d'assurer la bonne composition finale. Ces films sont préalablement déposés par les diverses méthodes déjà mentionnées, puis traités thermiquement dans une atmosphère parfaitement contrôlée d'hydrogène (10-15% de H_2Se dans l'argon).

La réaction de sélénisation s'écrit :



1.4 Familiarisation avec le composé ternaire $CuInSe_2$

Le semiconducteur chalcopyrite ternaire qui appartient à la famille $I - III - VI_2$ qui est le di-séléniure de cuivre et d'indium $CuInSe_2$, dit CIS, est actuellement entrain d'attirer beaucoup d'attentions dû à son utilité potentielle dans la fabrication des composants optoélectroniques destinés aux applications spatiale et terrestre. De plus, il est destiné au développement des sources d'énergie moins chères avec une haute performance, qui peut servir à long terme comme des alternatives fiables aux générateurs d'énergie conventionnels comme le pétrole et la technologie de silicium [2,3].

La famille des ternaires a été initialement utilisée dans des applications non linéaires ensuite dans la fabrication des dispositifs à jonction p-n.

Le composé $CuInSe_2$ est considéré comme un concurrent important parmi les autres matériaux, il possède des propriétés importantes telles que :[4,5,6]

- Un gap de $E_g = 1.02eV$ suffisante pour la réalisation des hétérojonctions en combinaison avec le CdS de gap $E_g = 2.42eV$.
- Un coefficient d'absorption mesuré au voisinage du bord fondamental des couches minces polycristallines d'environ $5.10^5 cm^{-1}$, ce dernier est parmi les valeurs les plus

élevées mesurées pour n'importe quel semiconducteur standardisation des protocoles entre points d'accès.

- Facilité d'obtenir un matériau de conductivité électrique de type n ou p, permettant ainsi la fabrication facile des diodes homojonctions ou hétérojonctions.
- Il est tout à fait possible de fabriquer quelques dispositifs en utilisant les monocristaux pour évaluer et établir quelques limites expérimentales réalisables à base de ce composé.
- Une bonne accommodation du réseau avec CdS et $(CdZn)S$, ce qui permet de réduire les états d'interface.
- Une bonne affinité électronique compatible avec la plupart des fenêtres optiques

En dépit de ces avantages, les composants fabriqués à base de CIS ainsi qu'à base des autres composés qui se relient à lui $Cu(In, Ga)Se_2$ n'y sont pas encore arrivés à leur limite prévue. Théoriquement 25 % de rendement dans le cas d'une cellule solaire à base de CIS.

1.4.1 La structure du $CuInSe_2$

Le semiconducteur ternaire $CuInSe_2$, appartenant à la famille $I - III - VI_2$ se présente sous deux formes allotropiques [1].

1. La structure sphalérite (Figure 1.3.a) appartenant au système cubique à faces centrées.

Les cations sont répartis au hasard sur les sites du réseau et les anions sont aux centres des tétraèdres cationiques et forment eux aussi un réseau cubique à faces centrées.

2. la structure chalcopyrite (Figure 1.3.b) appartenant au système tétragonal, se distingue de la sphalérite par une forte extension suivant l'axe c qui lui confère la structure quadratique, elle est obtenue généralement à la température ambiante.

Dans ce cas, les cations suivent une structure bien ordonnée, quand à l'atome de sélénium, il occupe un site tétraédrique et est lié à deux atomes de cuivre et deux atomes d'indium (Figure 1.4.a, 1.4.b, 1.4.c)

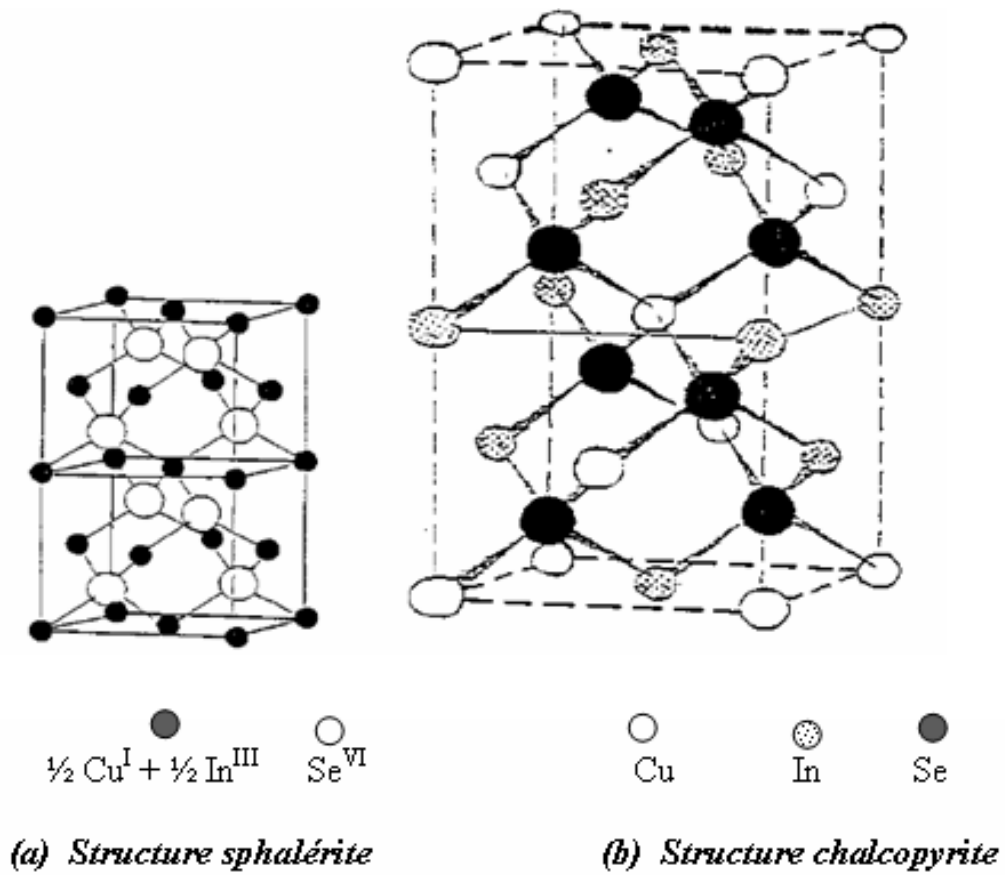


FIG. 1.3 – Structure Sphalirite et chalcopyrite

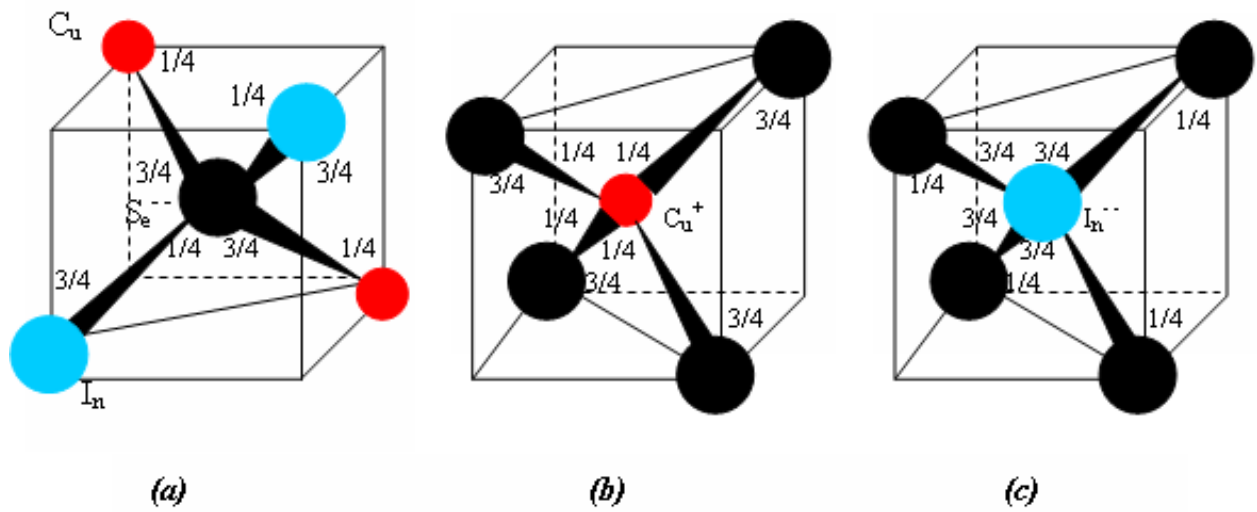


FIG. 1.4 –

TAB. 1.1 – Le type de conductivité dans $CuInSe_2$ en fonction des concentrations des éléments

$(Se/[Cu+In]) < 1$		$(Se/[Cu+In]) > 1$	
$([Cu]/[In]) < 1$	$([Cu]/[In]) > 1$	$([Cu]/[In]) < 1$	$([Cu]/[In]) > 1$
Type p de résistivité forte ou type n de résistivité faible	Type p de résistivité faible	Type p de résistivité moyenne ou type n de résistivité forte	Type p de résistivité faible

1.5 Propriétés des composés ternaires $CuInSe_2$

1.5.1 Propriétés électriques

En se basant sur les études récentes sur le monocristal CIS, la bande interdite a été trouvée égale à 1.02 eV, calculée à partir de la portion intrinsèque de la conduction inverse sous une température caractéristique. Les concentrations des porteurs n et p donnent des valeurs dans la gamme de 5.10^{15} et $5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$, respectivement, à une température ambiante. Le ternaire $CuInSe_2$ peut présenter une conductivité de type p ou n par excès ou manque de sélénium. Groenink et Janse ont montré qu'en agissant sur les rapports Cu/In et $Se/[Cu + In]$, on peut varier le type de conductivité.

Leurs résultats sont indiqués dans le tableau (1.1)

Il est intéressant de pouvoir obtenir $CuInSe_2$ suivant les deux types de conductivité, car il est possible d'envisager la réalisation de photopiles à homojonction au lieu des hétérojonctions élaborées avec le sulfure de cadmium (CdS)[7].

1.5.2 Propriétés optiques

Le $CuInSe_2$ se distingue des autres matériaux photovoltaïques ($CdS, CdTe \dots$) par un coefficient d'absorption élevé dans la gamme s'étendant du domaine du visible au domaine de proche infrarouge. De plus, $CuInSe_2$ a une bande interdite à transition directe de l'ordre de 1.02 eV.

Plusieurs recherches concernant l'absorption optique montrent que le coefficient d'absorption est donné par la l'équation (1.1)

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \quad (1.1)$$

avec E_g l'énergie de la bande interdite, A étant une constante. Cette équation n'est valable que dans le cas où la lumière fondamentale de l'absorption est due aux transmissions directement admissibles entre les bandes paraboliques. Toutes ces propriétés font de $CuInSe_2$ l'un des matériaux les plus prometteurs en tant que matériau absorbeur dans les cellules solaires élaborées en couches minces [8, 9].

1.6 Les défauts chimiques dans le composé ternaire

$CuInSe_2$

1.6.1 Généralité sur les défauts ponctuels ou défauts à zéro dimension

Un cristal est défini par un empilement triplement périodique d'atomes. Aucun cristal ne respecte rigoureusement cette définition. La présence de défauts confère au cristal des propriétés particulières. La mise en évidence et la caractérisation de ces défauts sont donc utiles

pour déterminer les propriétés du cristal. Les défauts ponctuels usuels sont les impuretés chimiques, les sites vacants du réseau et les atomes en excès placés en dehors des positions normales du réseau [1].

- **Lacune :**

Le défaut le plus simple est la lacune, c'est un atome ou ion manquant (site vacant), on l'appelle aussi défaut de Schottky. Dans les ternaires $A^I B^{III} C^{VI}$, ce défaut est présenté par V_A, V_B, V_C . A l'équilibre thermique la probabilité pour qu'un site soit vacant est donnée par l'équation (1.2) :

$$p = \exp\left(\frac{-E_v}{K_B T}\right) \quad (1.2)$$

où K_B est la constant de Boltzman et T la température. E_v est l'énergie nécessaire pour déplacer un atome d'un site intérieur du réseau à un site de la surface du cristal. La concentration d'équilibre en lacunes décroît quant la température diminue.

- **Interstitiel :**

C'est un défaut dans lequel un atome est transféré d'un site du réseau à une position interstitielle : position normalement non occupée par un atome, on l'appelle aussi défaut de Frenkel. Si le nombre n des défauts de Frenkel est très inférieur au nombre N des sites du réseau et au nombre N' de sites interstitiels, on a alors l'équation (1.3) :

$$n = (NN')^{1/2} \exp\left(\frac{E_I}{2K_B T}\right) \quad (1.3)$$

où E_I est l'énergie nécessaire pour faire passer un atome d'un site normal à une position interstitielle. Dans les ternaires, ce défaut est représenté par : A_i, B_i, C_i .

- **Antistructure ou substitution :**

Dans ce cas il y a échange de position entre atomes, dans les ternaires, ce défaut est représenté par : A_B, A_C ou B_A, B_C ou C_A, C_B

1.6.2 Les défauts chimiques dans les composés ($I - III - VI_2$)

Les défauts chimiques sont examinés en considérant leurs déviations ou écart à la molécularité Δx et à la stoechiométrie Δy . On peut avoir un écart à la molécularité idéale (rapport des deux cations) et à la stoechiométrie. Pour un composé $A_a^I B_b^{III} C_c^{VI}$ au voisinage de la stoechiométrie nous avons $a \approx 1, c \approx 2$. La déviation de la composition par rapport à cette stoechiométrie idéale peut être décrite, suivant le modèle de Groenink et Janse, par deux paramètres Δx et Δy qui déterminent respectivement l'écart à la molécularité et à la stoechiométrie [11,12].

$$\{\Delta x = \frac{|A|}{|B|} - 1 \text{ et } \Delta y = \frac{2|C|}{|A| + 3|B|} - 1\} \quad (1.4)$$

où $|A|, |B|, |C|$ sont les concentrations totales des atomes A, B et C, respectivement dans le cristal.

Finalement, on doit noter que l'activité électrique des défauts intrinsèques considérés précédemment par Neumann [7] dans les deux modèles de liaison : ionique ou covalente sont comme suit :

- Les défauts accepteurs sont :
 - L'interstitiel d'anion (X_i)
 - Les lacunes de cation (V_A) et (V_B)
 - Les atomes de A dans les sites de B (A_B)
- Les défauts donneurs sont :
 - Les interstitiels de cation (A_i) et (B_i)
 - Les atomes de B dans les sites de A (B_A)

La seule différence entre les deux modèles est que les lacunes d'anion (V_X) qui sont donneurs dans le modèle ionique, soient accepteur dans le modèle covalent. Donc, pour $\Delta y > 0$ la conductivité de type p est prédite indépendamment du modèle utilisé ; pour $\Delta y < 0$ la situation est très compliquée pour le modèle ionique la conductivité est toujours de type p, alors que, dans le modèle de liaison covalente la conductivité est de type n dans le cas des défauts (B_i, B_A et A_i), et de type p dans le cas du défaut V_x . Le tableau (1.2) résume l'activité

TAB. 1.2 – L'activité électrique des défauts dans les composés $A^I B^{III} C_2^{VI}$ par rapport à Δx et Δy

Δx	Δy	Le défaut prédominant	L'activité électrique d'après le modèle utilisé
1	<0	V_c	Donneur(dans le modèle ionique)
			Accepteur dans les deux modèles
	>0	C_i	Accepteur dans les deux modèles
<1	<0	$B_i B_A$	Donneur dans les deux modèles
	>0	V_A	Accepteur dans les deux modèles
>1	<0	V_i	Donneur dans les deux modèles
	>0	V_A, V_B	Accepteur dans les deux modèles

électrique des défauts suivant le signe de Δx et Δy .

On considère que le cristal ionique ternaire $A_a B_b X_c$ est formé de deux cations $A^{+\alpha} B^{+\beta}$ et de l'anion $X^{-\gamma}$ avec $\beta \geq \alpha$. En négligeant les désordres des anti-sites cation-anion dus à leurs énergies de formation élevées et en utilisant la notion de Krojer-Vink, les défauts intrinsèques des différents états de charge qui peuvent être présents dans ce cristal sont : [13]

$$A_i^{(\alpha-j)\bullet}; j = 0, 1, \dots, \alpha$$

$$B_i^{(\beta-k)\bullet}; k = 0, 1, \dots, \beta$$

$$X_i^{(\gamma-l)'}; l = 0, 1, \dots, \gamma$$

$$V_A^{(\alpha-j')'}; j' = 0, 1, \dots, \alpha$$

$$V_B^{(\beta-k')'}; k' = 0, 1, \dots, \beta$$

$$V_X^{(\gamma-l')\bullet}; l' = 0, 1, \dots, \gamma$$

$$A_B^{(\beta-\alpha-m)'}; m = 0, 1, \dots, \beta - \alpha$$

$$B_A^{(\beta-\alpha-n)^\bullet}; n = 0, 1, \dots, \beta - \alpha$$

$$e'$$

$$h^\bullet$$

$(\bullet)$ individuellement positif

$(')$ individuellement négatif

1.6.3 Les défauts chimiques dans le $CuInSe_2$

Les défauts chimiques qui sont susceptibles d'être formés dans $CuInSe_2$ ont été étudiés en comparaison avec autres ternaires de la famille $A^I B^{III} C^{VI}$. Il est observé que les matériaux de type n sont caractérisés par $\Delta x < 0$ (riche en indium) et $\Delta y > 0$ (déficient en sélénium), tandis que les échantillons de type p peuvent être obtenus par $\Delta x > 0$ et $\Delta y < 0$ ou par $\Delta x > 0$ et $\Delta y > 0$ (riche en sélénium). Il est accepté qu'un niveau de défauts crée par la déviation dans la stoechiométrie de valence ($\Delta y < 0$) dans les échantillons de type n et p doit avoir le même niveau énergétique.

Les niveaux de défauts dus à la déviation dans la molécularité $\Delta x < 0$, $\Delta x > 0$ dans $CuInSe_2$ de type n et p, respectivement, ont le même signe de $\Delta y < 0$, doivent donner des niveaux d'énergie différents, tandis que dans les cas de $\Delta x > 0$, $\Delta y < 0$ et $\Delta x > 0$, $\Delta y > 0$ les mêmes niveaux d'énergie observés doivent avoir leurs origines dans les lacunes cations sinon dans les désordres antisites [14].

1.6.4 La nature des défauts

Les défauts dans les composés $I - III - VI_2$, particulièrement dans le $CuInSe_2$, ne sont pas encore bien connus, plusieurs études ont été faites pour étudier la nature de ces défauts, et ils ont montré qu'il existe deux types de défauts selon leurs énergies d'activations : des défauts profonds dont leurs énergies d'activations sont supérieures à 100 meV et des défauts superficiels où l'énergie d'activation est inférieure à 100 meV. Parmi les techniques utilisées on cite à titre d'exemple : la luminescence, l'absorption optique. Pour étudier les niveaux profonds, il est mieux d'utiliser la technique spectroscopique transitoire des niveaux profonds DLTS [15].

Plusieurs niveaux ont été observés dans le CIS à l'aide de plusieurs techniques. On prend par exemple les niveaux les plus bas (là où a apparu la plus part des défauts)

1. le niveau à 5-12 meV observé dans les cristaux de type n par la technique de mesure électrique, il est attribué à un défaut donneur (D_1).
2. le niveau à 40 meV observé dans les cristaux de type p par la technique de la luminescence et par la technique de mesure électrique, il est attribué à un défaut accepteur (A_1).
3. le niveau à 70 meV observé dans les cristaux de type p par la technique de la luminescence, il est attribué à un défaut donneur. Ce niveau peut être remplacé par deux niveaux à 70 et 80 meV (D_2 et D_3).
4. le niveau 80-100 meV observé dans les cristaux compensés de type n par la technique de la luminescence, il a été attribué à un accepteur (A_2).

Les défauts les plus probables d'être formés aisément sont ceux qui ont une faible énergie de formation tels que : $V_{Se}(2.4eV)$, $V_{Cu}(2.6eV)$, $V_{In}(2.8eV)$, $In_{Cu}(1.4eV)$ et $Cu_{In}(1.5eV)$ [15].

- V_{Cu} et V_{In} :

La figure (1.5) montre la configuration électronique de V_{Cu} dans le CIS et les différents états de charges pour le modèle covalent. Le même diagramme doit être obtenu pour le V_{In} . Pour le modèle ionique, les sites cations agissent comme une charge négative et peut

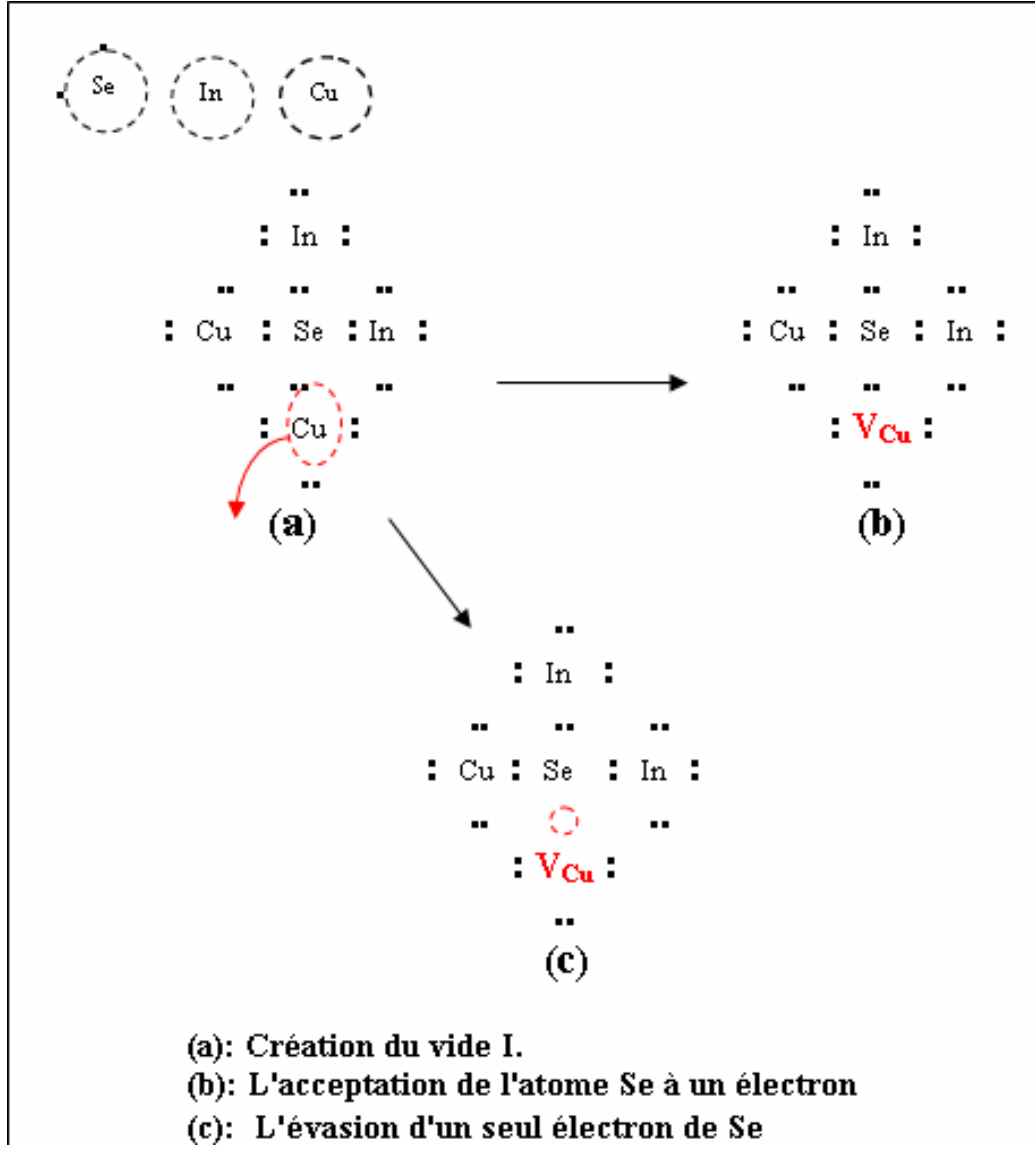


FIG. 1.5 – Représentation schématique bidimensionnelle des différentes configurations et l'état de charge de vide I dans les matériaux $I - III - VI_2$ (modèle covalent)

être capable de bloquer un trou V_{Cu} et plusieurs trous dans le cas du V_{In} .

L'état le plus probable est représenté dans la figure (1.5.b) et il doit correspondre à un accepteur de type homogène. Le niveau A_1 dans la luminescence peut être dû à ces défauts. De plus le niveau A_2 peut être attribué à l'état de charge secondaire de V_{In} .

- V_{Se} :

Le vide Se joue un rôle important dans le CIS, il est probablement responsable des niveaux D_1 , D_2 et D_3 , la figure (1.6) montre la configuration électronique et les différents états de charge de V_{Se} dans le $CuInSe_2$ selon le modèle covalent. Dans le modèle ionique, le site anion joue le rôle d'une charge positive qui va être capable de bloquer un ou deux électrons, ces électrons vont se localiser dans les atomes de Cu et In.

L'état le plus probable est celui de la figure (1.6.b). Le niveau énergétique correspondant à cet état peut être le niveau D_1 . L'état représenté dans la figure (1.6.c) peut aussi correspondre à ce niveau.

- **Les défauts antisites :**

Certains défauts antisites ont une petite énergie de formation tels que : In_{Cu} et Cu_{In} . Dans la figure (1.6) on peut voir que In_{Cu} est un double donneur et le Cu_{In} est un double accepteur. In_{Cu}^+ doit être donneur de type hydrogène et le Cu_{In}^- accepteur de type hydrogène. Certains auteurs attribuent A_1 et A_2 à Cu_{In} , et les niveaux observés sont dus à In_{Cu} . Lorsqu'un atome remplace un autre atome de taille différente, une dilatation ou une compression est suscitée, ç à devra être une diminution locale ou une augmentation respectivement) de l'énergie du gap comme une force supplémentaire (attractive ou repoussante) subie sur l'entourage des atomes pris. La diminution ou l'augmentation (respectivement) de l'énergie d'ionisation résulte à partir du processus de la figure (1.7).

La création de lacune doit être suivie par un déplacement des atomes entourés. Lorsqu'un atome de volume V_1 est remplacé par un autre atome de volume V_2 , le sommet de la bande de valence et le fond de la bande de conduction sont déplacés vers la région de défauts.

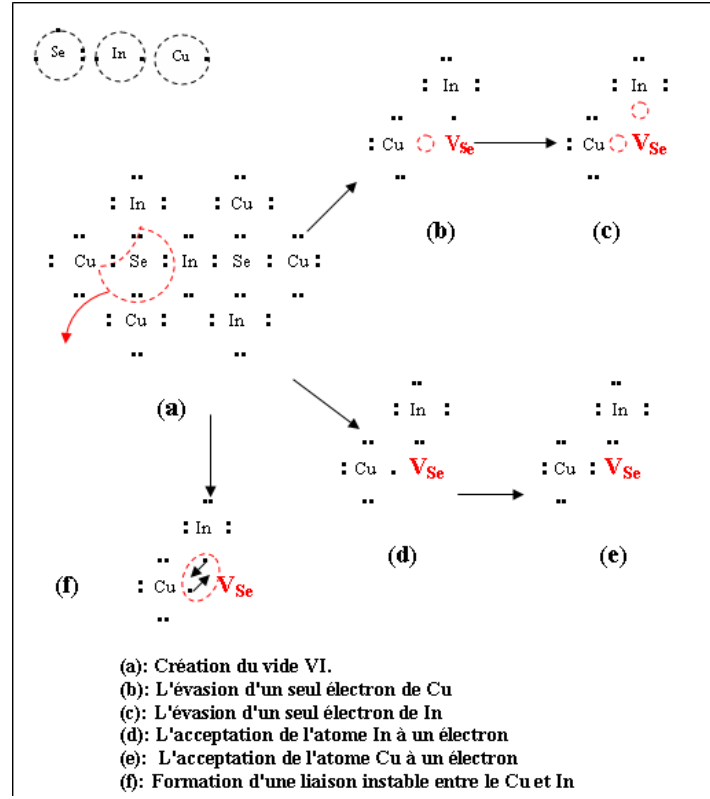


FIG. 1.6 – Représentation schématique bidimensionnelle des différentes configurations et l'état de charge de vide VI dans les matériaux $I - III - VI_2$ (modèle covalent).

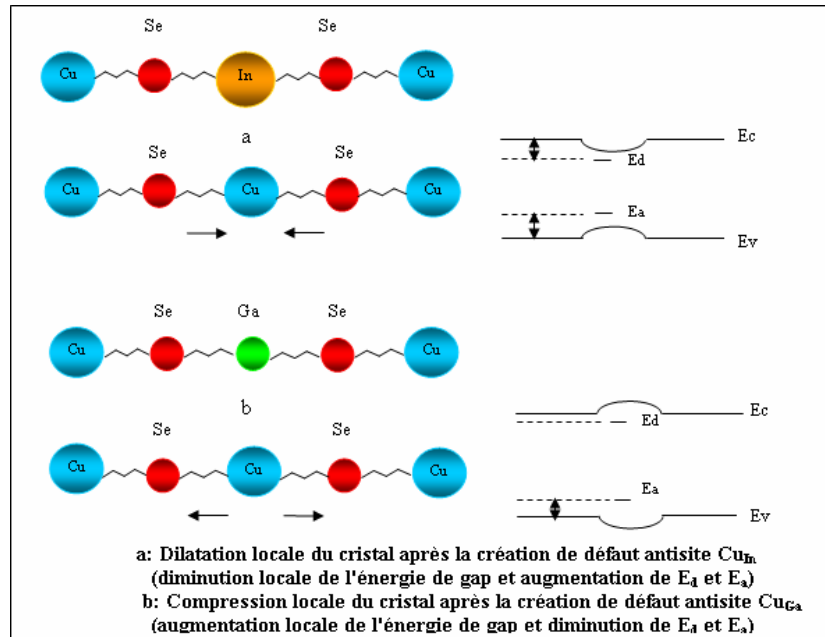


FIG. 1.7 – Dilatation et compression locale du cristal après la création de défaut antisite Cu_{In} et Cu_{Ga}

TAB. 1.3 – L'énergie de formation des défauts intrinsèques dans le $CuInSe_2$

Type de défaut	L'énergie de formation (eV)	Type de défaut	Nature de défaut
Lacunes	2.4	V_{Se}	Don-ionique Acc- covalent
	2.6	V_{Cu}	Accepteur
	2.8	V_{In}	Accepteur
Interstitiels	4.4	Cu_i	Donneur
	9.1	In_i	Donneur
	22.4	Se_i	Accepteur
Antisites	1.4	In_{Cu}	Donneur
	1.5	Cu_{In}	Accepteur
	5.0	In_{Se}	Donneur
	5.5	Se_{In}	Accepteur
	7.5	Se_{Cu}	Donneur
	7.5	Cu_{Se}	Accepteur

L'identification des paires de défauts prédominants dans le type n ($\Delta x < 0$, $\Delta y > 0$) aussi que dans le type p ($\Delta x > 0$, $\Delta y < 0$) n'est pas facile à cause de l'existence de plusieurs possibilités dans chaque cas. Cependant, en se basant sur l'énergie de formation du défaut estimée par Neumann pour le $CuInSe_2$, le résumé est donné dans le tableau (1.3) [12,16].

Les paires des défauts possibles majoritaires suivant le signe de Δx et Δy selon l'analyse faite par Neumann sont indiquées dans le tableau (1.4) [13]. Du fait que l'on a 9 états de charges positives et 9 états de charges négatives : le nombre de paires de défauts augmente à 81 si l'on considère les états de charges de différents éléments.

Les signes de Δx et Δy appartenant à chaque paire possible sous la condition de neutralité sont indiqués dans le tableau (1.5) selon l'analyse RINCON et WASIM [9] dans une forme matricielle.

TAB. 1.4 – Paires de défauts majoritaires suivant le signe de Δx et Δy

Paires des défauts majoritaires	conditions		Paires des défauts majoritaires	conditions	
	Δx	Δy		Δx	Δy
$e', h^\bullet$	0	0	$V_A^{(\alpha-j)', B_i^{(\beta-\kappa)\bullet}}$	-	$\frac{-\alpha\kappa+\beta j}{(\beta-\kappa)b+(\alpha-j)a}$
$e', A_i^{(\alpha-j)\bullet}$	+	-	$V_A^{(\alpha-j)', V_x^{(\gamma-l)\bullet}}$	-	$\frac{-\alpha l+\gamma j}{\gamma-l}$
$e', B_i^{(\beta-\kappa)\bullet}$	-	-	$V_A^{(\alpha-j)', B_A^{(\beta-\alpha-n)\bullet}}$	-	$\frac{\beta j+\alpha j+\alpha n}{nb+bj+aj-\gamma c}$
$e', V_x^{(\gamma-l)\bullet}$	0	-	$B_i^{(\beta-\kappa)\bullet}, V_B^{(\beta-\kappa')'}$	$\kappa' - \kappa$	$\kappa' - \kappa$
$e', B_A^{(\beta-\alpha-n)\bullet}$	-	$-(\alpha - \beta)$	$B_i^{(\beta-\kappa)\bullet}, X_i^{(\gamma-l)'} $	-	$-\frac{\gamma\kappa-\beta l}{\gamma-l}$
$V_A^{(\alpha-j)', h^\bullet}$	-	-	$B_i^{(\beta-\kappa)\bullet}, A_B^{(\beta-\alpha-m)'}$	$-(a-b)\kappa$ $-\alpha a + am$	$\frac{(\beta\kappa-\alpha\kappa-\beta m)\Delta x}{a\kappa-b\kappa-\alpha m-\gamma c}$
$h^\bullet, V_A^{(\beta-\kappa)'} $	+	+	$V_B^{(\beta-\kappa)'}, V_x^{(\gamma-l)\bullet}$	+	$\frac{\gamma\kappa-\beta l}{\gamma-l}$
$h^\bullet, X_i^{(\gamma-l)}$	0	-	$V_B^{(\gamma-l)} B_A^{(\beta-\alpha-n)\bullet}$	$(a-b)\kappa$ $-\alpha a + \beta b + an$	$\frac{(\beta\kappa-\alpha\kappa-\beta n)\Delta x}{a\kappa-b\kappa-\alpha n-\gamma c}$
$h^\bullet, A_B^{(\beta-\alpha-m)'}$	+	$(\beta - \alpha)$	$X_i^{(\gamma-l)'}, V_A^{(\gamma-l')'}$	0	$l - l'$
$A_i^{(\alpha-j)\bullet}, V_A^{(\alpha-j)'}$	$(\kappa - j)$	$-(j' - j)$	$X_i^{(\gamma-l)'}, B_x^{(\beta-\alpha-n)\bullet}$	-	$\frac{(-\gamma m-\alpha l-\beta l)}{\gamma-l}$
$A_i^{(\alpha-j)\bullet}, V_B^{(\beta-\kappa)'}$	+	$\frac{\alpha\kappa-\beta j}{(\beta-\kappa)b-(\alpha-j)a}$	$V_x^{(\gamma-l)\bullet}, A_B^{(\beta-\alpha-m)'}$	-	$\frac{\gamma m-\alpha l-\beta l}{\gamma-l}$
$A_i^{(\alpha-j)\bullet}, X_i^{(\gamma-l)'}$	-	$\frac{\alpha l-\gamma l}{\gamma-l}$	$A_B^{(\beta-\alpha-m)'}, B_A^{(\beta-\alpha-n)\bullet}$	(m-n)	$(\beta - \alpha)$

Dans cette matrice, la combinaison A_i et $2V_B''$ indique que $|A_i^\bullet| = 2|V_B''|$.

Les estimations numériques sur l'énergie d'ionisation des donneurs et des accepteurs observées dans le $CuInSe_2$, étaient rapportés dans la littérature par plusieurs auteurs et sont données dans le tableau (1.6)[16,17,18].

TAB. 1.5 – Paires de défauts possibles dans le composé $A^I B^{III} C^{VI}$ et leurs relations avec Δx et Δy calculées à partir de la condition de neutralité. (+,+) signifie par exemple ($\Delta x > 0$ et $\Delta y > 0$)

	V'_A	V'_B	$2V''_B$	$3V'''_B$	C'_i	$2C''_i$	A'_B	$2A''_B$	e'
$A_i^\bullet$	0,0	+,+	+,+	+,0	+,+	+,0	+,+	+,0	+,-
$B_A^\bullet$	-, -	-, +	-, -	-, -	-, 0	-, -	0,0	-, -	-, -
$2B_A^\bullet$	-, 0	0, +	-, +	-, 0	-, +	-, 0	+, +	0,0	-, -
$B_i^\bullet$	-, -	0,0	-, -	-, -	-, -	-, -	+, -	0, -	-, -
$2B_i^{\bullet\bullet}$	-, -	+, +	0,0	-, -	-, +	-, -	+, +	+, -	-, -
$3B_i^{\bullet\bullet}$	-, 0	+, +	+, +	0,0	-, +	-, 0	+, +	+, 0	-, -
$V_c^\bullet$	-, -	+, +	+, -	+, -	0,0	0, -	+, 0	+, -	0, -
$2V_c^{\bullet\bullet}$	-, 0	+, +	+, +	+, 0	0, +	0,0	+, +	+, 0	0, -
$h^\bullet$	-, +	+, +	+, +	+, +	0, +	0, +	+, +	+, +	0,0

On peut donc avoir Δx et Δy fixes, qui principalement dépendent des conditions de croissance, seulement un nombre limité de paires de défauts majoritaires possibles dans le cristal. La production de ces paires majoritaires sous une pression et températures données, dépend de l'énergie de formation d'enthalpie. Malheureusement, aucune donnée expérimentale sur l'énergie de formation de ces défauts dans les composés $A^I B^{III} C_2^{VI}$ n'a été faite jusqu'à maintenant.

TAB. 1.6 – Les estimations numériques de l'énergie d'ionisation observées dans le $CuInSe_2$ en (meV)

Techniques	E_{D1}	E_{D2}	E_{D3}	E_{A1}	E_{A2}	E_{A3}	E_{A4}	Références
Echantillon type n								
Mesures Electrique	12	-	180	-	-	-	-	[16,17,18]
	10	-	220	-	-	-	-	[16,17,18]
	7	-	-	-	-	-	-	[16,17,18]
Photoconductivité	7	-	225	-	-	-	400	[16,17,18]
Photovoltaïque	11	-	-	-	-	-	-	[16,17,18]
Absorption optique	6	-	-	41	-	-	-	[16,17,18]
	26	90	-	54	-	-	-	[16,17,18]
	-	-	232	-	-	154	-	[16,17,18]
Photoluminescence	-	70	-	40	-	-	-	[16,17,18]
	35	72	-	-	100	150	-	[16,17,18]
	10	-	-	33	-	-	-	[16,17,18]
	-	60-80	-	40	-	-	-	[16,17,18]
Mesures Electrique	-	-	-	-	-	-	-	[16,17,18]
+Photoluminescence	35	75	145	-	105	-	-	[16,17,18]
Echantillon type p								
Mesures Electrique	-	-	-	20-28	-	-	-	[16,17,18]
	-	-	-	35	100	400	400	[16,17,18]
	-	-	-	-	98	395	-	[16,17,18]
Absorption optique	-	-	232	38	-	154	-	[16,17,18]
Photoluminescence	-	-	-	40	85	-	-	[16,17,18]
	35	72	-	-	100	150	-	[16,17,18]
	-	70	-	40	80	-	-	[16,17,18]
DLTS	43	-	-	17	-	162	-	[16,17,18]
	-	-	-	16-39	87-92	166-191	-	[16,17,18]

1.7 Conclusion

Les composés ternaires $A^I B^{III} C_2^{VI}$ appartenant à la famille chalcopyrite ont soulevé beaucoup d'intérêt durant ces dernières décennies à cause de leurs applications pratiques dans la technologie des systèmes photovoltaïques.

En particulier, le composé ternaire $CuInSe_2$ a attiré une grande attention des chercheurs du domaine photovoltaïque. Parmi les problèmes rencontrés, on cite la compréhension de sa structure complexe de défauts intrinsèques. L'étude de ces défauts reste toujours limitée à cause de la constitution complexe du matériau, non seulement le nombre des éléments a augmenté mais aussi l'augmentation des interactions possibles entre les différents éléments et l'influence des conditions de la croissance.

Finalement on peut dire que le développement des ternaires de forme générale $A^I B^{III} C_2^{VI}$ pour des applications photovoltaïques a rapidement évolué. Parmi ces ternaires on trouve le semiconducteur $CuInSe_2$ qui a prouvé son importance dans le domaine d'optoélectronique.

Chapitre 2

L'absorption dans les semiconducteurs

2.1 Introduction

LA méthode la plus simple pour étudier la structure de bandes des semiconducteurs est de mesurer le spectre d'absorption. Dans le processus d'absorption un photon d'énergie connue excite un électron d'un état d'énergie bas à un état d'énergie haut. Ceci s'applique en insérant une plaquette d'un semiconducteur à la sortie d'un monochromateur et en étudiant les changements dans la radiation transmise. En effet, le coefficient d'absorption $\alpha(h\nu)$ qui est défini comme le taux relatif de la décroissance dans l'intensité lumineuse $L(h\nu)$ le long de son chemin de propagation est donné par la relation suivante : [19]

$$\alpha = \frac{1}{L(h\nu)} \frac{d[L(h\nu)]}{dx} \quad (2.1)$$

2.2 L'absorption fondamentale

L'absorption fondamentale se réfère aux transitions bande à bande ou d'excitons, c'est-à-dire l'excitation d'un électron de la bande de valence envers la bande de conduction. L'absorption fondamentale peut être utilisée pour déterminer l'énergie de la bande interdite du semiconducteur. Cependant, puisque les transitions sont sujets à certains rôles de sélection l'estimation de l'énergie de la bande interdite à partir de "limite du bord d'absorption" n'est pas vu comme un processus direct même si les différents processus d'absorption sont pris

en compte. Puisque le moment d'un photon $\frac{h}{\lambda}$ est très faible par rapport au moment du cristal $\frac{h}{a}$ (a est la constante de la maille), le processus d'absorption de photon doit conserver le moment de l'électron [19]. Le coefficient d'absorption $\alpha(h\nu)$ pour une valeur donnée de l'énergie de photon $h\nu$ est proportionnel à la probabilité P_{if} pour la transition à partir de l'état initial à l'état final et à la densité des électrons dans l'état initial n_i et l'état final n_f . Ce processus doit être additionné à toutes les transitions possibles entre les états séparés par une différence d'énergie égale à $h\nu$ [19].

$$\alpha(h\nu) = \sum P_{if} n_f n_i \quad (2.2)$$

Pour faciliter la tâche, on suppose que tous les états bas sont occupés contrairement aux états hauts qui sont vides.

2.2.1 Les transitions directes permises

On considère la figure (2.1) où toutes les transitions d'absorption entre deux bandes directes ou tous les moments de conservation des transitions sont permis, c'est-à-dire la probabilité de transition P_{if} est indépendante de l'énergie de photon [3,19].

Chaque état initial à E_i est associé avec un état final à E_f tel que :

$$E_f = h\nu - |E_i| \quad (2.3)$$

Cependant, dans les bandes paraboliques :

$$E_f - E_g = \frac{h^2 k^2}{2m_e^*} \quad (2.4)$$

$$E_i = \frac{h^2 k^2}{2m_t^*} \quad (2.5)$$

où m_e^* et m_t^* sont les masses effectives des électrons et des trous, respectivement.

La substitution des équations (2.4) et (2.5) dans l'équation (2.3) nous donne :

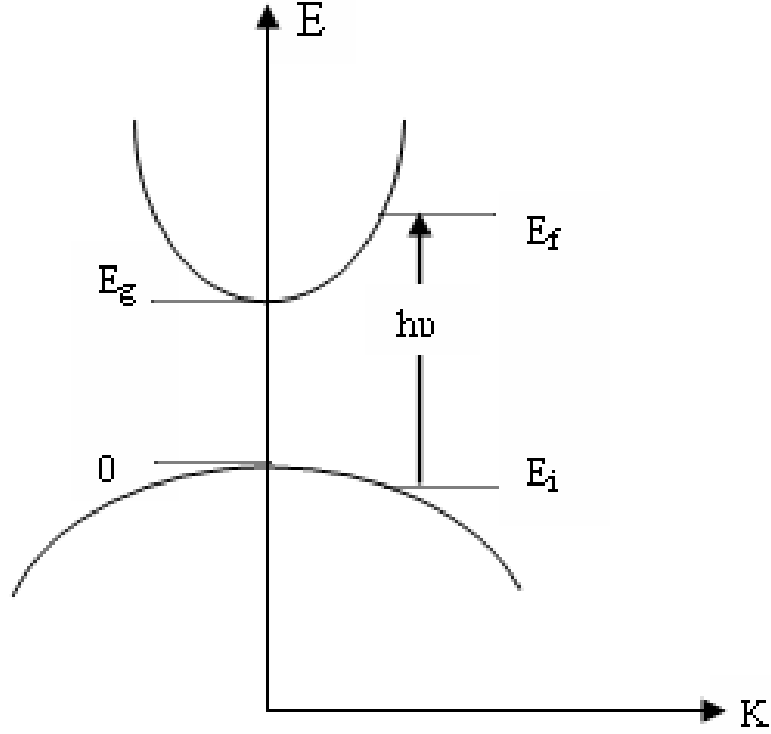


FIG. 2.1 – Transition directe entre deux bandes d'énergie

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_t^*} \right) \quad (2.6)$$

La densité des états est donnée par :

$$N(h\nu)d(h\nu) = \frac{8\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} = \frac{(2m_\gamma)^{2/3}}{2\pi^2 \hbar^3} (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.7)$$

où m_γ est la masse réduite donnée par : $\frac{1}{m_\gamma} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_t^*}$ Alors le coefficient d'absorption est

donné par :

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.8)$$

où l'expression de A^* est estimée à partir de :

$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_t^* m_e^*}{m_t^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{n c \hbar^2 m_e^*} \quad (2.9)$$

n est l'indice de réfraction.

En supposant que m_e^* et m_t^* soient égales à la masse d'un électron libre. Pour $n = 4$, le coefficient d'absorption devient :

$$\alpha(h\nu) \approx 2 \times 10^4 (h\nu - E_g)^{1/2} \text{cm}^{-1} \quad (2.10)$$

2.2.2 Les transitions directes interdites

Dans certains matériaux, la probabilité de transition augmente avec K^2 . Par contre dans le modèle de la figure précédente, la probabilité de transition augmente proportionnellement avec $(h\nu - E_g)$. Puisque la densité des états liés dans les transitions directes est proportionnelle à $(h\nu - E_g)^{1/2}$, le coefficient d'absorption a la dépendance spectrale suivante :

$$\alpha(h\nu) = A'(h\nu - E_g)^{3/2} \quad (2.11)$$

avec :

$$A' \approx (4/3) \frac{q^2 (2 \frac{m_t^* m_e^*}{m_t^* + m_e^*})^{5/2}}{nch^2 m_e^* m_t^* h\nu} \quad (2.12)$$

Pour $m_e^* = m_t^* = m$ et $n=4$, le coefficient d'absorption devient :

$$\alpha(h\nu) \approx 1.3 \times 10^4 \frac{(h\nu - E_g)^{3/2}}{h\nu} \text{cm}^{-1} \quad (2.13)$$

la variation de $(h\nu - E_g)^{3/2}$ est plus rapide à celle de $h\nu$

2.2.3 Les transitions indirectes entre les vallées indirectes

Dans un semiconducteur direct, un électron effectuant une transition de la bande de conduction à la bande de valence peut la faire en émettant un photon. Dans un matériau avec une bande interdite indirecte, par contre, ce processus ne peut s'effectuer qu'en combinant l'émission d'un photon avec celle d'un phonon.

Lorsqu'une transition exige des changements dans l'énergie et le moment, un processus double ou un processus à deux étapes est exigé car le photon ne peut fournir le changement dans le moment.

Le moment est conservé à travers une transition de phonon comme il est illustré dans la figure (2.2).

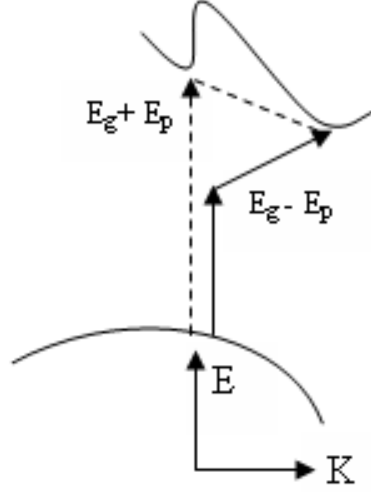


FIG. 2.2 – Les transitions indirectes entre les vallées indirectes

Malgré qu'un large spectre de phonon soit disponible, seulement ceux ayant un moment spécifique de changement sont utilisables. Ceux sont généralement les phonons acoustiques longitudinal et transversal. Chacun d'eux a une énergie caractéristique E_P . Donc, pour compléter la transition E_i à E_f , un phonon est soit émit ou absorbé. Ces deux processus sont donnés respectivement par :

$$h\nu_a = E_f - E_i - E_p \quad (2.14)$$

$$h\nu_e = E_f - E_i + E_p \quad (2.15)$$

Dans les transitions indirectes, tous les états occupés de la bande de valence peuvent se connecter à tous les états vides de la bande de conduction.

La densité des états initiaux à énergie E_i est :

$$N(E_i) = \frac{1}{2\pi^2 h^3} (2m_t^*)^{3/2} |E_i|^{1/2} \quad (2.16)$$

La densité des états finaux à E_f est :

$$N(E_f) = \frac{1}{2\pi^2 h^3} (2m_e^*)^{3/2} (E_f - E_g)^{1/2} \quad (2.17)$$

La substitution des équations (2.14) et (2.15) dans l'équation (2.17) nous donne :

$$N(E_f) = \frac{1}{2\pi^2 h^3} (2m_e^*)^{3/2} (h\nu - E_g \mp E_p + E_f)^{1/2} \quad (2.18)$$

Le coefficient d'absorption est proportionnel au produit des densités des états initiaux données par l'équation (2.16) et les états finaux données par l'équation (2.18) que l'on intègre sur toutes les combinaisons possibles des états séparés par $(h\nu \mp E_p)$, α est aussi proportionnel à la probabilité d'interaction avec les phonons, qui est elle-même une fonction $f(N_p)$ du nombre N_p des phonons d'énergie E_p . Le nombre des phonons est donné par la relation de Bose-Einstein [19].

$$N_p = \frac{1}{\exp \frac{E_p}{kT} - 1} \quad (2.19)$$

Donc

$$\alpha(h\nu) = Af(N_p) \int_0^{-(h\nu - E_g \mp E_p)} |E_t|^{1/2} (h\nu - E_g \mp E_p + E_i)^{1/2} dE_i \quad (2.20)$$

Après l'intégration et la substitution de l'équation (2.19) dans l'équation (2.10), le coefficient d'absorption pour une transition avec l'absorption d'un phonon est :

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^2}{\exp \frac{E_p}{kT} - 1} \text{ pour } h\nu > E_g - E_p \quad (2.21)$$

La probabilité d'émission de phonons est proportionnelle à $N_p + 1$, donc le coefficient d'absorption pour une transition avec l'émission d'un phonon est :

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - \exp \frac{E_p}{kT}} \text{ pour } h\nu > E_g + E_p \quad (2.22)$$

Puisque l'émission et l'absorption d'un phonon sont possibles lorsque $h\nu > E_g + E_p$, le coefficient d'absorption est donc :

$$\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) - \alpha_e(h\nu) \quad (2.23)$$

A une température basse, la densité des phonons est très petite, et α_a est aussi petit. Les dépendances de la température de α_a et α_e sont illustrées dans la figure (2.3), où la racine carrée de est tracée pour montrer la dépendance linéaire sur $h\nu$ [19].

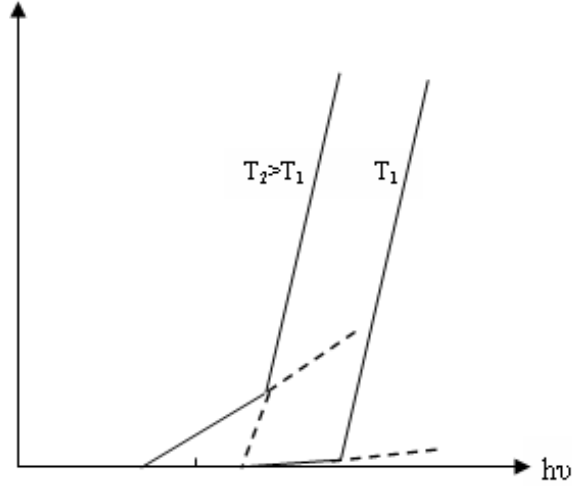


FIG. 2.3 – Dépendance de la température de α_a et α_e

L'exploitation de ces courbes à $\alpha = 0$ nous donne les valeurs de $E_g - E_p$ et $E_g + E_p$, E_g a été décalée avec la température pour montrer la dépendance de l'énergie de la bande interdite sur la température.

2.2.4 Les transitions indirectes entre les vallées directes

Les transitions indirectes entre les vallées directes (voir figure 2.4) sont très similaires au cas des transitions entre les bandes indirectes. Le moment est conservé par un processus de second ordre tel que l'émission du phonon, ou d'absorption, ou de dispersion par des impuretés ou par des porteurs. Dans ce cas tous les états initiaux occupés dans la bande de

valence sont connectés à tous les états vides de la bande de conduction. Donc, si les phonons sont impliqués, le coefficient d'absorption est donné par l'équation (2.21).

2.3 Absorption d'excitons

2.3.1 Excitons directs et indirects

Dans le bord d'absorption des semiconducteurs à gap direct, la formation des excitons apparaît souvent comme des pics étroits, contrairement aux semiconducteurs à gap indirect, elle apparaît comme des échelons.

Dans les matériaux à gap direct, l'exciton libre survient lorsque l'énergie du photon est $h\nu = E_g - E_x$ où E_x est l'énergie de liaison de l'exciton. De plus, dans les matériaux à gap indirect, la participation des phonons est exigée dans la conservation du moment. Donc, une augmentation dans le coefficient d'absorption est obtenue à $h\nu = E_g - E_p - E_x$ pour la transition avec l'absorption du phonon et à $h\nu = E_g - E_p - E_x$ pour la transition avec l'émission de phonon.

2.3.2 Absorption d'exciton en présence d'un champ électrique

Dans les semiconducteurs purs aux températures basses, le peu d'impuretés contenu dans le cristal est neutre. Cependant, l'ionisation de ces impuretés demande qu'un petit champ électrique (de 5 à 30 V/cm). Cette ionisation a comme résultat deux effets qui peuvent être observés dans l'absorption [19,20].

1. Les porteurs ionisés masquent l'interaction de Coulomb entre les électrons et les trous, et réduisent la probabilité de formation d'excitons et éliminent les pics d'excitons.

2. Le champ des impuretés ionisées perturbe les bandes à l'aide de l'interaction de Coulomb qui induit des champs locaux très forts et des états dans la queue causant un changement dans la pente du bord fondamental.

2.4 Les transitions entre une bande et un niveau d'impureté

On considère la figure ci-dessous (2.4) :

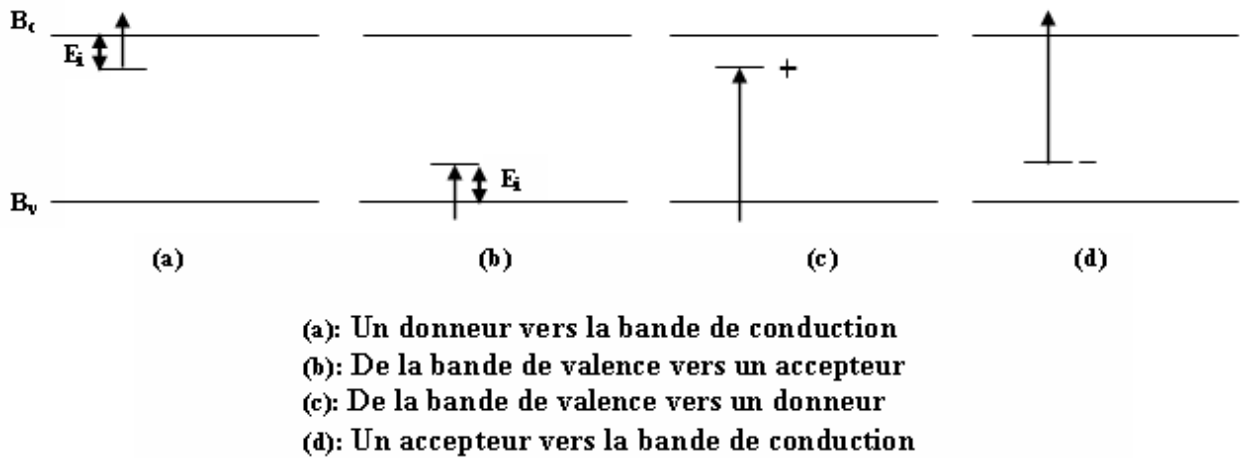


FIG. 2.4 – Les transitions entre des impuretés et les bandes

La transition entre la bande de valence et un accepteur neutre ou entre un donneur neutre et la bande de conduction peut survenir à une énergie du photon basse. Quelques exemples de ce genre d'absorption sont illustrés dans la figure (2.4).

2.5 Les transitions Accepteurs-Donneurs

Lorsque les deux états donneur et accepteur sont présents simultanément dans un cristal, le matériau est partiellement compensé, entièrement compensé, ou surcompensé en dépen-

dance du rapport des donneurs-accepteurs, en étant à < 1 , 1 , ou >1 , respectivement.

Les états de surface comprend les donneurs et les accepteurs qui sont séparés par une énergie inférieure à l'énergie de gap, et afin de mesurer cette différence d'énergie, une excitation d'un électron venant d'un accepteur à un donneur est nécessaire. Cependant, puisque les états de surface sont localisés dans une couche infiniment mince, leur absorption est trop difficile à détecter[19].

2.6 Création des porteurs en excès

Si on soumet un matériau de semiconducteur à une perturbation très intense, on introduit des transitions électroniques [20] :

- Soit entre la bande de valence et la bande de conduction : création des paires électron-trou.
- Soit entre le niveau donneur et la bande de conduction : création d'électron en excès et des charges positives fixes.
- Soit entre la bande de valence et le niveau accepteur : création de trou en excès et des charges négative fixes.

2.7 Recombinaison des porteurs en excès

Il existe deux processus de recombinaison [20]

1. **Recombinaison directe ou bande à bande** : l'électron de la bande de conduction tombe directement dans les trous de bande de valence comme le montre la figure (2.5.a).
2. **Recombinaison indirecte** : par l'intermédiaire des niveaux profonds, l'électron tombe d'abord sur le niveau extrinsèque qui doit être vide pour l'accueillir puis il tombe dans un trou de la bande de valence (figure 2.5.b).

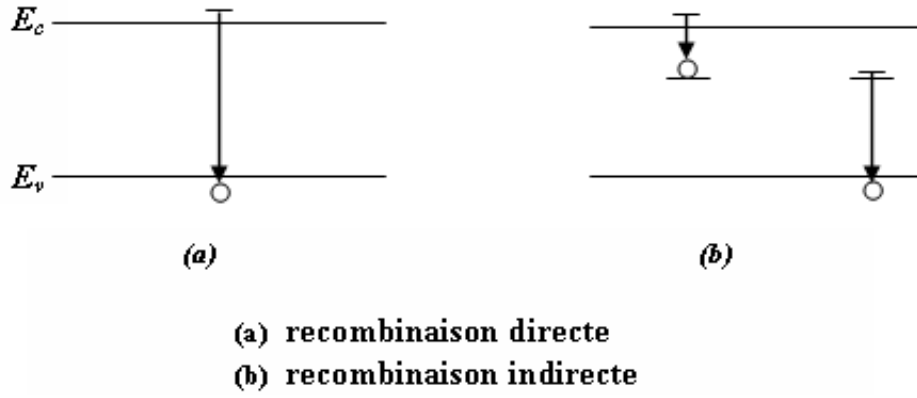


FIG. 2.5 – Recombinaison des porteurs en excès

On peut distinguer le processus de recombinaison suivant le mode de dissipation de l'énergie récupérée au moment de la chute de l'électron du niveau supérieur au niveau inférieur. Les types de recombinaison dans ce cas sont [20] :

1. Recombinaison radiative : l'énergie est évacuée par émission de photon ; c'est ce qui se passe dans les dispositifs électroluminescents (figure 2.6.a).
2. Recombinaison Auger : l'énergie est transférée à un électron ou à un trou libre qui se trouve expédié sur un niveau supérieur de la bande de conduction ou sur un niveau inférieur dans la bande de valence (figure 2.6.b).
3. Recombinaison non radiative : l'énergie récupérée sert à exciter des modes de vibration du réseau (émission de phonons) et se dégrade en chaleur (figure 2.6.c).

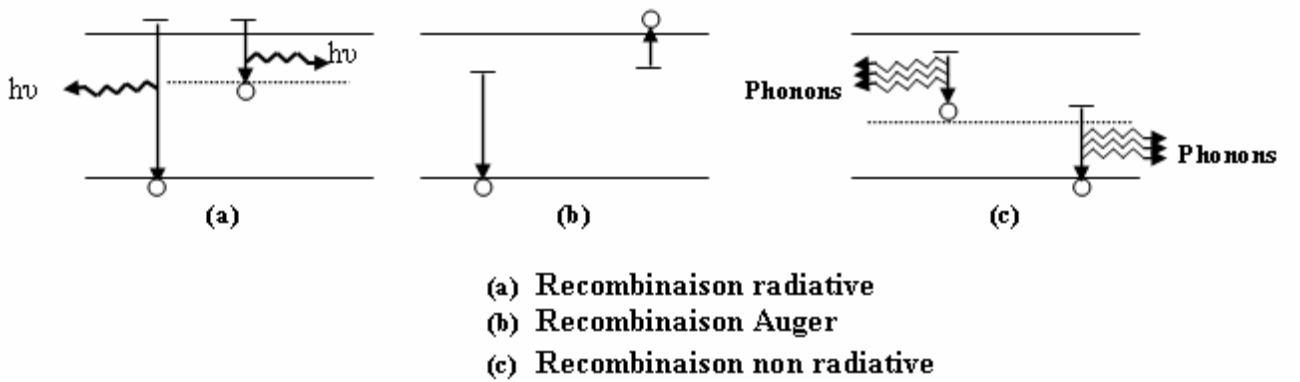


FIG. 2.6 – Recombinaison des porteurs

2.8 L'absorption optique intrinsèque

L'absorption optique intrinsèque correspond à la photoexcitation d'un électron venant de la bande de valence envers la bande de conduction. Si le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont au même point, séparés par un espace k comme le montre la figure (2.7.a), une transition verticale se produit impliquant seulement l'absorption du photon. L'énergie minimale du photon pour l'absorption $h\nu_{min} = E_{Gd}$, où E_{Gd} est l'énergie de gap directe du matériau, et la variation de k entraîne une transition $\Delta k = k_{photon} \approx 0$ [21].

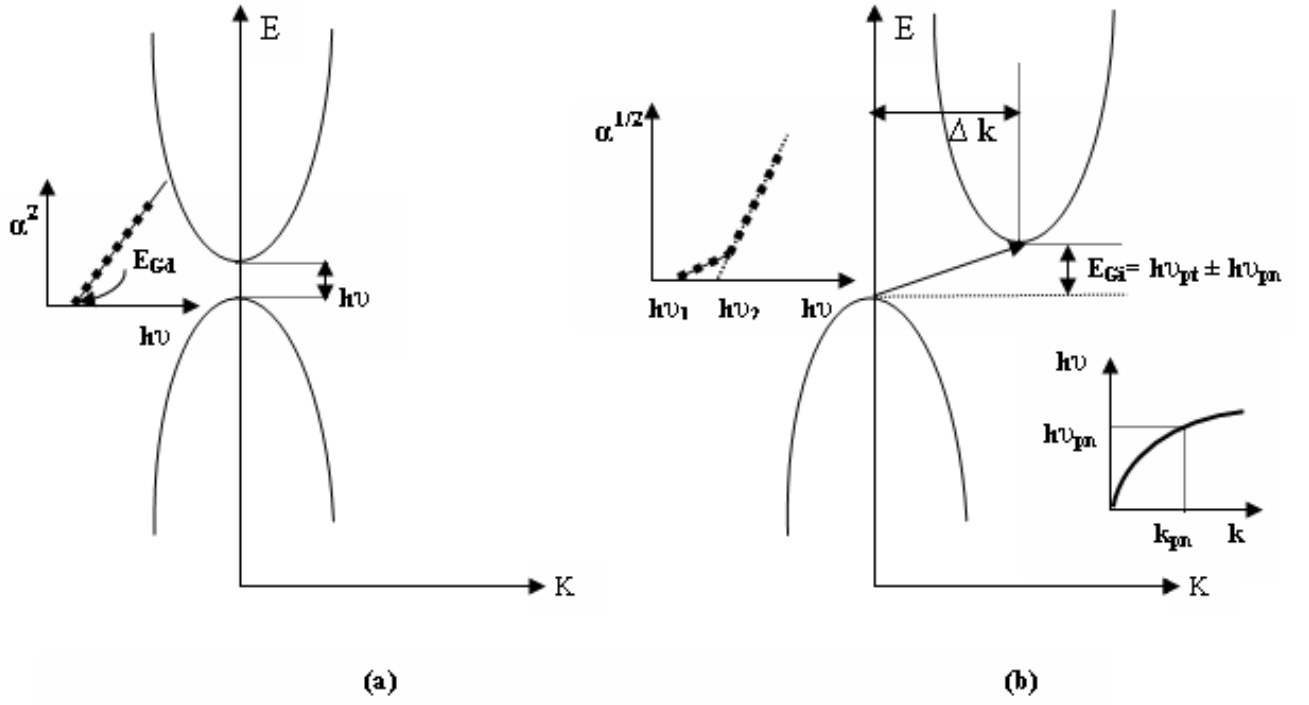
Si le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont en un point différent, séparés par un espace k comme le montre la figure (2.7.b), une transition optique venant du sommet de la bande de valence envers le fond de la bande de conduction doit impliquer une absorption du phonon et une absorption simultanée ou une émission d'un phonon. Dans ce cas $E_{Gi} = h\nu_{min} \pm E_{phonon}$ où E_{Gi} est l'énergie de gap indirecte du matériau, et E_{phonon} est l'énergie du phonon impliquée dans le processus ; le signe positif correspond à une absorption du phonon et le signe négatif correspond à une émission de phonon. La variation de k est donnée par $\Delta k = k_{photon}$

La variation de κ pour une énergie de photon $h\nu \geq E_{Gd}$ correspond à :

$$\alpha^2 = (h\nu - E_{Gd}) \quad (2.24)$$

Donc la variation de α en fonction de $h\nu$ donne une ligne droite (voir figure 2.7).

Les transitions optiques directes sont caractérisées par une augmentation rapide de α pour $h\nu > E_{Gd}$ à une valeur de l'ordre de $10^6 - 10^7 m^{-1}$, donc seulement une couche mince du matériau est nécessaire afin d'absorber la plupart de la lumière [21].



(a) Absorption directe intrinsèque

(b) Absorption indirecte intrinsèque

FIG. 2.7 – La variation de la coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie du photon $h\nu_{pt}$ de chaque type d'absorption et la courbe typique de la dispersion du Phonon pour un matériel indirect en fonction du vecteur d'onde

L'expression de α pour les transitions optiques indirectes est donnée par :

$$\alpha \propto \langle n \rangle (h\nu + E_{pn} - E_{Gd})^2 + (1 + \langle n \rangle)(h\nu - E_{pn} - E_{Gd})^2 \quad (2.25)$$

où

$$\langle n \rangle = [\exp(\frac{E_{pn}}{KT}) - 1]^{-1}$$

est la distribution Bose-Einstein.

Le premier terme de l'équation (2.25) correspond à l'absorption optique avec l'absorption d'un phonon, et le deuxième correspond à l'absorption optique avec une émission de phonon. La magnitude de α obtenue est petite par rapport à celle de l'absorption directe puisque elle correspond au processus de 2^{ime} ordre.

La magnitude de α pour des énergies de photon légèrement supérieures à E_{Gi} est de l'ordre de $10^4 m^{-1}$. La dépendance de $\alpha^{1/2}$ en fonction de $h\nu$, comme la montre la figure (2.7.b), consiste de deux lignes droites, une correspond à l'absorption de phonon, et l'autre à l'émission de phonon. Si ces deux lignes droites coupent l'axe de $h\nu$ à $h\nu_1$ et $h\nu_2$ avec $h\nu_1 < h\nu_2$, $E_{Gi} = (h\nu_1 + h\nu_2)/2$ et $E_{pn} = (h\nu_2 - h\nu_1)/2$.

2.9 L'absorption optique extrinsèque

Dans ce type d'absorption, la constante d'absorption est proportionnelle à la densité des centres d'absorption N , et elle est donnée par :

$$\alpha = S_0 N \quad (2.26)$$

où S_0 est une constante de proportionnalité.

Deux cas majeurs peuvent être considérés :

1. Le cas d'une imperfection avec une petite énergie d'ionisation (une imperfection superficielle) dont l'incertitude dans la position du porteur bornée Δx est grande, celle-ci produit une petite incertitude dans Δk .
2. L'autre extrême d'une imperfection avec une grande énergie d'ionisation (une imperfection profonde) dont la fonction d'onde du porteur borné est localisée et l'incertitude Δk est grande.

L'énergie d'ionisation de l'imperfection E_I peut être exprimée par l'énergie d'ionisation d'un atome d'hydrogène E_H , la masse effective des porteurs libres m^* , la masse des porteurs libres m_0 et la constante diélectrique du matériau ε comme :

$$E_I = E_H \left[\frac{m^*/m_0}{\varepsilon^2} \right] \quad (2.27)$$

et la dépendance du S_0 en fonction de l'énergie du photon est donnée par :

$$S_0(h\nu) \propto \frac{(h\nu - E_I)^{3/2}}{(h\nu)^5} \quad (2.28)$$

2.10 Conclusion

Dans un souci d'éclaircir au mieux le phénomène d'absorption dans les semiconducteurs, ce chapitre est nettement consacré pour simplifier ce phénomène. Nous avons cité dans ce chapitre les différents type d'absorption suivant :

1. L'absorption fondamentale
2. Absorption d'excitons
3. Les transitions entre une bande et un niveau d'impureté
4. Les transitions Accepteurs-Donneurs
5. Création des porteurs en excès
6. Recombinaison des porteurs en excès
7. L'absorption optique intrinsèque
8. L'absorption optique extrinsèque

Chapitre 3

Etude de l'effet photoacoustique dans le $CuInSe_2$

3.1 Introduction

DURANT ces dernières années, la technique photoacoustique PA a témoigné un développement presque explosif en plusieurs directions, un résultat qui est dû à son application aux différents domaines de recherche. Elle est utilisée par un nombre important de scientifiques dans diverses disciplines telle que la biologie, la médecine et l'optique.

Ce nouvel outil offre aux chercheurs des informations très utiles sur le spectre d'absorption électronique des solides, poudres, gels et liquides. Depuis son apparition, cette technique a rempli plusieurs tâches.

Dû à sa souplesse d'emploi dans les systèmes de détection avec des degrés de sensibilité variables et sa capacité d'étude en profondeur, la technique PA est entrain d'attirer une attention considérable dans l'investigation des propriétés optiques des semiconducteurs et elle promet de devenir un important instrument dans les tests non-destructifs. Toutes les études théoriques prédisent que l'amplitude du signal PA détecté par le microphone dépend des dimensions de la cellule, elle croit lorsque les dimensions de la cellule diminuent.

3.2 Instrumentation

Le spectromètre photoacoustique est illustré dans la figure (3.1)



FIG. 3.1 – Le SPA

Le système de base d'un instrument SPA comprend les blocs schématisés dans la figure (3.2) [22].

Le spectromètre PA est constitué des éléments suivants :

1. La source de radiation énergétique :

Elle comprend la source de radiation électromagnétique allant des fréquences radio jusqu'aux rayons X, électrons, ions, protons, et autres particules. En général, les sources les plus couramment utilisées sont la combinaison des lampes monochromateurs ou lasers (en régime continu ou à impulsion).

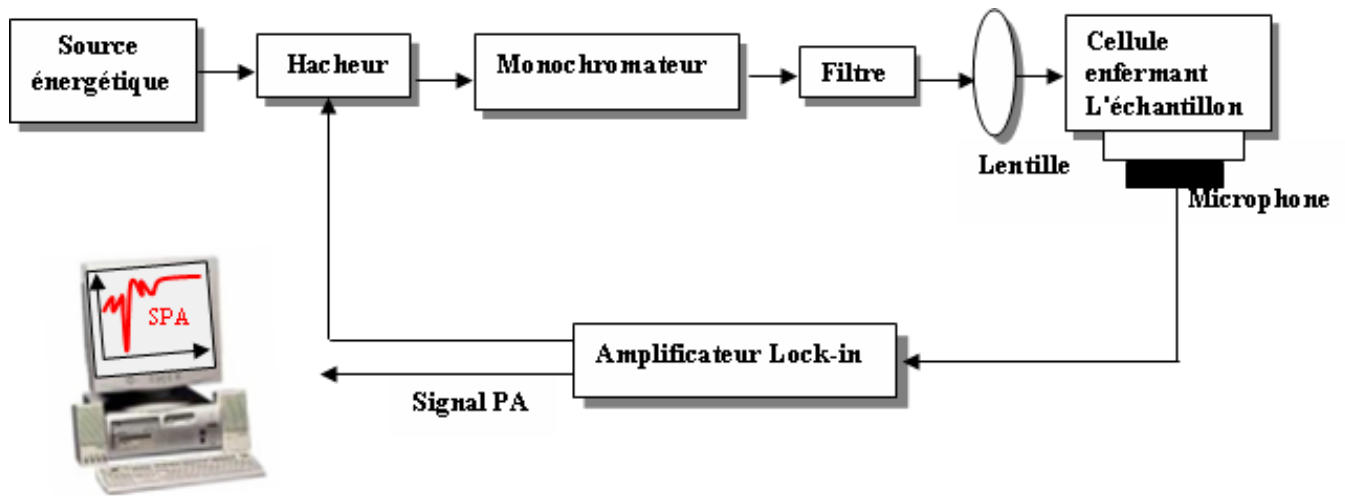


FIG. 3.2 – Les principaux éléments d'une SPA

2. Le modulateur :

Plusieurs techniques de modulation sont maintenant utilisées en SPA. La modulation est basée sur l'amplitude ou la fréquence de la source de radiation. Cette fréquence est limitée à une valeur qui ne peut pas dépasser 1000 Hz. Dans notre étude, on utilise un hacheur mécanique basé sur la modulation ON-OFF dans l'intervalle de fréquences [10-500Hz].

3. Le filtre :

Celui-ci est placé entre le monochromateur et la lentille afin de ne laisser passer que les longueurs d'ondes d'intérêt.

4. La cellule photoacoustique :

C'est la chambre où l'échantillon, le microphone sont placés de tel sort que le faisceau d'excitation incident soit absorbé par l'échantillon pour produire un signal sonore. Toutes les études théoriques prédisent que l'amplitude du signal PA atteignant le microphone dépend de la taille de cellule.

5. Le microphone :

C'est un appareil qui permet de transformer les vibrations sonores en oscillations électriques. De plus, il permet d'enregistrer les ondes sonores. Le microphone est un capteur à capacité qui peut facilement détecter la réflexion du diaphragme qui est en contact direct avec le gaz.

6. L'amplificateur lock-in :

Son rôle est de détecter le signal de faible amplitude noyé dans du bruit, et son amplification d'un côté, et de l'autre fournir la fréquence de modulation. Sa gamme fréquentielle de travail réside entre 0 à 100 KHz.

7. L'ordinateur :

Son rôle est l'enregistrement du signal PA et le contrôle du monochromateur aussi bien que le traitement des données (détermination du coefficient d'absorption).

3.2.1 Principe de la Spectroscopie Photoacoustique (SPA)

La théorie de base de la technique PA est tout à fait simple, l'échantillon à étudier est placé dans une cellule contenant un gaz (en général de l'air), et un microphone sensible. L'échantillon est illuminé grâce à un faisceau de lumière monochromatique, le signal analogue provenant du microphone est amplifié à l'aide d'un amplificateur à verrouillage dont la sortie est enregistrée en fonction de la longueur d'ondes du faisceau lumineux incident.

Un des principaux avantages de la SPA est l'obtention d'un spectre similaire à celui d'un spectre d'absorption optique à partir de n'importe quel type de solide ou semi-solide. Cette possibilité est basée du fait que, seulement la lumière absorbée est convertie en un signal PA.

3.3 Les équations de la diffusion thermique

On considère une cellule cylindrique résultant de l'énergie lumineuse absorbée par un solide comme le montre la figure (3.3) [23,24].

La cellule ayant un diamètre D et une longueur L . Ces paramètres sont très petits devant la longueur d'ondes du signal acoustique.

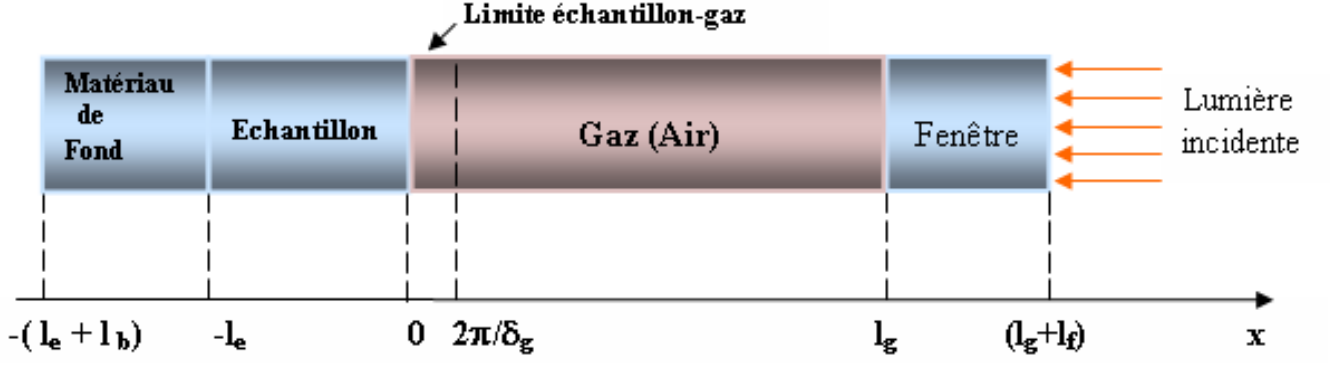


FIG. 3.3 – La cellule photoacoustique

On considère un échantillon ayant la forme d'un disque de diamètre D , et d'une épaisseur l_e . Celui-ci est placé dans la cellule PA de telle sorte que sa face frontale est exposée au gaz remplissant la cellule, tandis que sa face arrière est en contact direct avec un conducteur thermique de faible épaisseur l_b , appelé matériau de fond [25]. La longueur l_g est donc donnée par $l_g = L - (l_e + l_b)$. On suppose que :

- La conductivité thermique du matériau i est : k_i (cal/cm.sec.c°)
- La chaleur spécifique du matériau i est : C_i (cal/g.c°)
- La densité du matériau i est : ρ_i (g/cm³)
- La diffusivité thermique du matériau i est : $\alpha_i = k_i / \rho_i C_i$ (cm²/sec)
- Le coefficient de diffusion thermique de matériau i est : $a_i = (\omega / 2\alpha_i)^{1/2}$ (cm⁻¹)
- La longueur de diffusion thermique du matériau i est : $\mu_i = 1/a_i$ (cm)

L'indice i peut être e, g ou b, il représente respectivement l'échantillon, le gaz ou le matériau de fond ω est la fréquence radiale de modulation de la lumière incidente (rd/s).

La source de lumière est monochromatique modulée sinusoidalement à une longueur d'onde λ , dans le solide avec une intensité $I = (I_0/2)(1 + \cos \omega t)$ où I_0 est le flux incident (W/cm²). En supposant que α décrit le coefficient d'absorption en (cm⁻¹).

La densité de chaleur produite par unité de surface de x à $x + dx$ est donnée par : $\frac{1}{2}\alpha I_0 \exp(\alpha x)(1 + \cos \omega t)$ où x prend des valeurs négatives car l'échantillon s'étend dans la gamme $[-l, 0]$ avec une lumière incidente à $x = 0$.

L'équation de diffusion thermique dans le solide est décrite par la relation suivante :

$$\frac{\partial^2 \phi_e}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_e} \frac{\partial \phi_e}{\partial t} - A \exp(\alpha x)(1 + \exp j\omega t) \text{ pour } -l_e \leq x \leq 0 \quad (3.1)$$

avec $A = \frac{\alpha I_0 \eta}{2k_e}$

ϕ est la température, et η représente l'efficacité dont la lumière absorbée à la longueur d'ondes λ est convertie en chaleur (η est égal à 1 pour la plupart des solides).

Les équations de diffusions pour le matériau de fond et le gaz sont :

$$\frac{\partial^2 \phi_b}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial \phi_b}{\partial t} \text{ pour } -(l_e + l_b) \leq x \leq -l_e \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial^2 \phi_g}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial \phi_g}{\partial t} \text{ pour } 0 \leq x \leq l_g \quad (3.3)$$

Les solutions des équations (3.1) , (3.2) et (3.3) sont obtenues à partir de la continuité de la température et du flux de chaleur aux limites $x = 0$ et $x = -l_e$ et de la température aux limites de la cellule qui est égale à la température ambiante.

Les solutions générales proposées par Rosencwaig et Gersho [23] dans la cellule sont décrites par l'ensemble des équations suivantes :

$$\phi_b(x, t) = \frac{1}{l_b}(x + l_e + l_b)W_0 + W \exp[\sigma_b(x + l_e) + j\omega t] \text{ pour } -(l_e + l_b) \leq x \leq -l_e$$

$$\phi_b(x, t) = e_1 + e_2 x + d \exp(\alpha x) + [U \exp(\sigma_e x) + V \exp(-\sigma_e x) - E \exp 5\alpha x] \exp(j\omega t) \text{ pour } -l_e \leq x \leq 0 \quad (3.4)$$

$$\phi_b(x, t) = (1 - \frac{x}{l_g})\theta_0 + \theta \exp(-\sigma_g x + j\omega t) \text{ pour } 0 \leq x \leq -l_g$$

où W , U , V , E et θ sont des valeurs constantes complexes. e_1 , e_2 , θ_0 , W_0 et d sont des valeurs réelles constantes avec $\sigma_i = (1 + j)a_i$. W et θ représentent les amplitudes complexes

des températures complexes à la limite matériau de fond-échantillon ($x = -l_e$) et à la limite échantillon-gaz ($x = 0$). E et d sont déterminés en remplaçant l'équation (3.4) dans l'équation (3.1).

3.4 Production du signal acoustique

La source principale du signal acoustique survient du flux de chaleur émanant de l'échantillon envers le gaz qui l'entoure. Le processus de diffusion crée une variation périodique de la température dans le gaz, il est donné par la composante sinusoïdale de la solution de l'équation (3.4).

La solution explicite à la limite solide-gaz ($x = 0$) est donnée par la relation ci-dessous :

$$\theta = \frac{\alpha I_0}{2k_e(\alpha^2 - \sigma_e^2)} \left[\frac{(r-1)(b+1)\exp(\sigma_e l_e) - (r+1)(b-1)\exp(-\sigma_e l_e) + 2(b-r)\exp(-\alpha l_e)}{(g+1)(b+1)\exp(\sigma_e l_e) - (g-1)(b-1)\exp(-\sigma_e l_e)} \right] \quad (3.5)$$

avec

$$b = \frac{k_b a_b}{k_e a_e}$$

$$g = \frac{k_g a_g}{k_e a_e}$$

$$r = (1-j)\frac{\alpha}{\alpha_e}$$

$$\sigma_e = (1+j)\alpha_e$$

Le changement de température le long de la colonne de gaz est donné par la relation suivante :

$$\phi_{ac}(x, t) = \theta \exp(-\sigma_g x + j\omega t) \quad (3.6)$$

La partie réelle de cette équation représente la variation physique de la température dans le gaz et qui est donnée par :

$$T_{ac}(x, t) = \exp(-a_g x) [\theta_1 \cos(\omega t - a_g x) - \theta_2 \sin(\omega t - a_g x)] \quad (3.7)$$

où θ_1 et θ_2 sont les parties réelle et imaginaire de θ .

La distribution de la température le long de la colonne du gaz est illustrée dans la figure (3.4). Dans cette simulation les paramètres du matériau du fond et du gaz, sont ceux de l'aluminium et de l'air (les propriétés de ces matériaux sont données dans l'annexe). En ce qui concerne l'échantillon, on a pris ceux du semiconducteur ternaire $CuInSe_2$ [22].

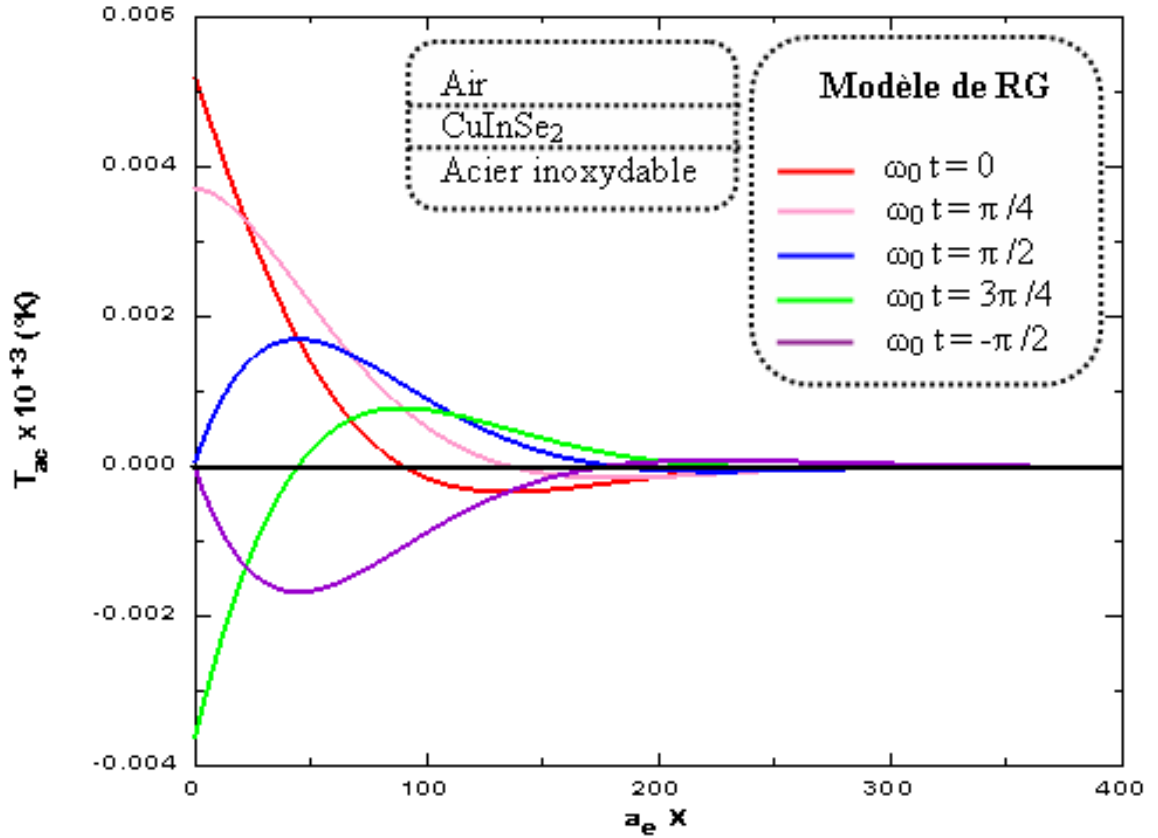


FIG. 3.4 – La variation de la température à la limite échantillon-gaz suivant Rosencwaig et Gersho pour le CIS en utilisant un matériau de fond d'acier inoxydable pour $\alpha = 10cm^{-1}$ et $f_0 = 112Hz$

Un programme en Fortran a été développé pour simuler le changement de la température proche à la surface de l'échantillon, et le logiciel Grapher est utilisé pour visualiser les résultats

. Il est clair à partir de ces courbes, que les ondes sont atténuées après une distance e^{-1} . En revanche, Rosencwaig et Gersho [23,26], ont défini une couche limite d'épaisseur égale à $2\pi\mu_g$ d'être la seule responsable thermiquement de la variation de la température à la surface de l'échantillon.

La température moyenne du gaz à l'intérieur des limites de la couche peut être déterminée par : $\overline{\theta_{ac}}(t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} \phi_{ac}(x, t) dx$ d'où

$$\overline{\theta_{ac}}(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} \theta \exp[j(\omega t - \frac{\pi}{4})] \quad (3.8)$$

L'échauffement périodique cause, dans cette couche, une dilatation puis une contraction périodique, ce qui mène à penser à un piston acoustique agissant sur le reste du gaz. Le déplacement du piston du gaz peut être estimé en utilisant les lois du gaz idéal :

$$\partial x(t) = 2\pi\mu_g \frac{\overline{\phi_{ac}(t)}}{T_0} = \frac{\theta\mu_g}{T_0\sqrt{2}} \exp[j(\omega t - \frac{\pi}{4})] \quad (3.9)$$

Si le reste du gaz répond aux actions du piston de la façon adiabatique, la pression acoustique dans la cellule peut être réduite à la loi du gaz adiabatique $PV^\gamma = cst$ où γ est le rapport de chaleur spécifique, ce implique que la variation de la pression est donnée par :

$$\partial P(t) = \frac{\gamma P_0}{V_0} \partial V = \frac{\gamma P_0}{l_g} \partial x(t) \quad (3.10)$$

En introduisant l'équation (3.9) dans (3.10) on trouve :

$$\partial P(t) = \frac{\gamma P_0}{l_g} \frac{\theta\mu_g}{T_0\sqrt{2}} \exp[j(\omega t - \frac{\pi}{4})] \quad (3.11)$$

En posant

$$Q = \frac{\gamma P_0 \theta}{\sqrt{2} l_g a_g T_0} \quad (3.12)$$

Le signal détectable par le microphone est la partie réelle de la variation de la pression qui est dénotée $\Delta P(t)$ et elle est donnée par :

$$\Delta P(t) = Q_1 \cos(\omega t - \frac{\pi}{4}) - Q_2 \sin(\omega t - \frac{\pi}{4})$$

$$\text{ou } \Delta P(t) = P_a \cos(\omega t - \psi - \frac{\pi}{4})$$

avec

Q_1 , Q_2 sont les parties réelle et imaginaire de Q , $P_a, -\psi$. sont le module et la phase de Q .

Donc $Q = P_a \exp(-j\psi)$

et en remplaçant θ par son expression, on obtient :

$$Q = \frac{\alpha I_0 \gamma P_0}{2\sqrt{2}k_s l_g a_g T_0 (\alpha^2 - \sigma^2)} \left[\frac{(r-1)(b+1) \exp(\sigma_s l) - (r+1)(b-1) \exp(-\sigma_s l) + 2(b-r) \exp(-\alpha l)}{(g+1)(b+1) \exp(\sigma_s l) - (g-1)(b-1) \exp(-\sigma_s l)} \right] \quad (3.13)$$

Q spécifie l'enveloppe complexe de la variation sinusoïdale de la pression. Cette formule nous permettra plus tard de déterminer le coefficient d'absorption optique en fonction du signal d'amplitude PA.

3.5 La variation de la réponse PA

On a vu précédemment que le signal photoacoustique SPA détecté par le microphone dépend de l'intensité de la lumière incidente, des propriétés thermiques de l'échantillon, du gaz, et du matériau du fond, et dépend aussi du processus de diffusion thermique de la chaleur produite après l'absorption de la lumière incidente. Dans cette section, on étudie la variation du signal PA en fonction de certains de ces paramètres par une simulation du signal donnée par les formules théoriques données auparavant [26,28].

3.5.1 Influence de la fréquence de modulation de l'intensité lumineuse sur le SPA

La fréquence de modulation de l'intensité de la source lumineuse affecte considérablement l'amplitude du signal PA. La figure (3.5) montre cette influence, d'après cette courbe on voit que plus α est grand, l'amplitude PA devient plus importante. Cette dernière décroît au fur et à mesure que la fréquence de modulation augmente, donc, une augmentation de fréquence est accompagnée d'une diminution de PA.

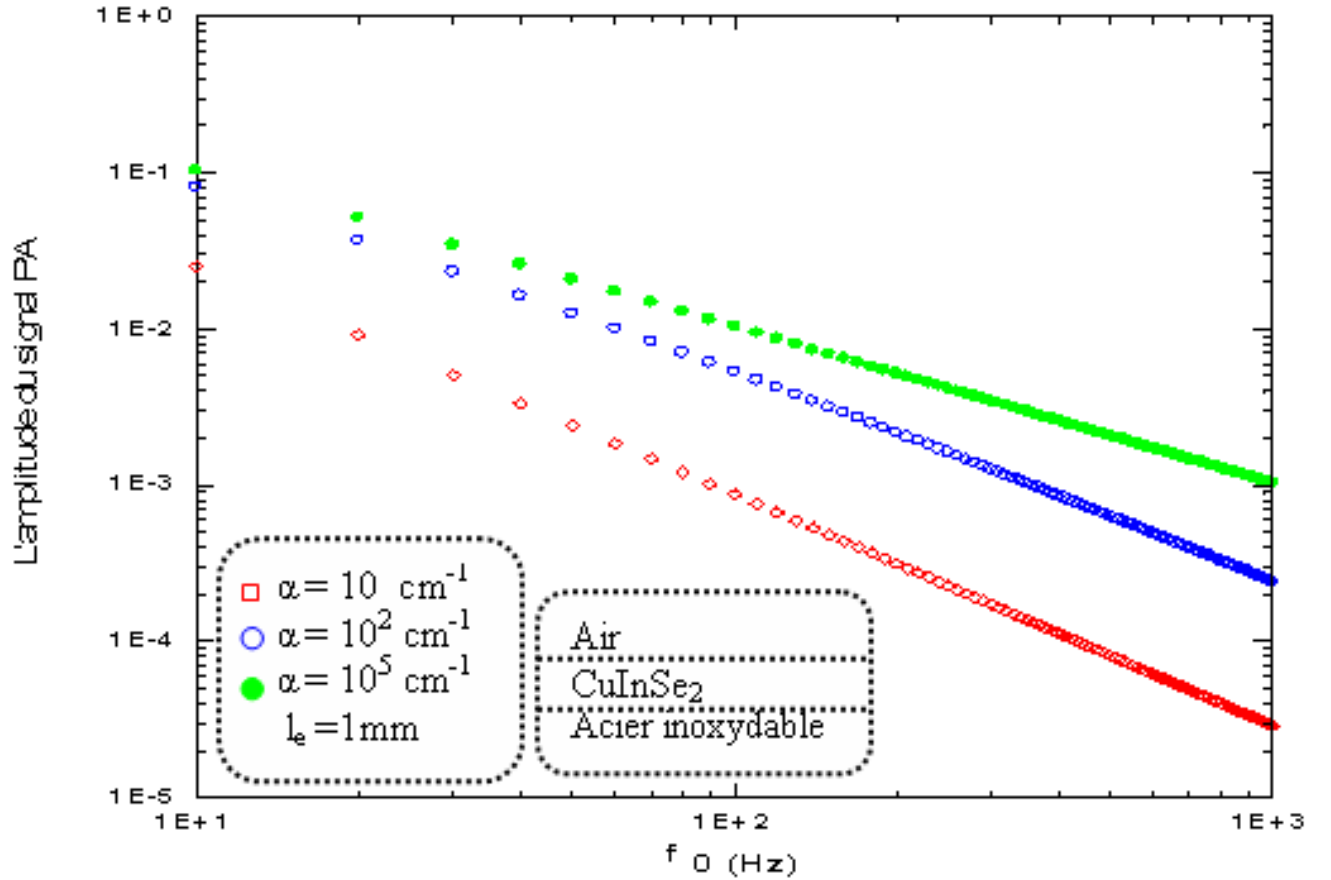


FIG. 3.5 – Variation du SPA en fonction de la fréquence d'un échantillon de CIS en utilisant un matériau de fond d'acier inoxydable

3.5.2 Influence du coefficient d'absorption sur le SPA

L'influence du coefficient d'absorption sur la réponse PA est illustrée dans la figure (3.6). D'après cette figure on constate deux intervalles. Pour l'intervalle d'absorption $[10^3 - 10^5] \text{cm}^{-1}$ l'amplitude du SPA fait une progression presque linéaire, elle augmente au fur et à mesure que le coefficient d'absorption augmente. Cependant, pour $\alpha > 10^5 \text{cm}^{-1}$, les réponses suivent une progression exponentielle jusqu'à la saturation au delà de 10^6cm^{-1} . L'amplitude du SPA devient plus importante lorsque f_0 diminue.

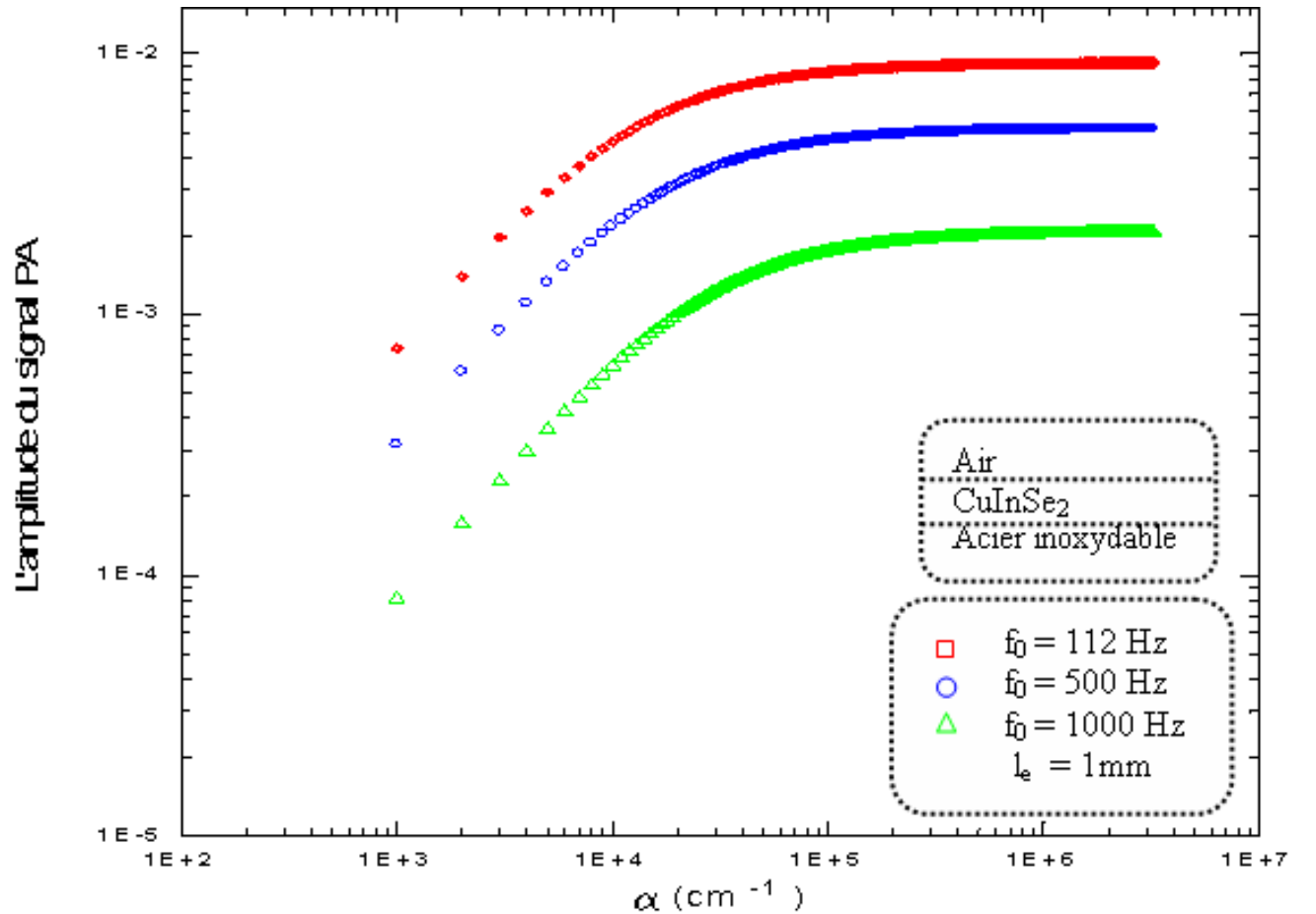


FIG. 3.6 – La variation du SPA en fonction du coefficient d'absorption en considérant un échantillon de CIS et en utilisant un matériau de fond d'acier inoxydable

3.6 Cas spéciaux

Le traitement de l'équation de la pression détectée est complexe en sachant que notre objectif est d'extraire le coefficient d'absorption à partir du signal photoacoustique normalisé. A. Rosencwaig et A. Gersho [23] ont simplifié cette équation en considérant l'opacité physique du solide. Dans tous les cas ils ont supposé que : $g < b, b \sim 1, b_g a_g < \kappa_b a_b$ et $\kappa_b a_b \sim \kappa_e a_e$.

L'opacité de l'échantillon est définie en fonction de $\mu_\alpha = \frac{1}{\alpha}$ qui est la longueur d'absorption optique.

3.6.1 Les solides optiquement transparents ($\mu_\alpha > 1$)

Dans ce cas, la lumière est absorbée le long de l'échantillon. Trois cas sont possibles :

1. les solides thermiquement minces ($\mu_e \gg l_e, \mu_e > \mu_\alpha$) :

Dans ce cas : $\exp(-\alpha l_e) \approx 1 - \alpha l_e$ et $\exp(\pm \sigma_e l_e) \approx 1, |r| > 1$

L'expression de Q devient :

$$Q = \frac{l_e Y}{2a_g a_b \kappa_b} (\alpha - 2a_e b - j\alpha) \approx \frac{(1-j)\alpha l_e}{2a_g} \left(\frac{\mu_b}{\kappa_g}\right) Y \text{ où } Y = \frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2}l_g T_0} = cst$$

Dans ce cas le signal est proportionnel à αl_e

2. les solides thermiquement minces ($\mu_e > l_e, \mu_e < \mu_\alpha$) :

Dans ce cas : $\exp(-\alpha l_e) \approx 1 - \alpha l_e$ et $\exp(\pm \sigma_e l_e) \approx 1 \pm \sigma_e l_e, |r| < 1$

L'expression de Q devient :

$$Q = \frac{\alpha l_e Y}{4a_g a_e^3 \kappa_e b} [(\alpha^2 - 2a_e^2) + j(\alpha^2 - 2a_e^2)] \approx \frac{(1-j)\alpha l_e}{2a_g} \left(\frac{\mu_b}{\kappa_g}\right) Y$$

Le signal acoustique est aussi proportionnel à αl_e et Q est identique à celle du 1^{ier} cas.

3. les solides thermiquement épais ($\mu_e < l_e, \mu_e \ll \mu_\alpha$) :

Dans ce cas : $\exp(-\alpha l_e) \approx 1 - \alpha l_e$ et $\exp(-\pm \sigma_e l_e) \approx 0, |r| < 1$

Q devient :

$$Q = j \frac{\alpha \mu_e}{2a_g} \left(\frac{\mu_e}{\kappa_e}\right) Y$$

Ici le signal acoustique est proportionnel à $\alpha\mu_e$ que αl_e

3.6.2 Les solides optiquement opaques ($\mu_\alpha \ll 1$)

Dans ce cas, la plus part de la lumière est absorbée à l'intérieur d'une petite distance comparée à l_e (l'épaisseur de l'échantillon). Trois cas sont aussi possibles :

1. **les solides thermiquement minces** ($\mu_e \gg l_e, \mu_e \gg \mu_\alpha$) :

Dans l'équation (3.5) : $\exp(-\alpha l_e) \approx 0, \exp(-\sigma_e l_e) \approx 1$ et $|r| \gg 1$

Alors Q a la forme suivante : $Q = \frac{(1-j)}{2a_g} \left(\frac{\mu_b}{\kappa_b}\right) Y$

Dans ce cas on constate que le signal acoustique est indépendant de α et il dépend absolument des propriétés thermiques du solide.

2. **les solides thermiquement épais** ($\mu_e < l_e, \mu_e > \mu_\alpha$) :

Dans ce cas : $\exp(-\alpha l_e) \approx 0, \exp(-\sigma_e l_e) \approx 0$ et $|r| > 1$

Donc Q devient : $Q = \frac{Y}{2a_g a_e \kappa_e \alpha} (\alpha - 2a_s - j\alpha) \approx \frac{(1-j)}{2a_g} \left(\frac{\mu_e}{\kappa_e}\right) Y$

Cette équation est identique à celle du 1^{ier} cas mais les paramètres du matériau du fond sont remplacés par ceux du solide. Le signal est aussi indépendant de α .

3. **les solides thermiquement épais** ($\mu_e \ll l_e, \mu_e < \mu_\alpha$) :

$\exp(-\alpha l_e) \approx 0, \exp(-\sigma_e l_e) \approx 0$ et $|r| < 1$

Donc Q devient : $Q = \frac{-j\alpha Y}{4a_g a_e^3 \kappa_e} (2a_e - \alpha + j\alpha) \approx \frac{-j\alpha \mu_e}{2a_g} \left(\frac{\mu_e}{\kappa_e}\right) Y$

Cette expression montre clairement la dépendance entre le signal acoustique et α . C'est celui qui nous intéresse parce qu'il décrit le type des échantillons que l'on a utilisé dans notre analyse.

Ces conditions réduisent l'équation (3.5) à :

$$\theta = \frac{\alpha I_0}{2\kappa_e(\alpha^2 - \sigma_e^2)} \frac{r-1}{g+1} \quad (3.14)$$

Puisque $g \ll 1$, en remplaçant dans l'expression de la pression, on trouve :

$$P_a = \frac{A\alpha\mu_e}{\omega\sqrt{(\alpha\mu_e + 1)^2 + 1}} \exp j\left[\omega t - \frac{\pi}{4} - \arctan\left(\frac{\alpha\mu_e + 2}{\alpha\mu_e}\right)\right] \quad (3.15)$$

où

$$A = \frac{\gamma P_0 I_0 \sqrt{\alpha_g a_e}}{2l_g T_0 \kappa_e}$$

En normalisant l'amplitude du signal PA, on peut déterminer le coefficient d'absorption α , qui après de certaines simplifications de l'équation (3.15) on aura :

$$\alpha = \frac{1}{\mu_e} \frac{q^2 + q\sqrt{2 - q^2}}{1 - q^2} \quad (3.16)$$

avec : $q = \frac{|P_a(t)\omega|}{A}$ est le signal PA normalisé.

3.7 La cellule PA utilisée

La cellule PA utilisée dans nos mesures est montrée sur la figure (3.7). Celle-ci a été conçue par A. ZEGADI et ses co-équipiers [27]. Elle a un volume fixe et ne peut être utilisée que dans l'analyse d'échantillons ayant certaines dimensions (la limite d'épaisseur de l'échantillon ne doit pas dépasser 2 mm). Pour assurer l'isolation acoustique interne de la cellule et le monde externe qui est à température ambiante on utilise la graisse au silicium entre les bords de la cellule et la fenêtre qui faite de quartz (pour un maximum de transparence) et enfin un ruban adhésif transparent sert à attacher la fenêtre à la cellule pour qu'il n'y ait de fuite de gaz. Le microphone, qui est collé extérieurement à la cellule, détecte le signal PA à travers un canal capillaire [27].

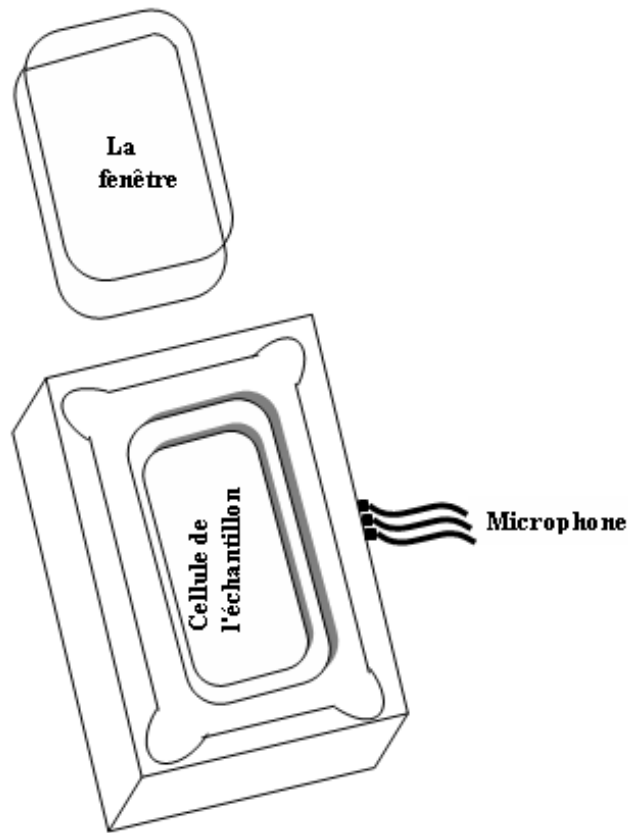


FIG. 3.7 – La cellule utilisée

3.8 Conclusion

La spectroscopie photoacoustique SPA est une technique récente pour la caractérisation des matériaux, en générale, et des semiconducteurs, en particulier. Elle a une large gamme d'applications dans divers domaines tels que : la physique, la chimie, la médecine et la biologie.

La SPA offre aux chercheurs des informations très utiles sur le spectre d'absorption électronique des solides, poudres, gels et liquides. Depuis son apparition, cette technique a rempli plusieurs tâches. Elle offre aussi la possibilité de l'obtention d'un spectre similaire à celui du spectre d'absorption optique dans n'importe quel type de solide ou semi-solide. Cette possibilité est basée du fait qu'elle n'est pas affectée par les réflexions et la dispersion de la lumière aux interfaces de l'échantillon, et que seule la lumière absorbée est convertie en un signal PA.

Chapitre 4

Analyse des spectres photoacoustiques mesurés de $CuInSe_2$

4.1 Introduction

DURANT ces trois dernières décennies, le semiconducteur $CuInSe_2$ et ces alliages $Cu(In, Ga)Se_2$ ont soulevé beaucoup d'intérêt à cause de leurs applications pratiques dans la technologie des systèmes photovoltaïques. Les cellules solaires à base de ce composé ont atteint des efficacités de conversion excédant 19% [31]. Cependant, malgré le progrès dans les techniques de fabrication, les dispositifs à base de ces composés ont un long parcours à faire pour pouvoir atteindre leur limite d'efficacité de rendement (théoriquement la limite de rendement est estimée à 25%) [32].

L'étude de l'effet de recuit sous des conditions thermodynamiques contrôlées est nécessaire afin de permettre l'identification des défauts ralentissant le progrès en application à grande échelle de ce composé et de ses alliages. Il a été reconnu que le processus de recuit devra être entamé en présence de la poudre pour limiter le nombre de défauts susceptibles à réagir, voir le premier chapitre. Le contrôle de ces défauts est important vis-à-vis l'optimisation de la performance des dispositifs fabriqués à base de ces composés [33,34].

Dans ce chapitre, on a divisé le travail en deux parties. Dans la première, on a étu-

dié différents spectres PA mesurés à partir des échantillons monocristallins de conductivité électrique n et p pris de plusieurs lingots sans avoir subis aucun traitement thermique. Des logiciels ont été développés afin de déterminer les propriétés optiques de ces échantillons. Les défauts observés dans la queue des spectres PA ont été étudiés en tenant compte des différents modèles proposés dans la littérature sur la formation de ceux-ci et de leurs dépendances sur la composition des échantillons. Dans la deuxième partie, ces mêmes échantillons ont été soumis à des recuits (sous maximum et minimum pression de sélénium) en présence de la poudre CIS à la température de 600 °C pour une durée de 6 heures, et sur lesquels des mesures photoacoustiques ont été faites. On a étudié l'effet de ces recuits sur les propriétés optiques de ces échantillons.

4.2 Analyse des spectres PA mesurés d'échantillons vierges de $CuInSe_2$

4.2.1 Croissance par la technique de Bridgman à translation verticale [5,10]

Une composition stœchiométrique des éléments (Cu, In et Se) de pureté 99.999% est préparée en premier lieu, mise dans une ampoule propre de quartz et puis portée à une pression de 10^{-7} torr avant le scellement. La préparation des ampoules est un facteur très important pour éviter la réaction pouvant apparaître entre le composé et le tube de quartz, cette réaction conduit au collage du composé sur les parois de l'ampoule, et à son craquement durant le processus de refroidissement. Pour remonter ce problème, l'ampoule est trempée dans une solution de RBS35 et elle est ensuite nettoyée avec de l'eau dé-ionisée. Pour éviter l'absorption des gaz par les parois du tube de quartz, celle-ci est vidée continuellement puis chauffée à la température d'adoucissement 1100°C pendant 24 heures. L'appareillage utilisé à l'université de Salford (Grande Bretagne) est de type de Bridgman, un four à deux zones

donnant une translation verticale avec l'ampoule étant fixée en position. Une charge pré-réagie de $CuInSe_2$ en poudre scellée dans une ampoule est montée dans la zone haute et puis elle est chauffée jusqu'à la température de $1050^{\circ}C$ à un taux approximatif de $80^{\circ}C/heure$. La température de la zone froide est normalement contrôlée à $900^{\circ}C$ et le gradient de température entre les zones est dans la gamme $[15, 20^{\circ}C/cm]$. Après une durée de 48 heures à $1050^{\circ}C$ le four est déplacé le long de l'ampoule à une vitesse de $1\text{ mm}/heure$ jusqu'à ce que la charge solidifiée entière se trouve dans la zone froide.

En suivant la croissance du cristal, l'ampoule est refroidie à un taux de $1^{\circ}C/heure$ jusqu'à $750^{\circ}C$ en utilisant un contrôleur de température programmable. A $750^{\circ}C$ le taux de refroidissement peut être augmenté à $2^{\circ}C/heure$, à $650^{\circ}C$ à $3^{\circ}C/heure$ et au-dessous $400^{\circ}C$ un taux de refroidissement plus élevé peut être utilisé, approximativement $6^{\circ}C/heure$.

Le temps total du four est approximativement 24 jours. La figure (4.1) montre un lingot typique produit par la croissance de Bridgman [5, 10].



FIG. 4.1 – Une image d'un lingot typique produit par la croissance de Bridgman à translation verticale

4.2.2 Préparation des échantillons

Les échantillons que nous avons analysé dans notre étude sont des monocristaux de conductivité électrique n et p et d'épaisseur ne dépassant pas 1 mm. Ils étaient coupés à l'aide d'un fil en diamant à partir de lingots monocristallins dont la technique de croissance était celle de Bridgman à translation verticale (TBV) [5,10].

Ce procédé de découpage de lingot en rondelles minces (d'une épaisseur jusqu'à 2 mm) laisse des défauts visuels considérables sur les surfaces des échantillons. Pour surmonter cet obstacle, on recourt au polissage mécanique.

Le polissage a pour objet de rendre les faces des rondelles lisses, uniformes, réfléchissantes et brillantes. On utilise deux étapes de polissage (dur et fin) :

1. L'étape de polissage dur utilise une pâte en diamant qui atteint un degré de polissage de $1\ \mu\text{m}$.
2. L'étape de polissage fin donne un degré de polissage atteignant $0.05\ \mu\text{m}$. Ce genre de polissage utilise une solution contenant une poudre de Al_2O_3 dans un système mécanique rotatif et vibratoire à la fois.

Après ces deux étapes les surfaces des échantillons brillent comme des miroirs. Ce processus de polissage mécanique est suivi par un traitement chimique à l'aide d'une solution contenant 1% de brome dans du méthanol afin de nettoyer les surfaces de l'échantillon de tout résidu (graisse, polissage mécanique, etc.). Ce genre de solution est trouvé non nuisible à la composition stoechiométrique du composé [49]. Ce traitement chimique est suivi par un rinçage dans l'eau dé-ionisée.

4.2.3 Détermination de la conductivité électrique des échantillons

Pour déterminer la conductivité d'un échantillon on utilise la méthode des deux pointes métalliques. L'écart entre les deux pointes doit être petit. Les bouts des pointes sont connectés à un galvanomètre suivant la figure (4.2). On chauffe une pointe et on observe la déviation de l'aiguille du galvanomètre qui dépend du mouvement des électrons.

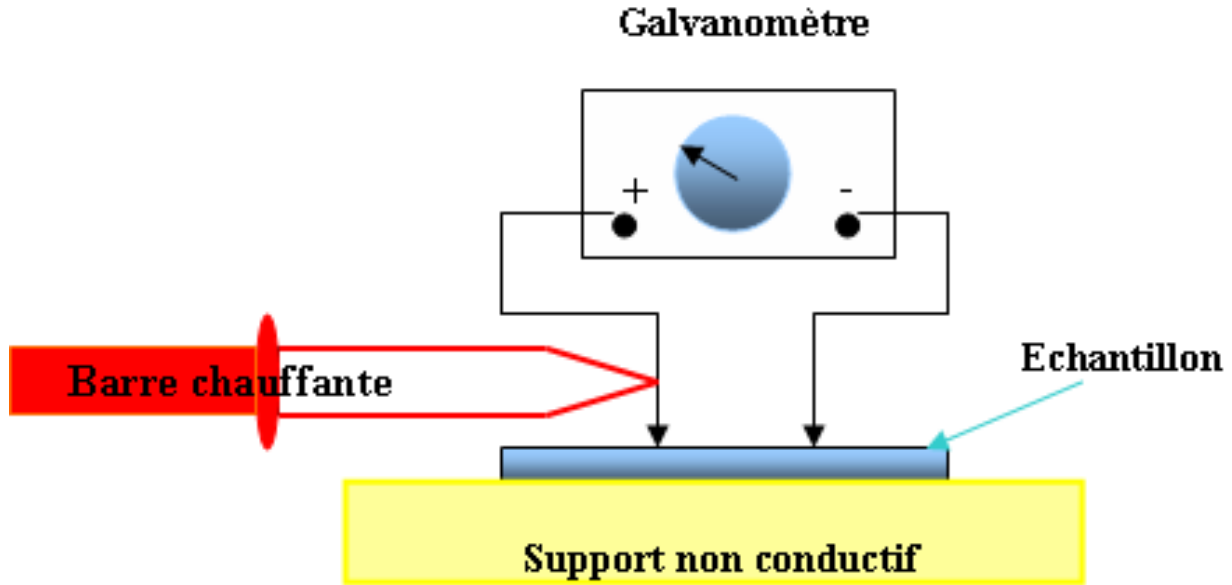


FIG. 4.2 – Détermination du type de conductivité électrique de l'échantillon

4.2.4 Détermination de la composition des échantillons

Deux techniques ont été utilisées pour vérifier la composition des échantillons. En premier lieu la spectroscopie de fluorescence à énergie dispersive aux rayons X est utilisée. Les résultats obtenus ont été confirmés en utilisant la spectroscopie de rétro-diffusion de Rutherford (RBS). Les mesures RBS ont été faites à l'aide d'un faisceau d'ions d'hélium incidents aléatoirement en faisant un angle de dispersion de 168° par rapport à la surface des échantillons. La résolution d'énergie du détecteur était de 25 KeV pour le faisceau d'hélium He^+ d'énergie 2 MeV [27-30,33-34]. Le tableau (4.1) donne les compositions des échantillons utilisés.

TAB. 4.1 – Composition et épaisseur des échantillons utilisés

la composition	$Cu(\%)$	$In(\%)$	$Se_2(\%)$	Épaisseur(μm)
Échantillon type n				
CIS1-112	23.126	25.898	50.978	720
CIS4-112	23.474	26.258	50.268	1125
Échantillon type p				
CIS9-112	23.312	26.533	50.155	805
CIS17-112	22.653	26.32	51.027	575

La différence de mesure entre les deux techniques est minime en tenant compte de l'erreur de chaque technique individuellement qui est de l'ordre de 5%. Tous les échantillons montrent un manque de Cu par rapport à la composition stœchiométrique indépendamment de la conductivité électrique de ceux-ci. On peut dire que le défaut V_{Cu} va jouer un rôle important dans l'établissement des états de défauts dans ces échantillon.

4.3 Mesures photoacoustiques et analyse de données (Echantillons vierges)

Les mesures PA ont été effectuées à la fréquence de modulation $f_0=112$ Hz et à température ambiante. A cette fréquence la longueur de diffusion thermique dans un échantillon de $CuInSe_2$ est de $\mu_s = 120\mu m$, cette valeur est très inférieure à l'épaisseur de nos échantillons (qui sont de l'ordre de 1 mm). Le signal photoacoustique est normalisé par rapport à celui mesuré à partir de la poudre du carbone noir (détecteur idéal) afin d'éliminer les effets du système en général (lampe, monochromateur, et cellule PA) [23,27]. Les distributions spectrales mesurées des quatre échantillons utilisés dans notre étude sont montrées en figure (4.3). Ces spectres ont été mesurés à la fréquence de 112 Hz, à la température ambiante en utilisant une cellule PA fabriquée en acier inoxydable.

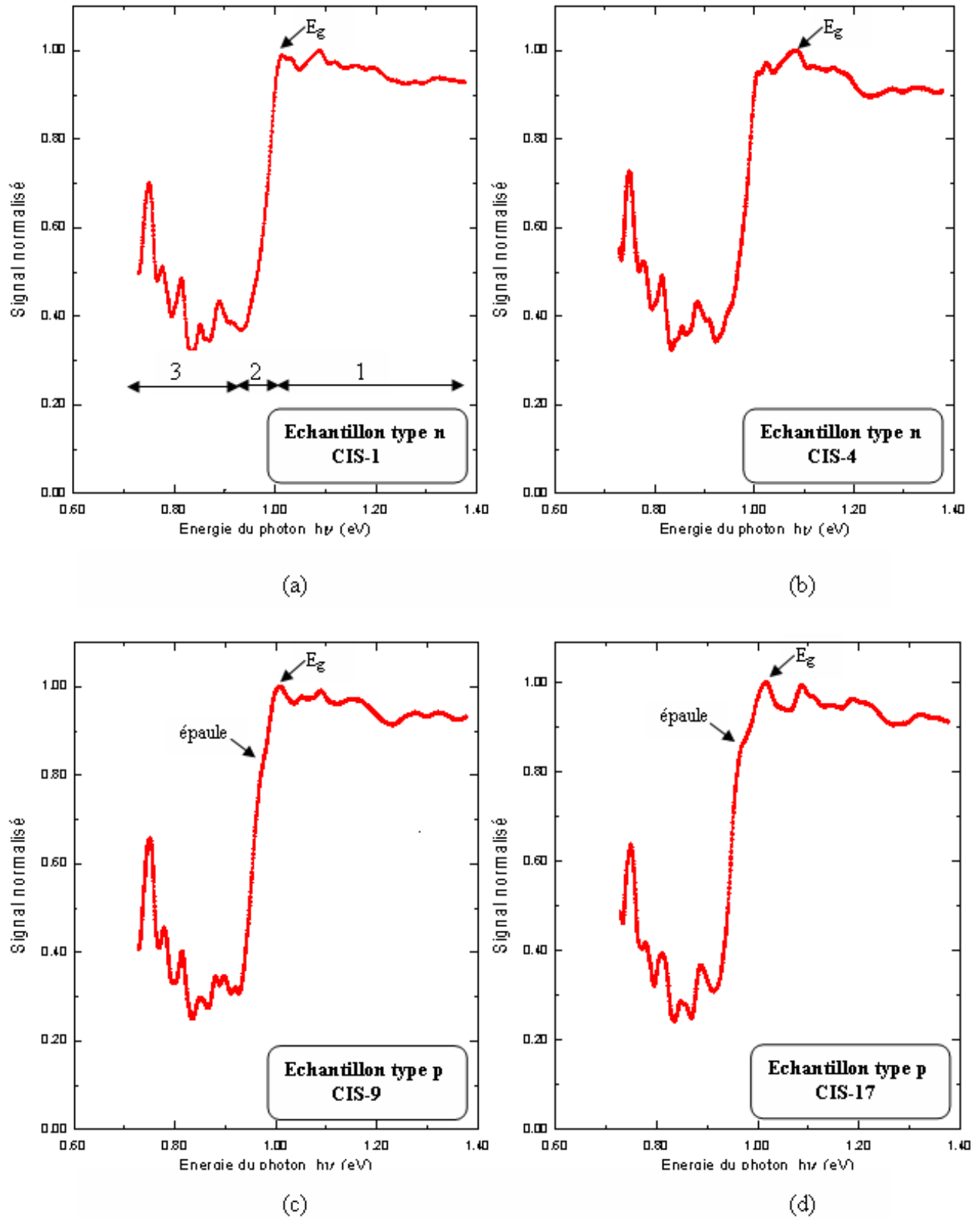


FIG. 4.3 – La dépendance spectrale de l'amplitude du signal photoacoustique normalisée mesurée d'échantillons CIS de type n et p

La limite du bord fondamental, l'énergie de la bande interdite E_g , est indiquée à l'aide d'une flèche sur les spectres. De ces figures, on peut distinguer trois régions [34] :

1. La région où $h\nu \geq E_g$, c'est ce qu'on appelle la région de saturation, le coefficient d'absorption dans cette région atteint la valeur maximale. Dans cette région un certain nombre de pics est observés, et ils ont été affectés à des transitions de phonons ayant des énergies très élevées.
2. La deuxième région montre clairement le bord fondamental. On remarque dans cette région une descente brusque et rapide jusqu'à $h\nu \approx 0.92eV$. Les changements dans la pente de cette descente indiquent la présence de défauts légers (shallow levels) dans les échantillons.
3. La troisième étendue nommée la région de transparence où $h\nu < E_g$, celle-ci contient d'importantes informations sur les défauts pouvant exister dans ces échantillons.

Les spectres d'absorption montrent souvent des queues d'absorption non structurées au-dessous de la limite fondamentale, ceci est dû aux dispersions de la lumière et aux imperfections du cristal. Si cet effet est important dans les échantillons, il empêche la détermination exacte du processus d'absorption des impuretés. En principe, ce problème peut être évité si la spectroscopie photoacoustique est utilisée pour déterminer le spectre d'absorption uniquement, par ce que, seulement la lumière absorbée est convertie en son. De ce fait, la SPA peut être utilisée avec fiabilité pour mesurer des coefficients d'absorption allant de $1cm^{-1}$ à 10^5cm^{-1} [35,36].

En plus des pics observés dans le cas des échantillons de type n, on remarque l'existence d'un épaulement, indiqué par une flèche sur les courbes (c et d), sur le bord fondamental des échantillons CIS-9 et CIS-17 (c'est-à-dire les échantillons de type p) ; on associe cet épaulement à un défaut de niveau (shallow level) qui est sûrement dû à un défaut donneur. Sa concentration diffère d'un échantillon à un autre. Ce genre de défaut contrôle la conductivité de l'échantillon. Cet épaulement apparaît clairement en superposant les différents spectres mesurés, voir la figure (4.4). L'identification du défaut à l'origine de l'épaulement est une tâche très difficile et très importante.

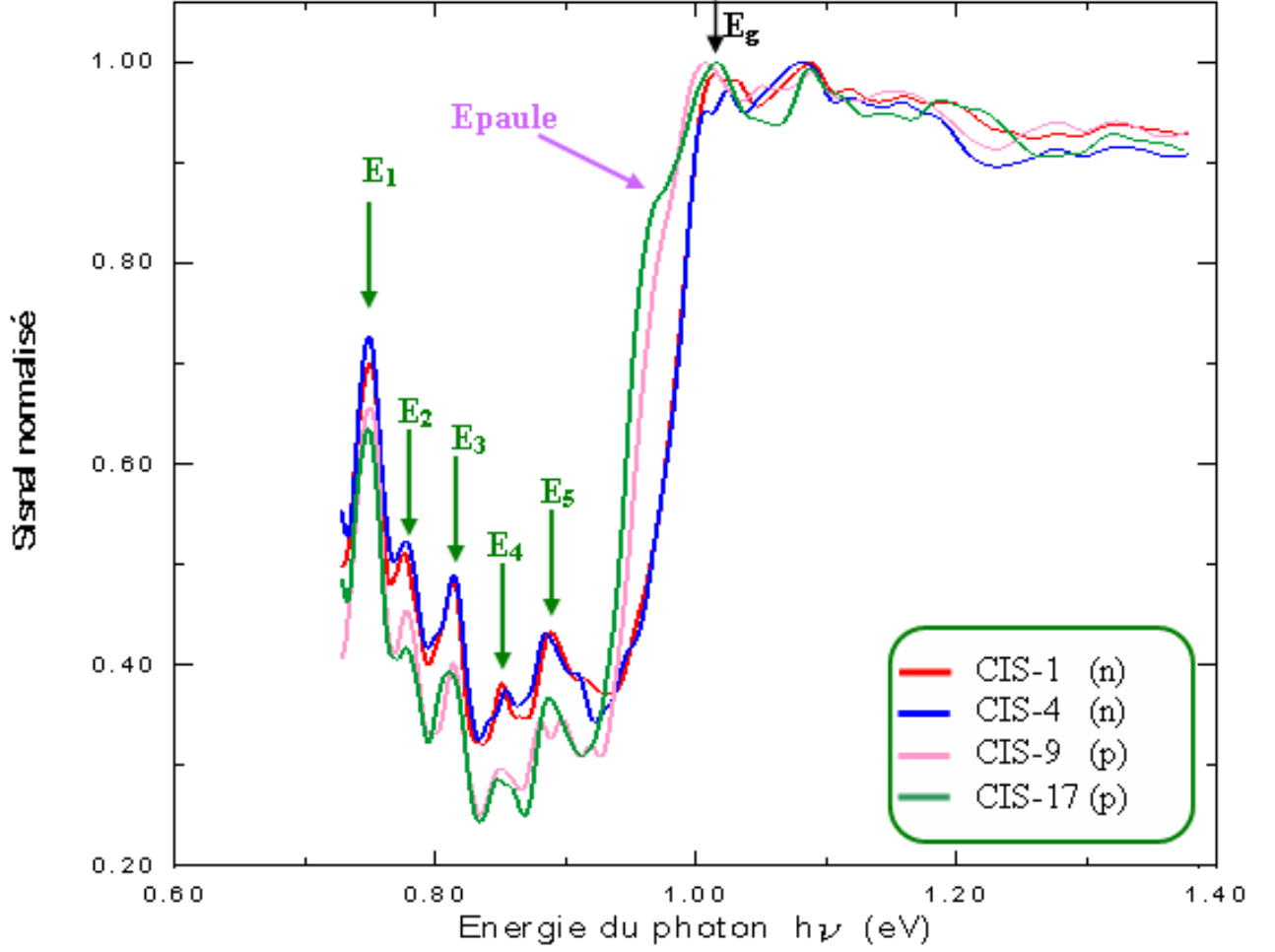


FIG. 4.4 – La dépendance spectrale du signal normalisé PA

4.3.1 Détermination du coefficient d'absorption

Les dépendances spectrales du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie de photon $h\nu$ dans la gamme $[0.7, 1.04 \text{ eV}]$ (à la limite de l'énergie de gap) des échantillons ont été déterminées en utilisant l'équation (3.16).

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{\mu_e} \frac{q(h\nu)^2 + q(h\nu)\sqrt{2 - q(h\nu)^2}}{1 - q(h\nu)^2}$$

où $q(h\nu)$ est l'amplitude normalisée du signal photoacoustique et μ_e est la longueur de diffusion thermique de l'échantillon ($120 \mu\text{m}$) pour le CuInSe_2 calculée à partir de ses valeurs k_e , ρ_e et C_e et la fréquence de modulation ($f = 112 \text{ Hz}$) (voir l'annexe pour ces constantes).

Les dépendances spectrales du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie de photon $h\nu$ dans la gamme [0.70-0.99 eV] de nos quatre échantillons sont illustrées en figure (4.5). On remarque que les pics observés dans la région de transparence dans chaque échantillon sont toujours là. Chaque pic reflète la présence d'un défaut profond à cette particulière région du spectre qui peut être soit de nature donneur ou accepteur. Le nombre de ces pics aussi bien que leur position énergétique diffèrent d'un échantillon à un autre.

A partir de ces spectres, deux types de défauts existent et cela selon l'énergie d'activation :

1. Des défauts profonds dont l'énergie d'activation est supérieure à 100 meV.
2. Des défauts superficiels d'énergie d'activation inférieure à 100 meV

Le contrôle de ces défauts est un enjeu majeur des chercheurs pour le développement continu de $CuInSe_2$ vis-à-vis son application comme couche absorbante dans les cellules solaires. Les défauts profonds jouent le rôle de catalyseurs pour la recombinaison des électrons et des trous. Ils contrôlent la durée de vie des porteurs. Il est clair que si le composant a des porteurs de longue durée de vie, les défauts profonds doivent être évités. Par exemple dans une cellule solaire, il est nécessaire d'avoir une durée de vie très longue des porteurs pour pouvoir les entraîner entre les électrodes de collection sans aucune perte [37].

Les dépendances spectrales du coefficient d'absorption au voisinage du bord fondamental pour les quatre échantillons sont illustrées en figure (4.5). Cette région de ces spectres peuvent être divisés en trois régions distinctes :

1. la première région où $h\nu \leq 0.95eV$, les tendances des courbes exposent des queues exponentielles dues à un défaut superficiel : $A_1 = 69 \pm 3meV$ dans les échantillons de type p et $D_1 = 30 \pm 2meV$ dans les échantillons de type n.
2. Dans la deuxième région où $0.95eV \leq h\nu \leq 0.99eV$, l'épaule A_3 dans les échantillons de type p est clairement observé, sa position énergétique exacte est obtenue lorsque le coefficient d'absorption des échantillons de type n est soustrait de ceux du type p (voir la figure (4.6)). L'énergie d'activation de ce niveau est $A_3 = 35 \pm 3 meV$ (ce niveau a été détecté dans plusieurs échantillons de CIS et a été attribué à V_{Cu}) [29]. La position exacte du défaut de niveau A_3 est obtenue lorsque le coefficient d'absorption

d'un échantillon n est soustrait d'un échantillon de type p. A_3 est observé autour $h\nu = 0.95eV$ (voir la figure (4.7)).

3. Dans la région où $h\nu \geq 0.99eV$, le coefficient d'absorption atteint sa valeur de saturation $\alpha > 10^{+4}cm^{-1}$, cette région indique la nature de bande interdite (directe ou indirecte).

4.3.2 Mesures photoacoustiques et analyse de données (Echantillons vierges)

Les mesures PA ont été effectuées à la fréquence de modulation $f_0 = 112Hz$ et à température ambiante. A cette fréquence la longueur de diffusion thermique dedans un échantillon de $CuInSe_2$ est de $\mu s = 120\mu m$, cette valeur est très inférieure à l'épaisseur de nos échantillons (qui sont de l'ordre de 1 mm). Le signal photoacoustique est normalisé par rapport à celui mesuré à partir de la poudre du carbone noir (détecteur idéal) afin d'éliminer les effets du système en général (lampe, monochromateur, et cellule PA)[23,27].

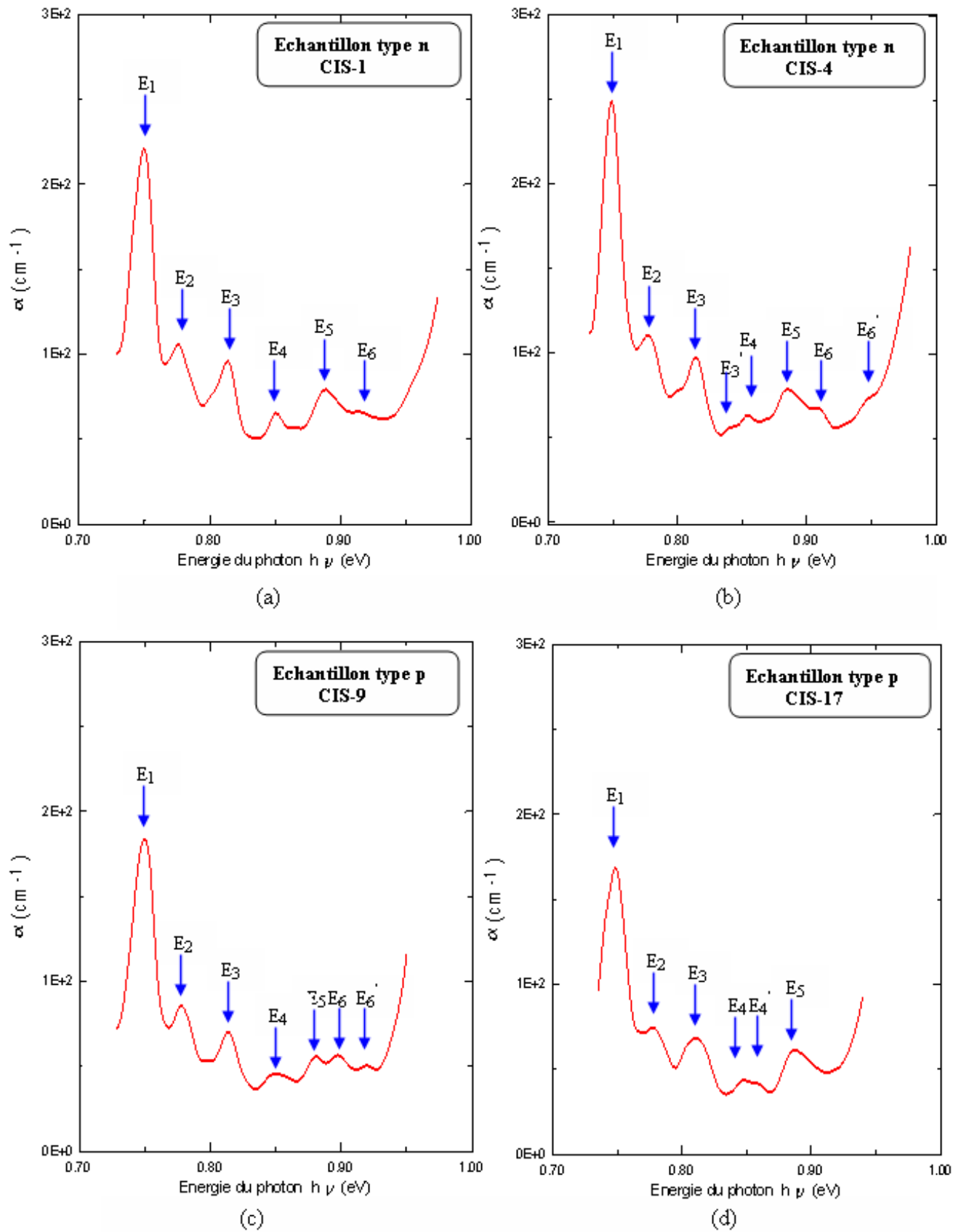


FIG. 4.5 – Distribution spectrale du coefficient d'absorption calculée à partir des mesures de l'amplitude du signal photoacoustique des échantillons de la figure (4.3)

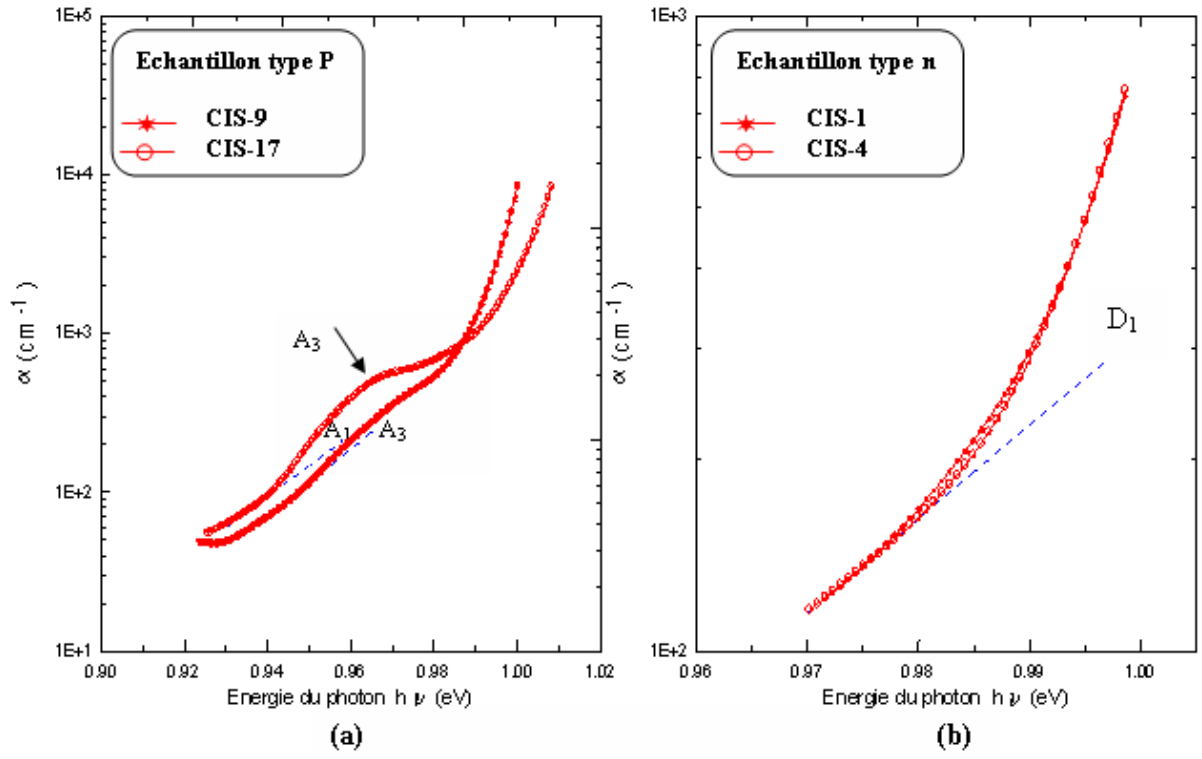


FIG. 4.6 – Les spectres du coefficient d'absorptions des deux types n et p proche au bord fondamental

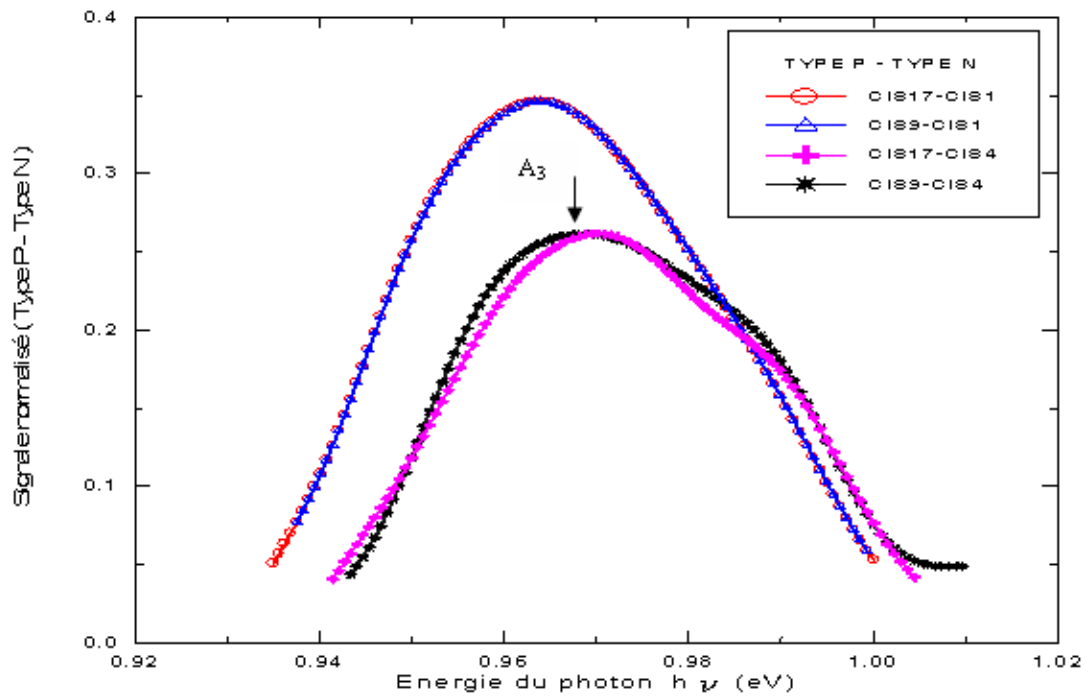


FIG. 4.7 – Résolution de l'épaule observé dans les échantillons de type p

4.3.3 Détermination de l'énergie de gap

Pour le calcul du gap optique d'énergie E_g correspondant au seuil d'absorption du CIS nous avons utilisé la relation (4.1) :

$$\alpha(h\nu) = \frac{A}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_g} \quad (4.1)$$

L'analyse des données expérimentales montre qu'au voisinage du bord fondamental, le spectre d'absorption est dû à une transition directe et pouvant être décrit par cette relation. La figure (4.8) montre le spectre d'absorption $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de photon $h\nu$ de nos quatre échantillons. En extrapolant ces lignes droites à $\alpha = 0$, on trouve directement la valeur de l'énergie de gap [39,40].

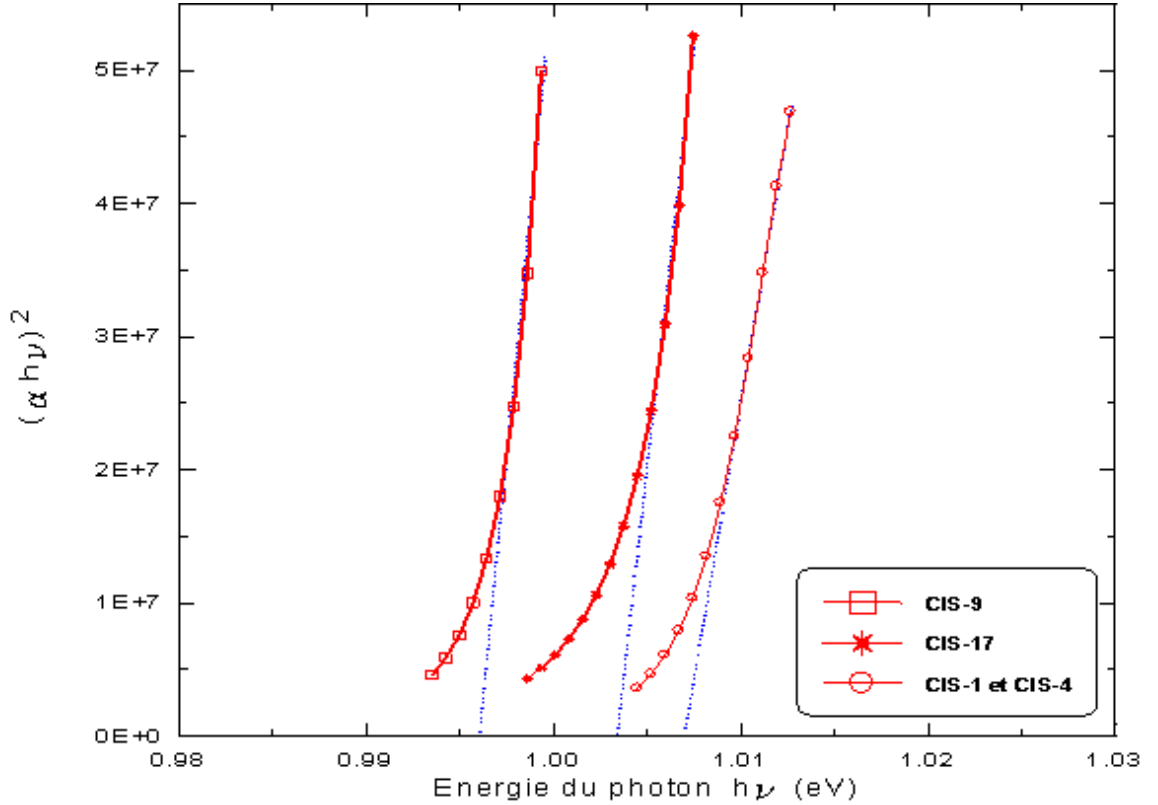


FIG. 4.8 – La dépendance spectrale $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de photon $h\nu$

La queue d'absorption vers les faibles énergies suggère la présence d'états peu profonds sans doute introduits par des défauts [39,40]. Cette figure montre que les résultats expérimentaux suivent parfaitement cette loi, et que le gap optique du $CuInSe_2$ de type p est de l'ordre de $1 \pm 0.004 eV$. Cette valeur du gap direct est petite que celle du $CuInSe_2$ de type n (elle est de l'ordre de 1.007 eV) ceci peut être dû à un léger écart à la stoechiométrie.

Pour le CIS, plusieurs valeurs de l'énergie de gap ont été reportées dans la littérature. Plusieurs explications ont été données afin de justifier les résultats obtenus parmi celles-ci on trouve celle du rétrécissement de la bande interdite [50,51] due aux :

1. la concentration élevée des impuretés intrinsèques
2. transitions directes des phonons assistés, (Burstien-Moss) [41]

Pour notre cas, l'écart observé surtout dans les échantillons de conductivité électrique p est du principalement à l'épaule (le défaut d'énergie d'activation d'autour de 40 meV). Nos mesures de gap confirment la fiabilité de la technique spectroscopique de photoacoustique dans l'analyse des propriétés optiques des semiconducteurs.

4.3.4 Détermination des énergies d'activation des défauts

Afin de déterminer l'énergie d'activation des défauts intrinsèques on suit la procédure suivante :

- De l'indication énergétique du pic observé dans le spectre d'absorption, appelons-le E_i (la position énergétique du centre de pic)
- De l'énergie de la bande interdite mesurée E_g de chaque échantillon On a les énergies d'activation des différents défauts selon la relation suivante [42] :

$$E_d = E_g - E_i \quad (4.2)$$

La largeur de gap et l'énergie d'activation des divers défauts observés sont indiquées dans le tableau (4.2).

TAB. 4.2 – Résumé sur le gap et les énergies d’activation des défauts obtenus de nos échantillons

Défaut	type p		type n	
	CIS-9	CIS-17	CIS-1	CIS-4
	Énergie d’activation			
$E_g(eV)$	0.996	1.004	1.007	1.007
$E_1(meV)$	246	254	257	257
$E_2(meV)$	222	221	227	226
$E_3(meV)$	184	186	190	194
$E'_3(meV)$	-	-	-	172
$E_4(meV)$	146	155	158	156
$E'_4(meV)$	-	145	-	-
$E_5(meV)$	118	117	129	128
$E_6(meV)$	107	-	92	91
$E'_6(meV)$	73	-	-	85

4.3.5 Discussion générale sur les défauts

- **Pour les échantillons de type n :**

Les différents pics observés dans chaque échantillon signalent la présence d’un défaut (superficiel ou profond) qui peut être soit de nature donneur ou accepteur. Le nombre de ces pics diffère d’un type à un autre aussi que la position énergétique de leurs centres. Les cinq premiers pics ($E_1 - E_5$) sont observés dans les deux échantillons, quoique le pic E_5 dans l’échantillon CIS-1 se compose plutôt de deux pics.

- **Pour les échantillons de type p :**

D’une manière analogue, on observe les mêmes premiers cinq pics ($E_1 - E_5$). En particulier, on remarque que E_4 de l’échantillon CIS-17 est, en fait, composé de deux pics.

4.4 Le résidu de l'absorption optique au-dessous du gap

Le coefficient d'absorption dans cette région ne suit pas l'équation (4.1), mais il est proportionnel à la probabilité d'interaction avec les phonons et il suit la relation (4.3) : [43]

$$\alpha = \frac{B(h\nu - E_{gi} + E_p)^2}{\exp(\frac{E_p}{KT}) - 1} \quad (4.3)$$

où B est une constante presque indépendante de l'énergie de photon, E_p est l'énergie de phonon, E_g est l'énergie de gap, T est la température absolue et K est la constante de Boltzmann.

La figure (4.9) montre la dépendance spectrale de $\alpha^{1/2}$ dans la gamme énergétique $h\nu \leq E_g$ pour le cas de nos échantillons (type n et p). Plusieurs lignes droites sont clairement observées. En extrapolant ces lignes droites à $\alpha^{1/2} = 0$, on obtient des énergies séparées par des intervalles comme ils sont indiqués dans le tableau (4.3).

Les résultats obtenus des mesures photoacoustiques confirment ceux déjà publiés dans la littérature [43, 48].

Le coefficient d'absorption au-dessous du gap ne suit pas encore l'équation (4.1), mais il indique l'existence des processus d'absorption additionnels. L'analyse expérimentale du coefficient d'absorption additionnel montre que celui-ci est décrit dans cette région par la relation (4.4) :

$$\alpha = \frac{A}{h\nu}(h\nu - E_g)^{3/2} \quad (4.4)$$

La figure (4.10) illustre la dépendance spectrale de $\alpha^{2/3}$ dans la région $h\nu \leq E_g$ de nos échantillons CIS. Encore une fois, des lignes droites sont clairement observées.

De façon analogue, l'extrapolation de ces lignes droites nous donne des intervalles d'énergies séparées et qui sont résumés dans le tableau (4.3).

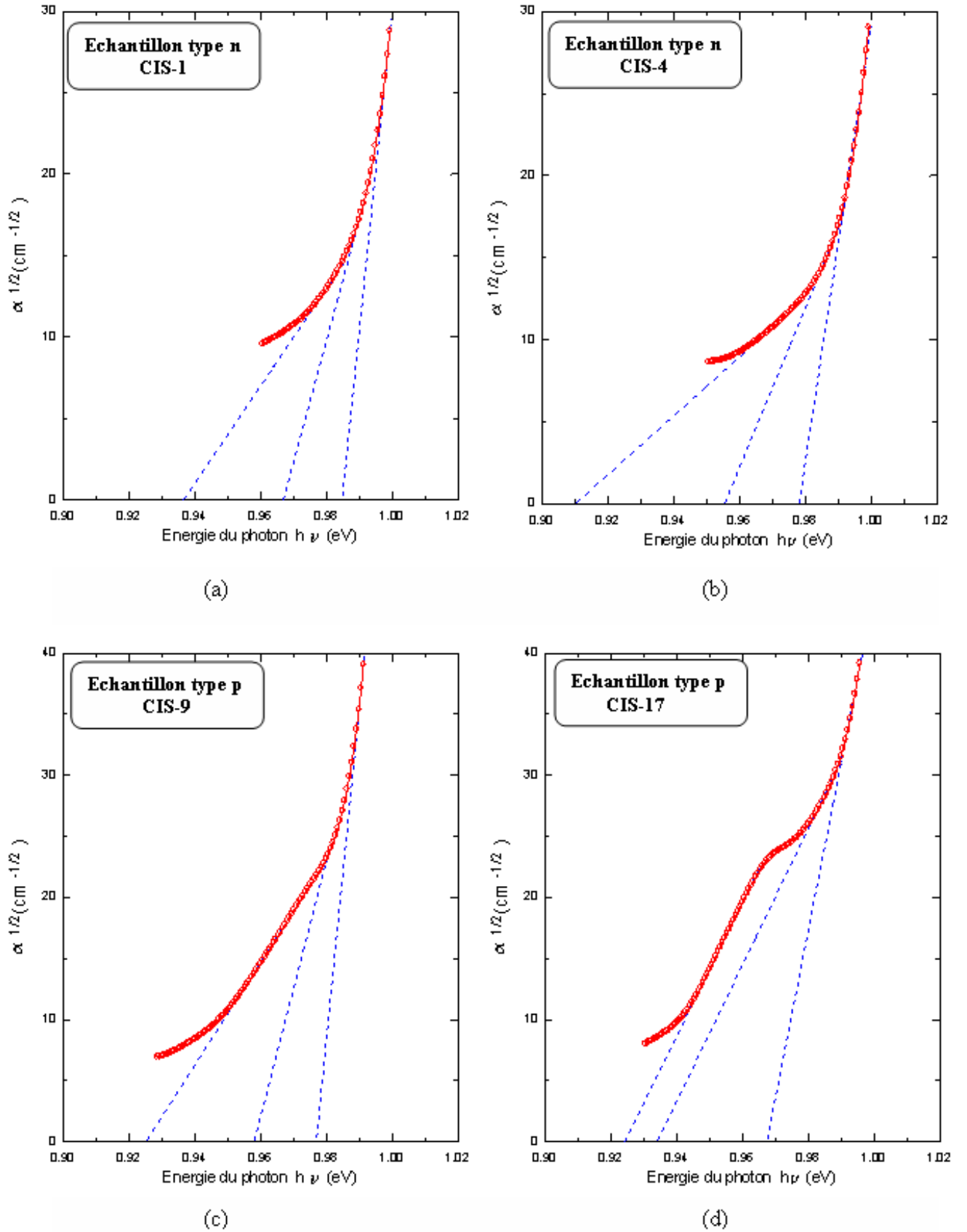


FIG. 4.9 – La dépendance spectrale de $\alpha^{1/2}$ des échantillons CIS utilisés

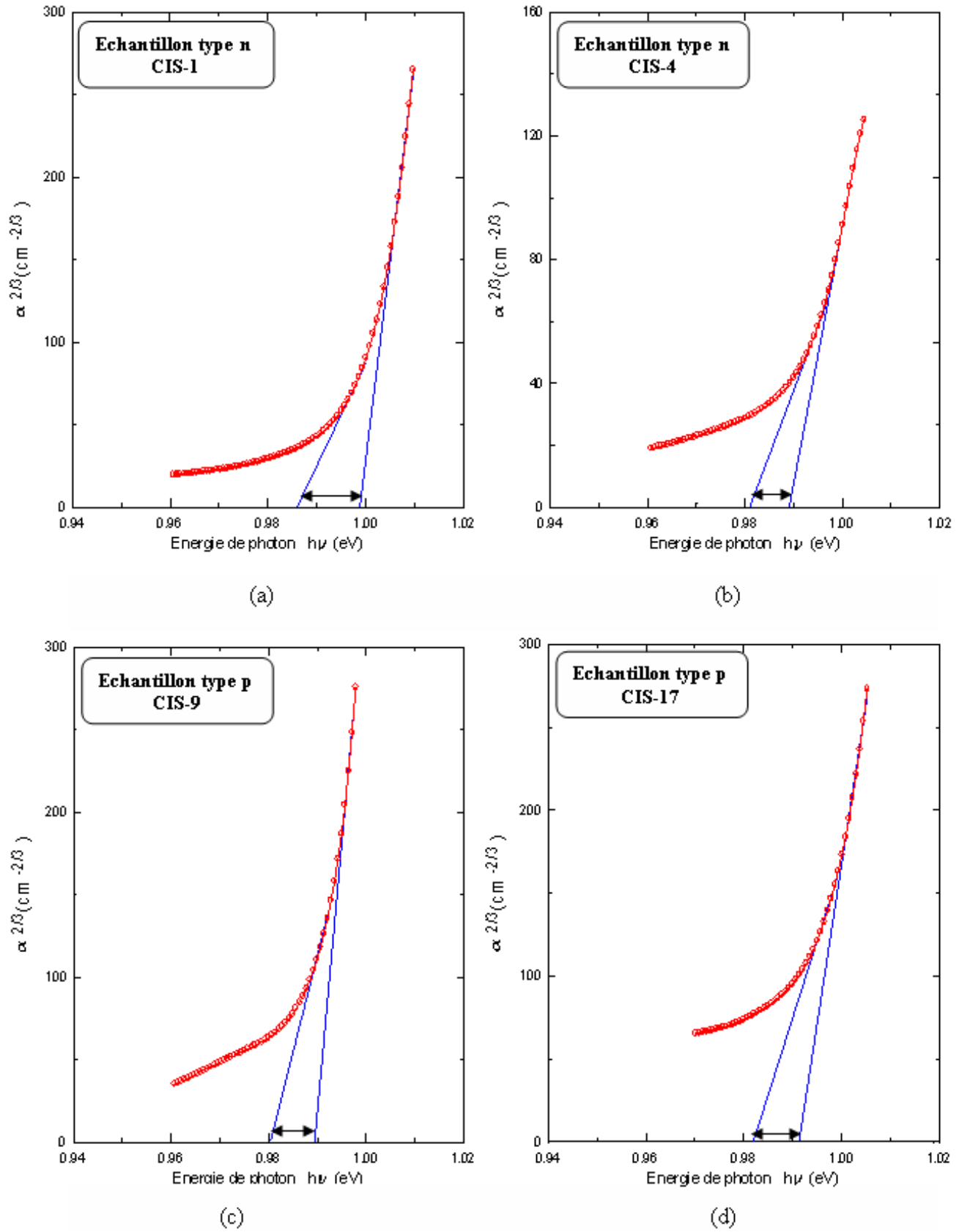


FIG. 4.10 – La dépendance spectrale de $\alpha^{2/3}$ des échantillons CIS utilisés

TAB. 4.3 – Intervalles d'énergie observés dans nos échantillons de CIS d'après les spectres de $\alpha^{1/2}$ et $\alpha^{2/3}$

Énergie de séparation (meV)						
Résultats obtenus					Résultats publiés	Références
	CIS-1	CIS-4	CIS-9	CIS-17		
pour $\alpha^{1/2}$	30,44	26, 49	31, 45	25, 41	26, 47	[22,43,47]
pour $\alpha^{3/2}$	24	20	19	21	-	-

4.5 Le recuit sous maximum/minimum pression de Se en présence de la poudre de CIS

Plusieurs investigations expérimentales ont montré que les propriétés électriques du semiconducteur ternaire chalcopyrite $CuInSe_2$ sont dominées par divers types de défauts électriquement actifs causés par des déviations de la composition stœchiométrique idéale du composé [48].

Sans toute intention de dopage $CuInSe_2$ peut être fait de type n et de type p ayant des concentrations de porteurs qui varient de plusieurs ordres de magnitude que ce soit en changeant faiblement la composition élémentaire du matériau durant la croissance ou bien par des procédures appropriées de recuit après la croissance. En particulier il a été établi que le matériau de type de conductivité n peut être converti à la conductivité p en utilisant un recuit sous maximum pression de sélénium, pendant que le recuit sous vide ou sous minimum pression de sélénium résulte dans la conversion de conductivité p à une conductivité n. L'objectif de cette partie de ce mémoire est d'analyser l'influence de ces deux types de recuit sur les spectres obtenus en utilisant la technique de spectroscopie de photoacoustiques car ceci peut être d'un certain intérêt dans la compréhension de la formation des défauts dans $CuInSe_2$, et delà envers optimiser la performance des dispositifs photovoltaïques à base de ce matériau. On rajoute aussi qu'il a eu des efforts considérables de recherche dans ce sens en utilisant d'autres techniques de caractérisation, on cite à titre d'exemples : la photolumines-

cence [54], la cathodoluminescence [52], les mesures électriques [48], et la photoconductivité [45,53]. C'est pour la première fois que la spectroscopie de photoacoustique est utilisée dans ce type d'analyses. Contrairement aux autres techniques, la photoacoustique détecte seulement les processus de dé-excitations non-radiatives, responsables des mécanismes de pertes dans les dispositifs.

4.5.1 Préparation des échantillons

En plus des échantillons que l'on a déjà analysé (04 échantillons dont deux de chaque type de conductivité électrique), quatre (04) autres échantillons de composition élémentaire similaire à ceux d'auparavant coupés d'un lingot monocristallin ont été utilisés dans cette partie d'analyse pour vérifier l'effet de recuit en présence de la poudre du désélénure de cuivre et d'indium sous maximum/minimum pression de sélénium.

Le recuit sous minimum pression de sélénium en présence de la poudre de CIS était réalisé en chauffant à la température de $600^{\circ}C$ pour une durée de 24 heures les échantillons individuellement (deux de chaque type de conductivité électrique) dans une ampoule de quartz évacuée sous vide à une pression de gaz de 10^{-6} Pa.

La condition de recuit sous maximum pression de sélénium était réalisée en chauffant à la température de $520^{\circ}C$ pour une durée de temps de 6 heures des tubes en quartz évacués sous vide à une pression de gaz de 10^{-6} Pa contenant les échantillons de $CuInSe_2$ en présence de la poudre de CIS et des pellettes de sélénium. La figure (4.11) montre une image du tube utilisé.

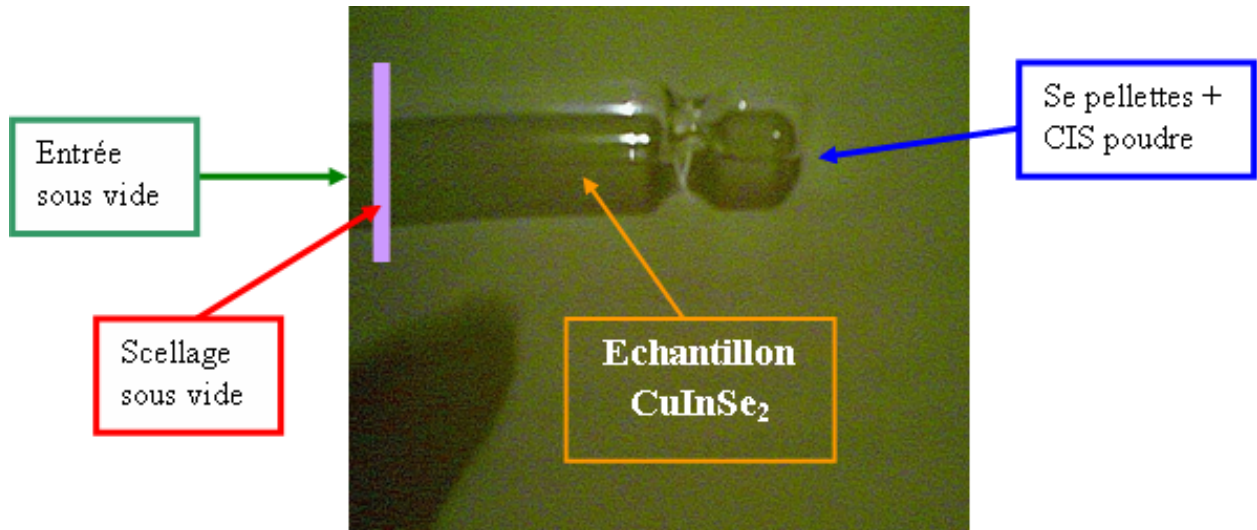


FIG. 4.11 – Le tube en quartz utilisé dans le recuit

Avant toute mesure, les échantillons ont été repolis de la même manière qu'auparavant avec en dernier le traitement chimique en utilisant la solution de bromure dans le méthanol. Ceci était suivi par la vérification du type de la conductivité électrique des échantillons après le recuit. D'habitude, les échantillons de CuInSe_2 traités sous maximum pression de Se viennent de type p, alors que ceux traités sous minimum pression de Se viennent de type n. La résistivité des échantillons traités dans l'environnement de sélénium était trouvée beaucoup plus élevée que celle des échantillons traités sous vide. Ces constatations sont une confirmation à celles reportées déjà dans la littérature [55]. Le tableau (4.4) résume le type de conductivité électrique des échantillons utilisés dans cette étude avant et après le recuit dans un environnement de pression maximale de sélénium.

D'après les notions revues dans le premier chapitre, la formation des défauts chimiques est liée aux déviations à la molécularité Δx et à la stoechiométrie Δy . En agissant sur ces deux paramètres nous conduit à varier le type de conductivité électrique des échantillons. On remarque que seul un échantillon (CIS-2) qui était de type p à l'origine donne un résultat indécis après traitement, il vient très hautement compensé. Le choix sur l'effet de concentration du sélénium dans un échantillon de CIS est dicté par le fait que le sélénium se vaporise à une température très basse. Il a été noté aussi que le recuit dans un environnement de sélénium crée des donneurs et des accepteurs les deux à la fois.

TAB. 4.4 – Type de conductivité électrique des échantillons utilisés avant et après le recuit

Type de recuit	Recuit sous maximum Se			
Echantillons	CIS-1	CIS-4	CIS-9	CIS-17
avant le recuit	n	n	p	p
après le recuit	p	p	p	p

D'après les notions revues dans le premier chapitre, la formation des défauts chimiques est liée aux déviations à la molécularité ΔX et à la stoechiométrie Δy . En agissant sur ces deux paramètres nous conduit à varier le type de conductivité électrique des échantillons. Le choix sur l'effet de concentration du sélénium dans un échantillon de CIS est dicté par le fait que le sélénium se vaporise à une température très basse. Il a été noté aussi que le recuit dans un environnement de sélénium crée des donneurs et des accepteurs les deux à la fois.

4.5.2 Mesures photoacoustiques après le recuit dans un environnement de sélénium

La figure (4.12) montre les distributions spectrales de l'amplitude normalisée du signal PA mesurées des échantillons qui étaient de conductivité électrique à l'origine de type n (CIS-1 et CIS-4) à la température ambiante avant et après le recuit dans un environnement riche en sélénium (sous maximum pression de sélénium) dans la gamme d'énergie de photon [0.7 - 1.4] eV. On rappelle que tous les spectres ont été mesurés à la fréquence de modulation de 112 Hz donnant une longueur de diffusion thermique de $\mu_e = 120\mu m$, ce qui implique que la chaleur générée suite à l'absorption de la lumière ne dépasse pas l'épaisseur de l'échantillon.

Les deux échantillons (CIS-1 et CIS-4) se sont convertis de type n à un type p suite au recuit dans un environnement riche en sélénium. En ce qui concerne les spectres SPA mesurés après le recuit, on remarque des changements au niveau des deux régions : la région de transparence (0.7 eV à 0.92 eV), et la région du bord fondamental (0.92 eV à 1.02 eV).

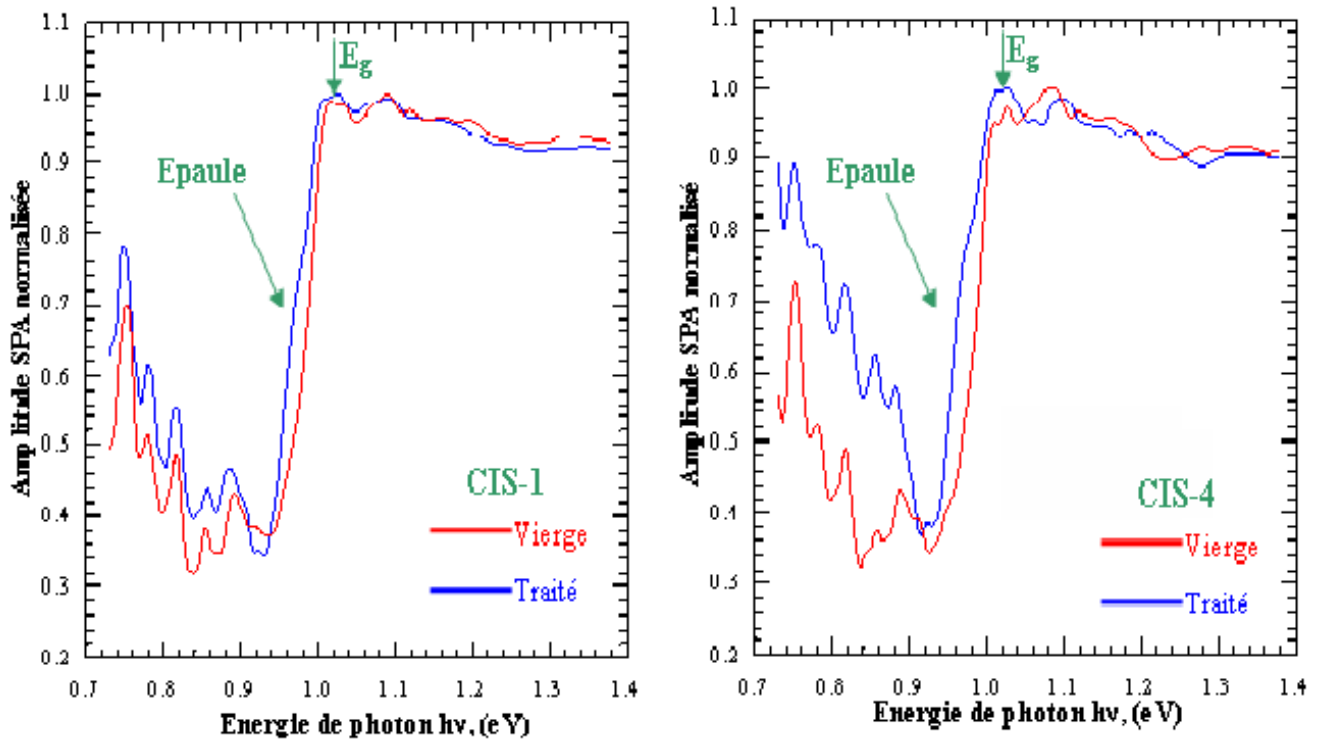


FIG. 4.12 – Mesures SPA prises avant et après le recuit à partir des échantillons CIS-1 et CIS-4.

Dans la région de transparence, on observe une augmentation très claire dans l'intensité des pics. En général, la surface sous chaque pic donne une information sur la concentration du défaut présent dans l'échantillon. Cette augmentation est beaucoup plus nette dans le cas de l'échantillon CIS-4.

On croit que cette augmentation nette a été entraînée par un niveau d'énergie qui est sensible à la concentration du sélénium. Au bord fondamental des deux échantillons, on remarque la naissance d'une épaule. La position énergétique est mieux résolue lorsque l'on fait la soustraction du spectre mesuré après le recuit de celui avant. La figure (4.13) montre le résultat. Ce pic est trouvé à l'énergie de photon $h\nu = 0.97\text{eV} \pm 3\text{meV}$. C'est un état accepteur et la question qui se pose est : est-ce que c'est le même niveau que l'on vient d'observer dans les échantillons vierges de type p ou non ? C'est difficile de répondre vu que la composition des échantillons n'a pas changée d'une manière assez tangible suite au recuit. On doit remarquer que son énergie d'activation de 36 meV est proche à l'énergie d'activation de l'épaule observée dans les échantillons vierges de type p. es-ce ce serait le même niveau ou

un autre ? Sur la même figure, on observe aussi un changement de pente dans la descente du spectre à l'énergie de photon $h\nu \sim 0.99\text{eV}$, ce qui entouré d'une ellipse, qui est une indication de présence d'un état de défaut.

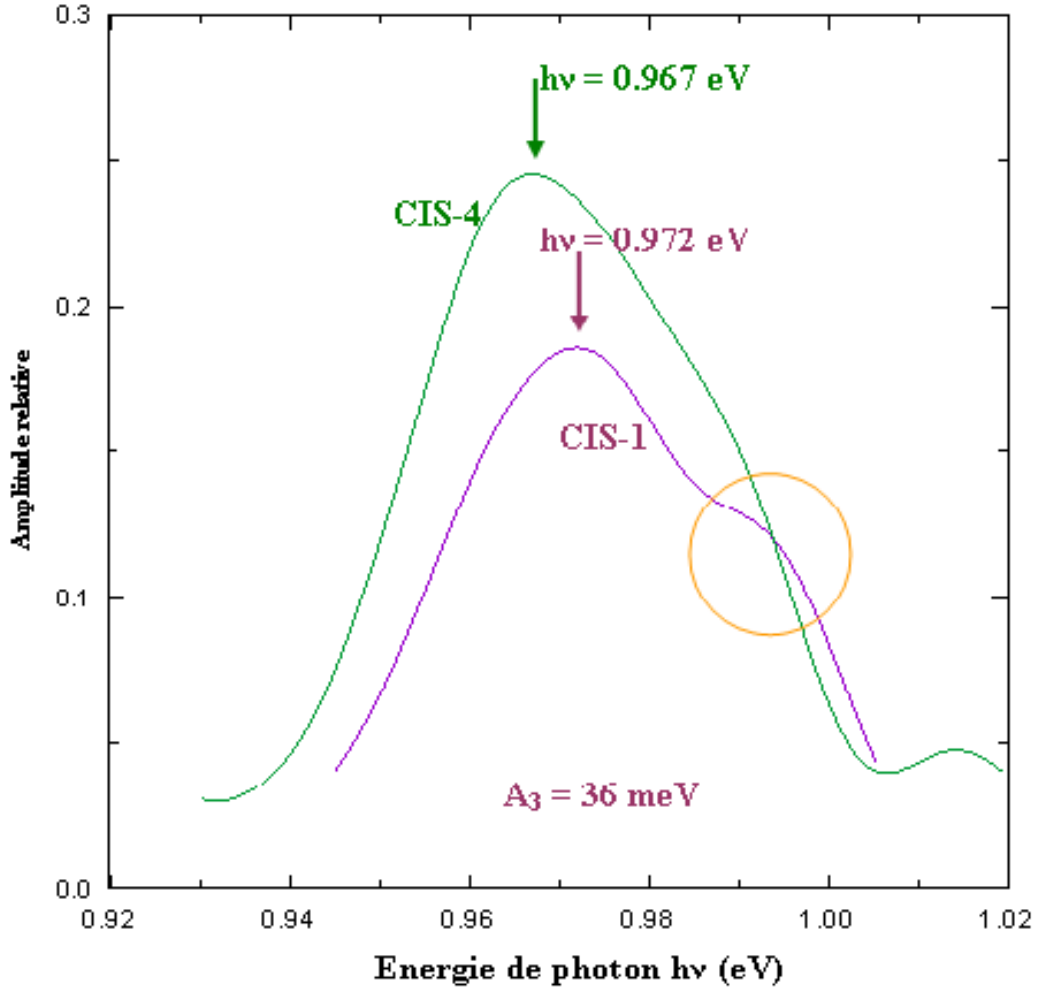


FIG. 4.13 – Position énergétique de l'épaule observée dans les échantillons CIS-1 et CIS-4.

Aux énergies de photon supérieures à 1 eV jusqu'à la limite du bord fondamental indiqué par E_g sur la figure (4.12), les spectres montrent clairement la nature directe de la transition bande à bande de ce composé. Aux énergies de photon $h\nu > 1.02\text{eV}$, c'est-à-dire dans la région de saturation, on observe des queues d'absorption non structurées, ceci est dû à la dispersion de la lumière et aux imperfections du cristal.

La figure (4.14) montre les distributions spectrales de l'amplitude normalisée du signal PA mesurées des échantillons qui étaient de conductivité électrique à l'origine de type p (CIS-9 et CIS-17) mesurées à la température ambiante avant et après le recuit dans un envi-

ronnement riche en sélénium (sous maximum pression de sélénium) dans la gamme d'énergie de photon $[0.7 - 1.4]$ eV. Les spectres ont été mesurés à la fréquence de modulation de 112 Hz.

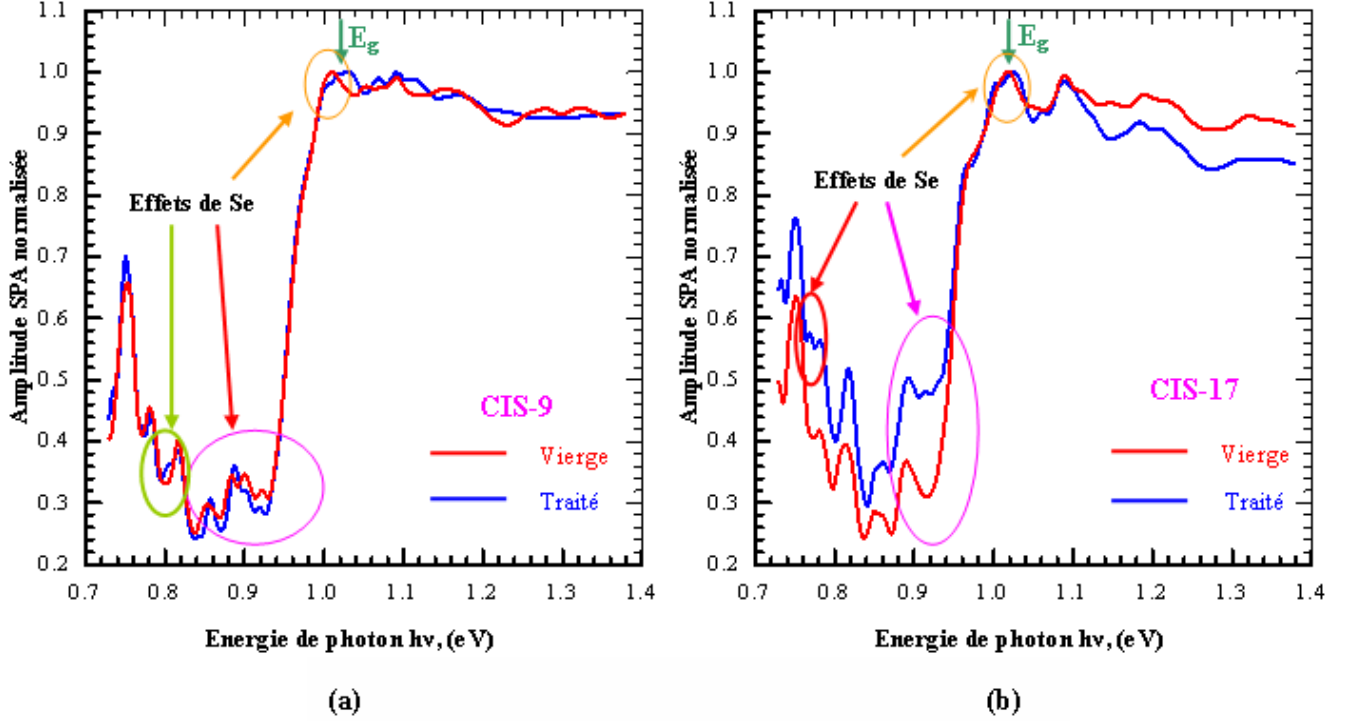


FIG. 4.14 – Mesures SPA obtenues avant et après le recuit des échantillons CIS-9 et CIS-17.

Dans ce cas des types p à l'origine, les échantillons ont conservé leur électrique conductivité de départ. Des changements spectrales dans les deux échantillons suite au processus du recuit peuvent être observés que ce soit dans la région de transparence, la région $0.7 < h\nu < 0.92\text{eV}$, ou dans la région du bord fondamental, où $0.92 < h\nu < E_g$, en particulier les régions entourées d'ellipses. Ces changements sont beaucoup plus clairs lorsque l'on étudie le coefficient d'absorption de ces échantillons qui est déterminé à partir des spectres photoacoustiques.

Les dépendances spectrales du coefficient d'absorption jusqu'à la limite du bord fondamental des échantillons ont été déterminées en utilisant l'équation (3.16). La figure (4.15) montre les distributions spectrales du coefficient d'absorption des échantillons CIS-1 et CIS-4 (d'origine n-type puis convertis en p-type après le recuit).

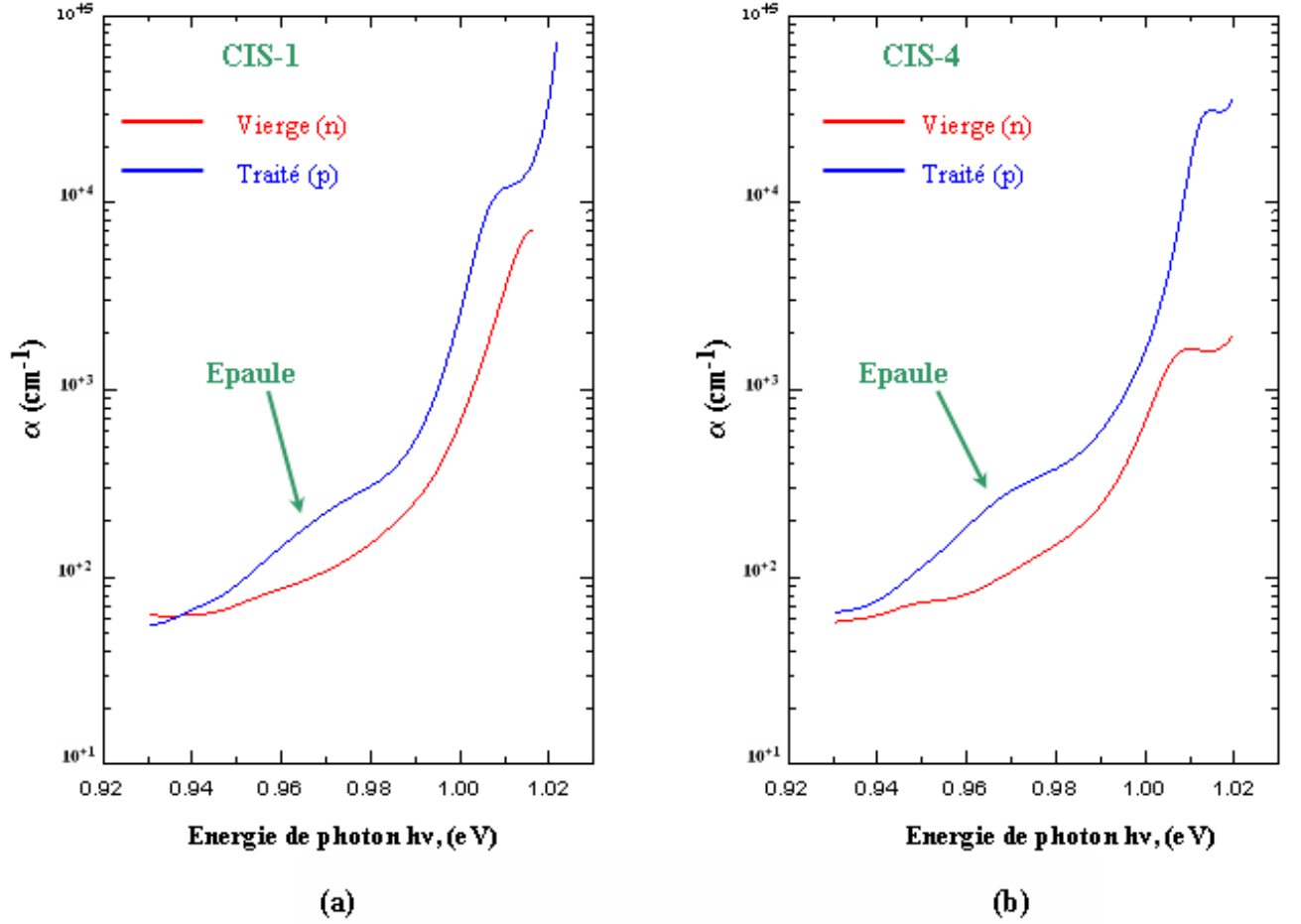


FIG. 4.15 – Dépendances spectrales du coefficient d'absorption au voisinage du bord fondamental des échantillons CIS-1 et CIS-4.

On observe clairement l'épaule dans cette région du bord fondamental. Elle est due au processus de recuit dans l'environnement riche en sélénium. Cette caractéristique s'est reproduite dans les deux échantillons, et donc elle est due au sélénium. On peut même avancer à dire que ce n'est pas le même défaut observé auparavant dans les échantillons vierges de type p, étant donné que le fait de mettre de la poudre dans le processus de recuit a pour objectif de neutraliser le cuivre et l'indium, dans ce cas-là. L'énergie d'activation du centre de l'épaule est déterminée, étant donné que pour les deux échantillons (CIS-1 et CIS-4) ont $E_g = 1.007\text{eV}$, est de 37 meV.

En ce qui concerne la région de transparence, la figure (4.16) montre la dépendance spectrale du coefficient d'absorption déterminé à partir des spectres SPA mesurés des échantillons CIS-1 et CIS-4.

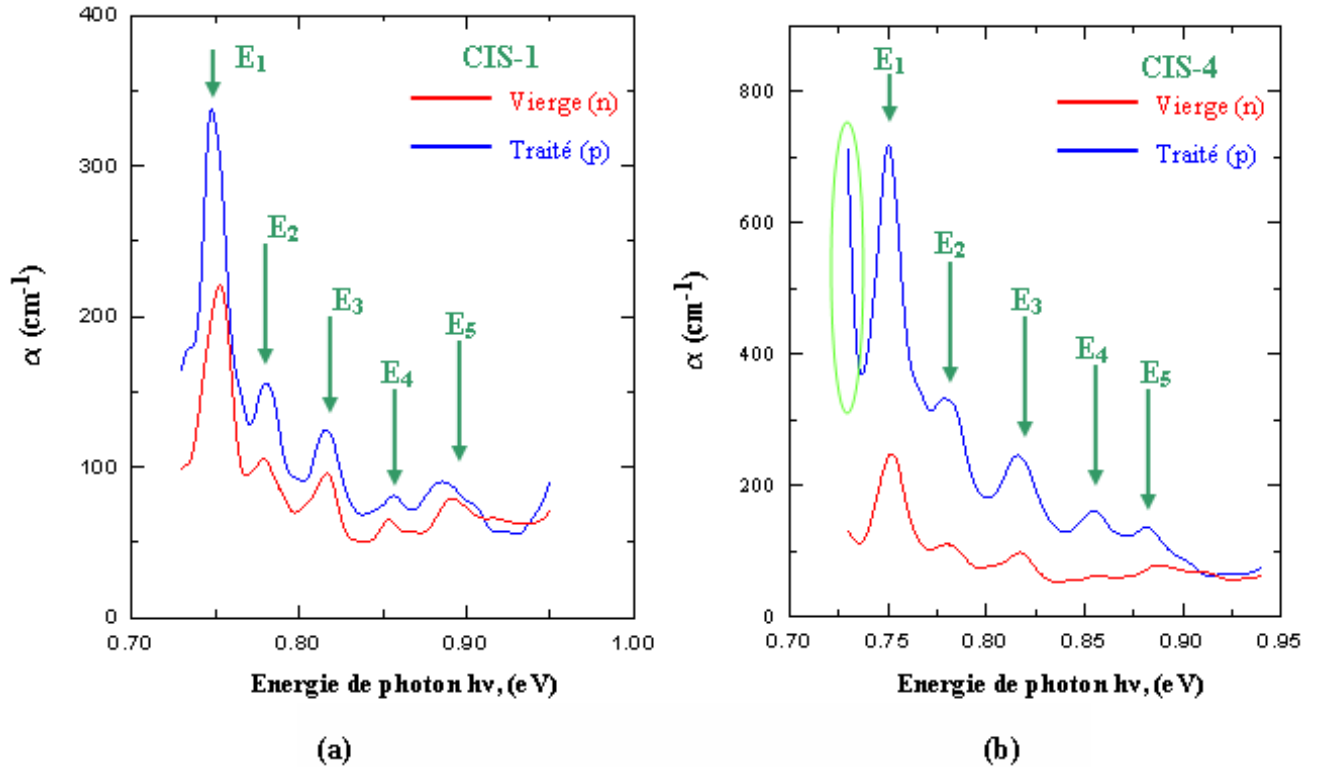


FIG. 4.16 – Dépendances spectrales du coefficient d'absorption dans la région de transparence des échantillons CIS-1 et CIS-4.

D'après les deux spectres de la figure (4.16), le pic le plus affecté particulièrement en sa concentration est le pic E_1 , d'énergie d'ionisation d'autour 256 meV quand il est comparé à une hauteur de gap de 1.007 eV. Ce défaut a été déjà observé dans des mesures photoacoustiques [29] et de DLTS [57]. Ce défaut est resté jusqu'à maintenant sans affectation vis-à-vis ses origines. On doit noter le cas particulier dans le spectre de l'échantillon CIS-4 (la figure (4.16.b)), juste à son début l'apparition d'un nouveau pic, dans la courbe on l'a entouré d'une ellipse. Dans notre mesure on n'en a eu que sa fin, et donc il est difficile de pronostiquer sur ce niveau.

En ce qui concerne le coefficient d'absorption des échantillons qui étaient d'origine de type p (CIS-9 et CIS-17) et qui après le processus de recuit sont restés de même conductivité, celui-ci a été déterminé à partir des spectres PA montrés sur la figure (4.14).

La figure (4.17) montre le spectre d'absorption dans la région du bord fondamental de

ces échantillons.

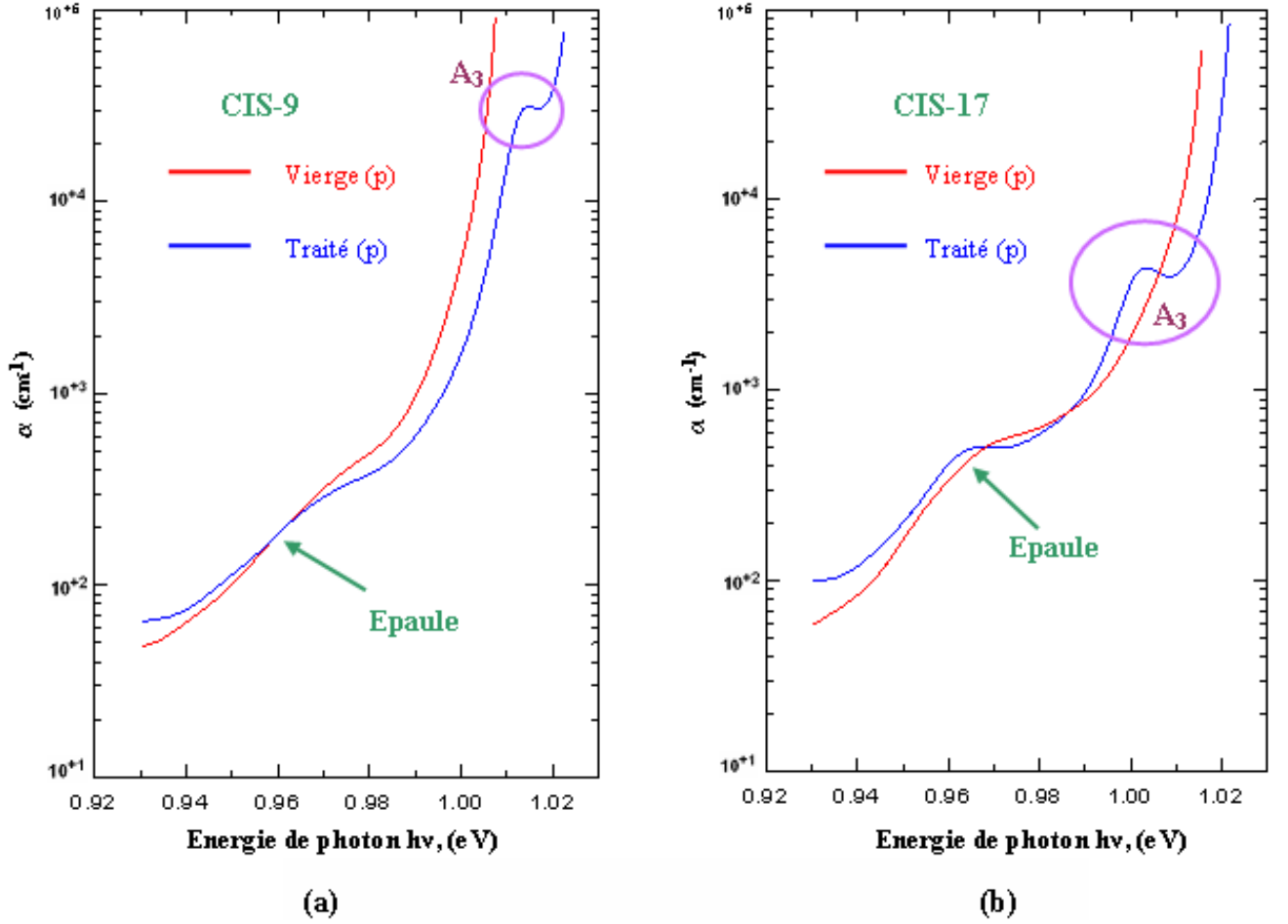


FIG. 4.17 – Dépendances spectrales du coefficient d'absorption au voisinage du bord fondamental des échantillons CIS-9 et CIS-17.

On remarque que dans ces courbes l'épaule caractéristique des p-type est restée la même, mais en plus on a dans les deux cas l'apparition d'un nouveau pic très proche à la limite du bord fondamental et juste au-dessus l'épaule à $h\nu \approx 1.01\text{eV}$, A_3 . Ce niveau d'énergie peut être dû soit à un défaut superficiel très proche à la bande de valence (on parle sûrement d'un état accepteur), ou bien soit à la surface, c'est-à-dire que dans ce cas il appartient à la région de saturation d'où les phénomènes qui se génèrent sont déterminés par les effets de réflexion et non par les effets d'absorption [58]. On remarque aussi que la montée dans le bord fondamental a viré dans sa pente envers des énergies de photon supérieures des spectres obtenus d'échantillons vierges. Ce résultat implique un changement vis-à-vis la détermination

de la hauteur de gap dans ces échantillons. Au-delà de ce pic, le coefficient d'absorption augmente rapidement à des valeurs de 10^{+5}cm^{-1} , donnant ainsi une indication sur la nature directe de la transition entre les bandes de ce semiconducteur.

La figure (4.18) montre les courbes de la dépendance spectrale de $(\alpha h\nu)^2$ obtenues des échantillons CIS-9 et CIS-17 (après le recuit). L'extrapolation de ces courbes donne $E_g = 1.009\text{eV}$ pour CIS-9 et $E_g = 1.019\text{eV}$ pour CIS-17. Ce résultat est conforme à la prédiction théorique concernant la valeur de la hauteur de gap de ce composé ternaire, et prouvant en même temps la fiabilité de la SPA dans ce genre de mesures.

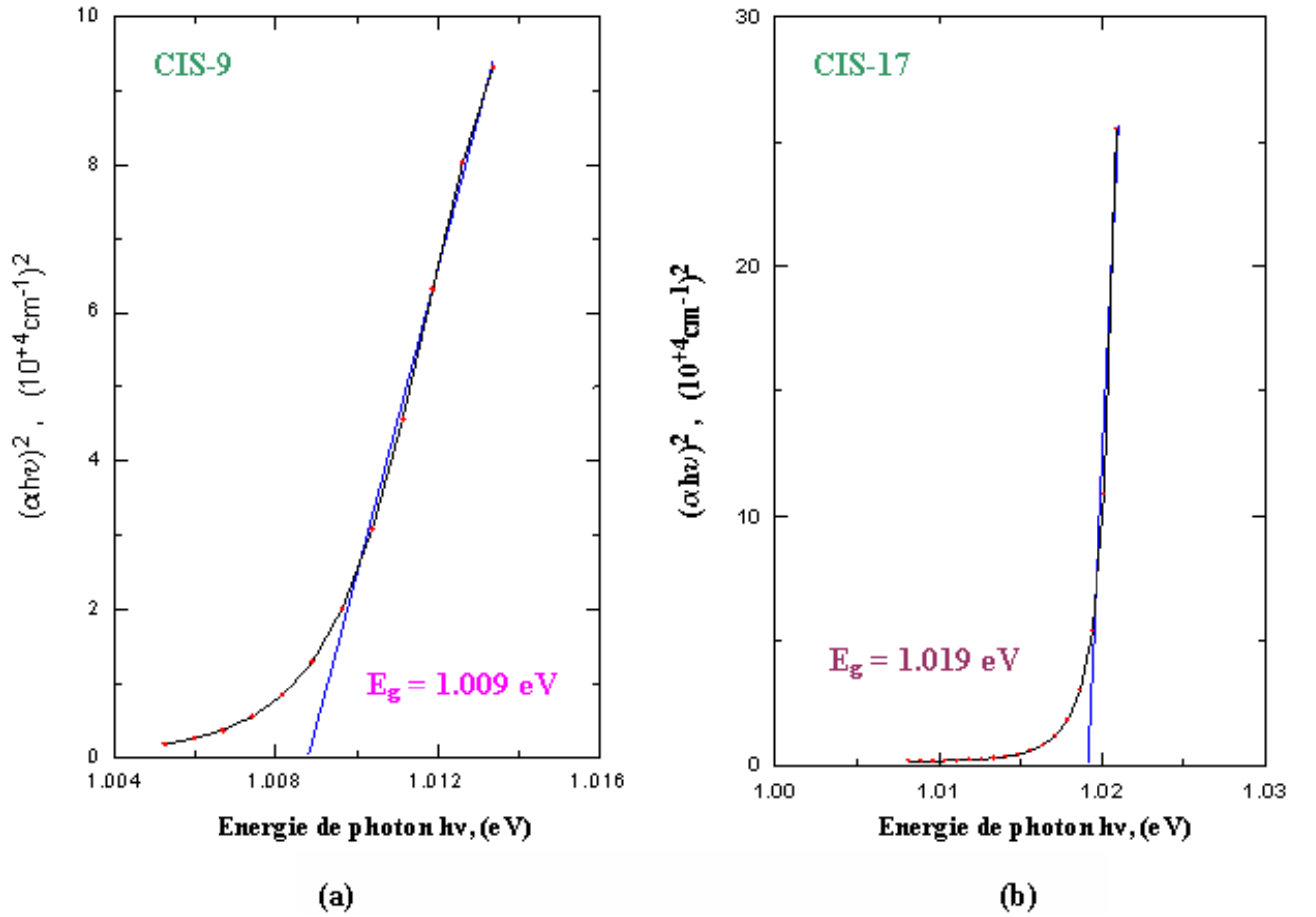


FIG. 4.18 – Les dépendances spectrales $(\alpha h\nu)^2$ des échantillons CIS-9 et CIS-17, obtenues des mesures SPA après le recuit.

En ce qui concerne la région de transparence, la figure (4.19) montre la dépendance spectrale du coefficient d'absorption déterminé à partir des spectres SPA mesurés (avant et après

le recuit) des échantillons CIS-9 et CIS-17.

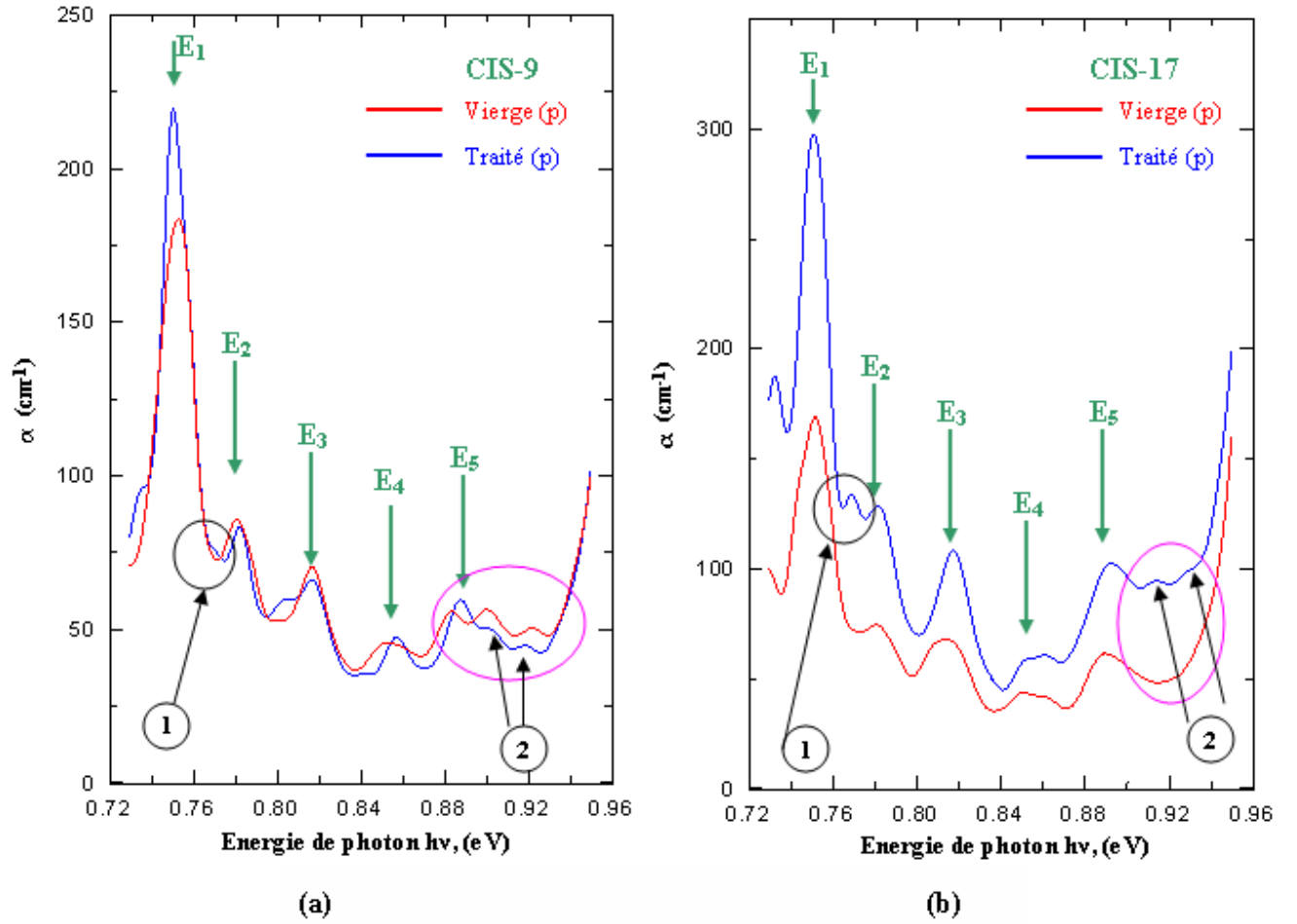


FIG. 4.19 – Dépendances spectrales du coefficient d'absorption (avant et après le recuit) dans la région de transparence des échantillons CIS-9 et CIS-17.

Des courbes de la figure (4.19), on voit que les principaux pic des défauts intrinsèques déjà observés dans les spectres des échantillons à l'état vierges sont toujours présents, mais seulement on remarque des changements dans la concentration de ces pics, une légère augmentation qui est due principalement au pic E_1 qui lui-même a entraîné les autres pics. Ce changement observé dans le niveau de E_1 est en accord avec celui observé dans les échantillons de type n après qu'ils soient soumis au recuit dans un environnement riche en sélénium en présence de la poudre CIS. On note la détection d'un nouveau pic entre E_1 et E_2 , E'_1 (encadré dans la figure et indiqué par 1, $0.76 \leq h\nu \leq 0.78\text{eV}$), qui est beaucoup plus clair dans le spectre de l'échantillon CIS-17. Dans cet échantillon, on note aussi deux nouveaux pics

qui se sont créés (encerclés et indiqués par 2, dans la région $0.9 \leq h\nu \leq 0.94eV$) suite au recuit, mais ces deux défauts existaient auparavant dans l'échantillon CIS-9 que ce soit avant ou après le recuit. On doit aussi mentionner l'apparition du pic juste au début des spectres suite au recuit confirmant le résultat déjà obtenu dans les échantillons CIS-1 et CIS-4.

Nos échantillons possèdent des écarts à la molécularité et à la stoechiométrie de valence caractérisés par $\Delta x < 0$ et $\Delta y > 0$, et les paires des défauts possibles dominants qui peuvent être formées sont dues aux défauts suivants : In_{Cu} , V_{Cu} , In_i , et Se_{Cu} .

En utilisant le modèle de la bande covalente, les propriétés électriques de CIS ont été toujours reportées avec une conductivité de type n et p. Ceci est clair en utilisant la théorie du modèle de la bande covalente. Cependant, on doit noter que des régions de conductivité de type n ont été détectées dans les lingots purs de CIS. A partir de lesquels, on peut conclure que les concentrations de l'interstitiel de Cu : $N(Cu_i)$ et les lacunes de Se : $N(V_{Se})$ estimées ne sont pas trop différentes dans leurs comportements. Cette supposition est supportée par les données publiées récemment concernant l'influence de recuit dans l'atmosphère de cuivre sur les paramètres électriques des monocristaux CIS. La conclusion qu'on doit tirer de ces expériences est que la concentration totale des trous n'a pas changé essentiellement durant la procédure de recuit. Mais, une augmentation dans le degré de compensation et par conséquent dans la concentration totale des donneurs et des accepteurs ne change pas et par conséquent un changement est accompagné dans le type de conductivité des échantillons. Si on suppose que les interstitiels de Cu et les lacunes de Se sont les défauts intrinsèques prédominants formés durant la procédure d'adoucissement. La quantité de production de ces deux défauts sera donc proche. Mais, l'inéquation suivante $N(V_{Se}) \geq N(Cu_i)$ reste toujours valide. Donc il est clair que des études électriques et optiques sont nécessaires pour bien comprendre les défauts chimiques du matériau $CuInSe_2$ [7, 29].

Le tableau (4.5) résume les résultats obtenus sur les défauts détectés suite au processus de recuit dans un environnement riche en sélénium en présence de la poudre du composé $CuInSe_2$.

TAB. 4.5 – Résumé sur le gap et les énergies d’activation des défauts obtenus de nos échantillons avant et après le recuit.

	CIS-9		CIS-17		CIS-1		CIS-4	
	Vierge (p)	Traité (p)	Vierge (p)	Traité (p)	Vierge (n)	Traité (p)	Vierge (n)	Traité (p)
$E_g(eV)$	0.996	1.009	1.004	1.019	1.007		1.007	
$E_1(meV)$	246	244*	254	244*	257	250*	246*	246*
$E'_1(meV)$	-	233**	-	232**	-	-	-	-
$E_2(meV)$	216	216	209	209	227	227	226	226
$E_3(meV)$	179	179	184	184	190	190	187	187
$E_4(meV)$	146	141	145	145	150	150	149	149
$E_5(meV)$	119	111	112	112*	116	122	136	127
$E'_5(meV)$	-	-	-	72**	-	-	-	-

* Défaut affecté en sa concentration. ** Nouveau défaut détecté.

4.5.3 Mesures photoacoustiques après le recuit sous minimum sélénium

Pour l’accomplissement de cette tâche de nouveaux échantillons de bonne qualité cristalline ont été choisis (deux de chaque type de conductivité électrique). Ces échantillons ont été préparés de la même procédure qu’auparavant (polissages gras et fin, et traitement chimique à l’aide de la solution du bromure dans du méthanol). La détermination de la composition a révélé le même ordre de grandeur que celle des échantillons qui ont été utilisés dans le recuit sous maximum pression de sélénium. Le recuit sous minimum pression de sélénium a été réalisé en présence de la poudre de $CuInSe_2$ et ceci en chauffant à la température de $600^\circ C$ pour une durée de 24 heures les échantillons individuellement (deux de chaque type de conductivité électrique) dans une ampoule de quartz restée évacuée sous vide à une pressions

de gaz de 10^{-6} Pa toute au long du processus de recuit. Après le recuit, les échantillons ont été laissés refroidir lentement envers la température ambiante en les faisant sortir du four. Après quoi, les échantillons ont été repolis et traités chimiquement. Des mesures sur leurs compositions n'ont révélé qu'un faible changement vis-à-vis la composition du contenu du sélénium. Un changement de conductivité électrique des échantillons au départ de type p envers n a été remarqué.

A la figure (4.20) on montre les distributions spectrales de l'amplitude normalisée du signal PA mesurées à la température ambiante des échantillons avant qu'ils soient soumis à tout traitement thermique, c'est-à-dire à l'état vierge. Ces spectres ont été mesurés à la fréquence de modulation de 112 Hz. On indique sur ces graphes la position énergétique de la hauteur de gap E_g et ceci en accordance avec la littérature.

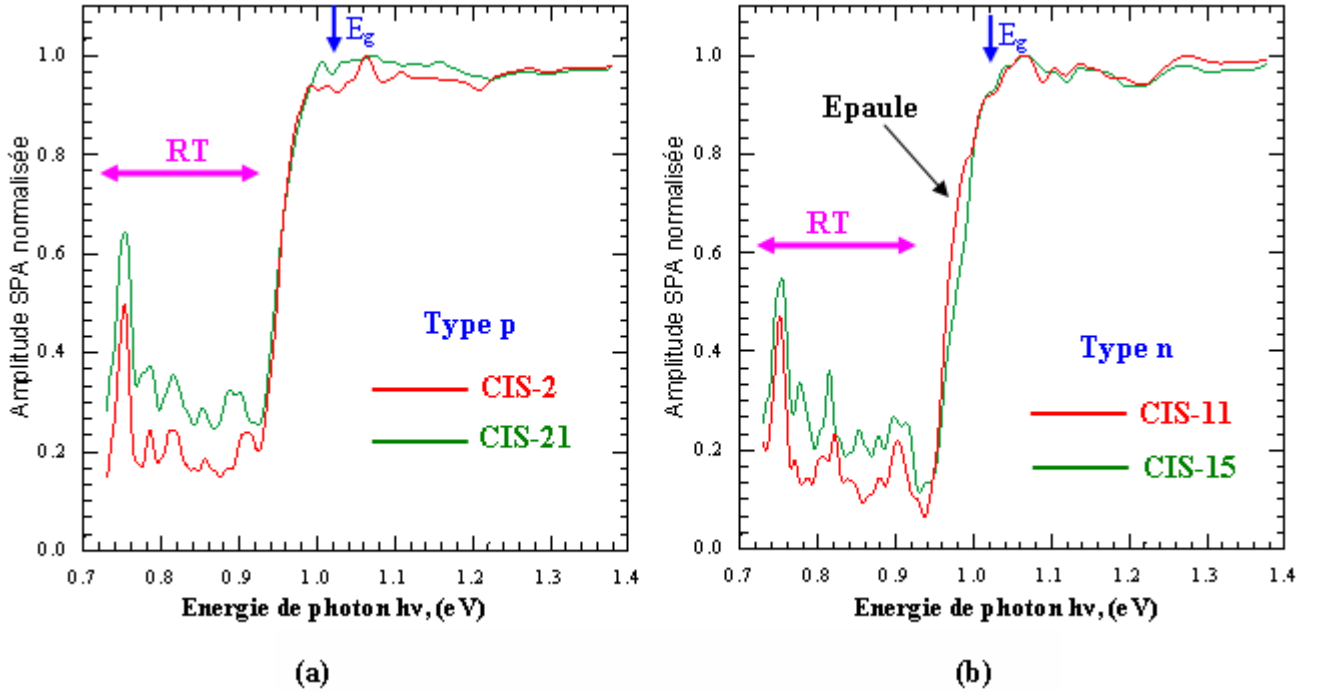


FIG. 4.20 – Mesures SPA obtenues des échantillons avant le processus de recuit.

A première vue, on remarque que la limite maximale du bord fondamental dans le cas des échantillons de type p (CIS-2 et CIS-21) est décalée par rapport à celle prévue selon la littérature ($E_g = 1.02\text{eV}$), tandis que dans le cas des échantillons de type n (CIS-11 et

CIS-15) elle est presque la même. Le bord fondamental des échantillons de type p (a) est le même, alors que dans le cas des échantillons de type n (b) on remarque l'existence d'une épaule. Cette épaule n'est due qu'à un défaut superficiel qui n'existe que dans l'échantillon CIS-11. La position énergétique de cette épaule est mieux résolue si l'on soustrait le spectre de l'échantillon CIS-11 de celui de l'échantillon CIS-15.

La figure (4.21) montre le résultat. Le centre du pic est trouvé autour de $h\nu = 0.98\text{eV}$. Pour une largeur de gap $E_g = 1.01\text{eV}$ (c'est la hauteur de gap trouvée à partir de mesures des monocristaux), cela donne une énergie d'activation de 30 meV pour ce défaut superficiel (D_2). Il est difficile de préconiser qu'il s'agit là d'un défaut donneur ou un défaut accepteur, laisse encore de l'affecter à un certain type de défaut intrinsèque qui puisse subsister dans un tel composé.

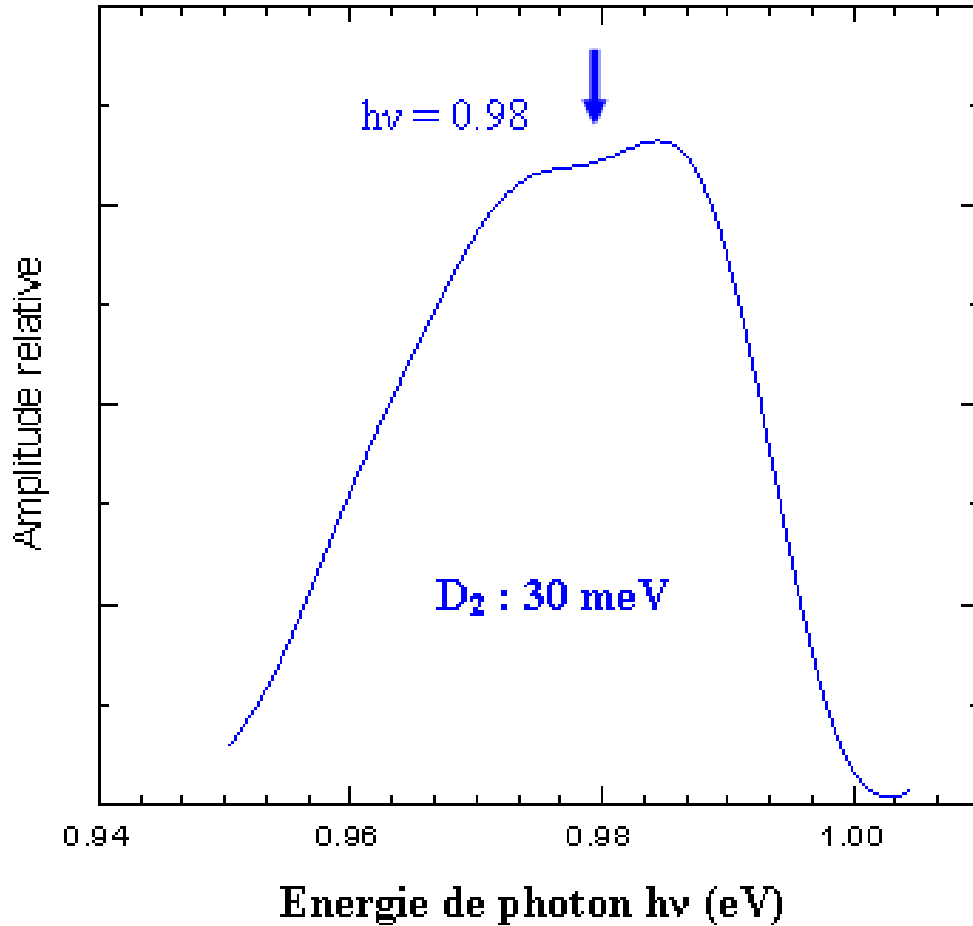


FIG. 4.21 – Position énergétique du l'épaule.

La structure des défauts observés dans la région de transparence, indiquée sur les graphes par RT, des quatre échantillons est différente (forme et intensité des pics) de celle déjà vue des autres échantillons qui étaient utilisés auparavant. Dans la figure (4.22), on montre à titre d'exemple les spectres photoacoustiques mesurés des deux types d'échantillons vierges (et ceci pour n et p). On rappelle que ces échantillons ont été sélectionnés de différents lingots. Malgré la différence remarquée, il reste que les principaux pics observés dans la région de transparence (RT) sont toujours présents. Cependant, le minimum du signal PA normalisé est plus faible (inférieur à 0.2) dans les échantillons que l'on a utilisé dans le processus de recuit sous un minimum de sélénium. Le phénomène du minimum du signal PA n'est pas encore compris pour quelles raisons il change d'un lot d'échantillons à un autre quoique tous ces échantillons soient préparés de la même manière (le polissage et le traitement chimique). Des investigations théoriques sur les effets des multiples réflexions aux interfaces des échantillons sont en cours, et ne font pas objet dans ce mémoire, mais selon l'analyse faite par Neumann [35] on est à la limite pour utiliser le modèle RG dans l'interprétation des données PA (la détermination du coefficient d'absorption).

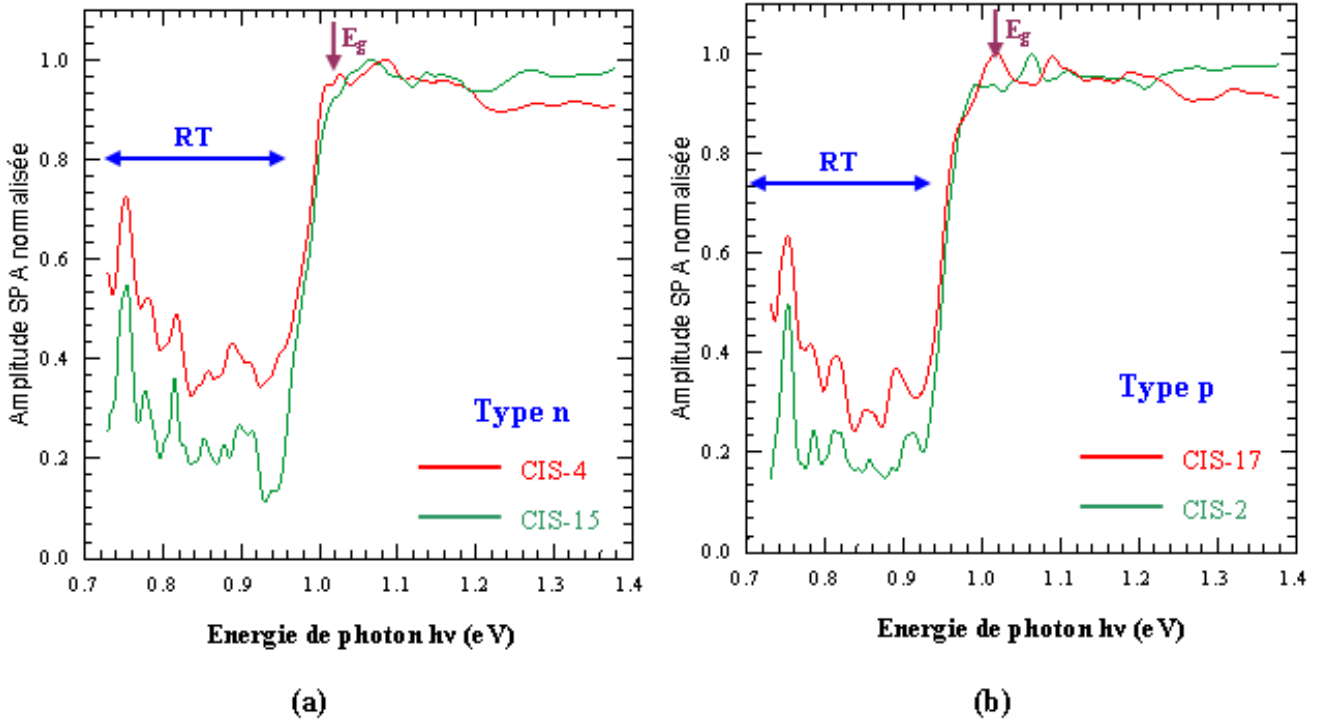


FIG. 4.22 – : Comparaison entre les spectres photoacoustiques mesurés d'échantillons vierges.

La figure (4.23) montre les courbes de la dépendance spectrale de $(\alpha h\nu)^2$ obtenues des échantillons CIS-21 et CIS-15. L'extrapolation de ces courbes à 0 donne $E_g = 0.999\text{eV}$ pour CIS-21, $E_g = 1.003\text{eV}$ pour CIS-15 et $E_g = 0.993\text{eV}$ pour CIS-2 et CIS-11. Ce résultat est conforme à la prédiction théorique concernant la valeur de la hauteur de gap de ce composé ternaire.

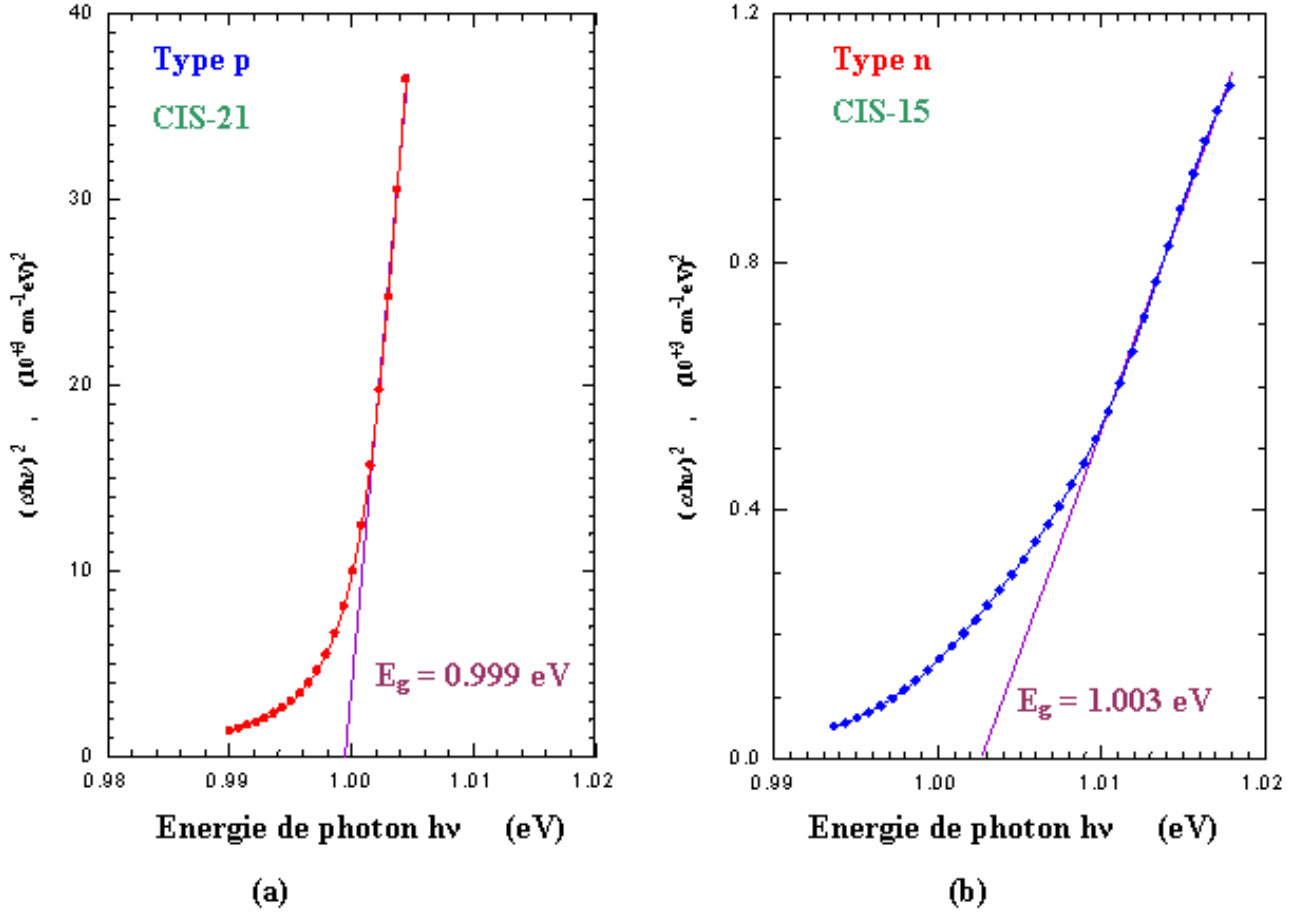


FIG. 4.23 – : Les dépendances spectrales $(\alpha h\nu)^2$ des échantillons vierges CIS-21 et CIS-15, déterminées à partir des mesures SPA.

Le tableau (4.6) résume le type de conductivité électrique des échantillons utilisés dans cette étude avant et après le recuit dans un environnement de pression minimale de sélénium. On doit aussi mentionner qu'après le recuit, on n'a pas remarqué de signifiants changements dans la composition élémentaire des échantillons.

TAB. 4.6 – Type de conductivité électrique des échantillons utilisés avant et après le recuit

Type de recuit	Recuit sous minimum Se			
Echantillons	CIS-2	CIS-21	CIS-11	CIS-15
avant le recuit	p	p	n	n
après le recuit	*	n	n	n

* Indécis, haute résistivité

Après les analyses PA, les échantillons (p-type : CIS-2 et CIS-21, n-type : CIS-11 et CIS-15) ont été soumis au recuit en un environnement pauvre en sélénium en présence de la poudre $CuInSe_2$. Avant toute mesure, les échantillons ont été repolis de la même manière qu'auparavant avec en dernier le traitement chimique en utilisant la solution de bromure dans le méthanol. Ceci était suivi par la vérification du type de la conductivité électrique des échantillons après le recuit. D'habitude, les échantillons de $CuInSe_2$ traités sous minimum pression de sélénium viennent de type n. La résistivité des échantillons a diminué à part celle de CIS-2 (au départ p-type) qui a augmenté et qui donne un résultat indécis dans sa lecture de conductivité électrique sur le galvanomètre. Mis à part cet échantillon, ceci confirme ce qui a été reporté dans la littérature [55].

La figure (4.24) montre les distributions spectrales de l'amplitude normalisée du signal PA mesurées à la température ambiante des échantillons CIS-2 et CIS-21 avant et après le recuit dans un environnement de minimum pression de sélénium. Ces échantillons étaient au départ de conductivité électrique p.

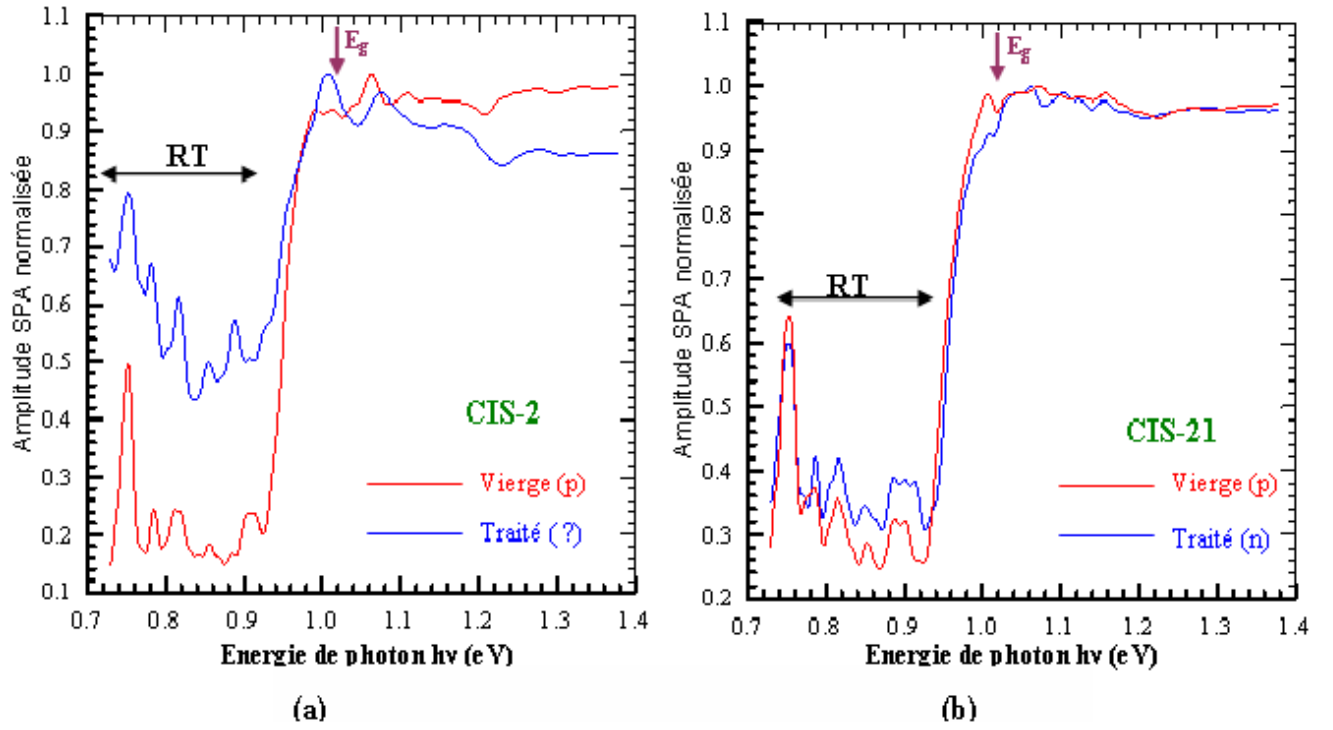


FIG. 4.24 – Mesures SPA effectuées à la température ambiante avant et après le recuit des échantillons CIS-2 et CIS-21.

D'habitude et en général, les échantillons de CuInSe_2 ayant subi un traitement de recuit sous vide viennent toujours de type n. L'échantillon CIS-2 est parmi les exceptions, il est devenu très résistif, donc très hautement compensé. Du spectre mesuré de l'échantillon CIS-2 après que celui-ci ait subi le recuit, on remarque que le minimum du signal PA a augmenté d'une manière significative par rapport au spectre du même échantillon mesuré avant le recuit. Cette différence n'est pas assez importante, par contre, dans le cas de l'échantillon CIS-21.

Des changements spectraux sont observés dans les trois régions des échantillons suite au processus de recuit (région de transparence RT, région du bord fondamental, et la région de saturation).

La figure (4.25) montre les distributions spectrales de l'amplitude normalisée du signal PA mesurées à la température ambiante des échantillons CIS-11 et CIS-15 avant et après le recuit dans un environnement de minimum pression de sélénium. Ces échantillons étaient au départ de conductivité électrique n.

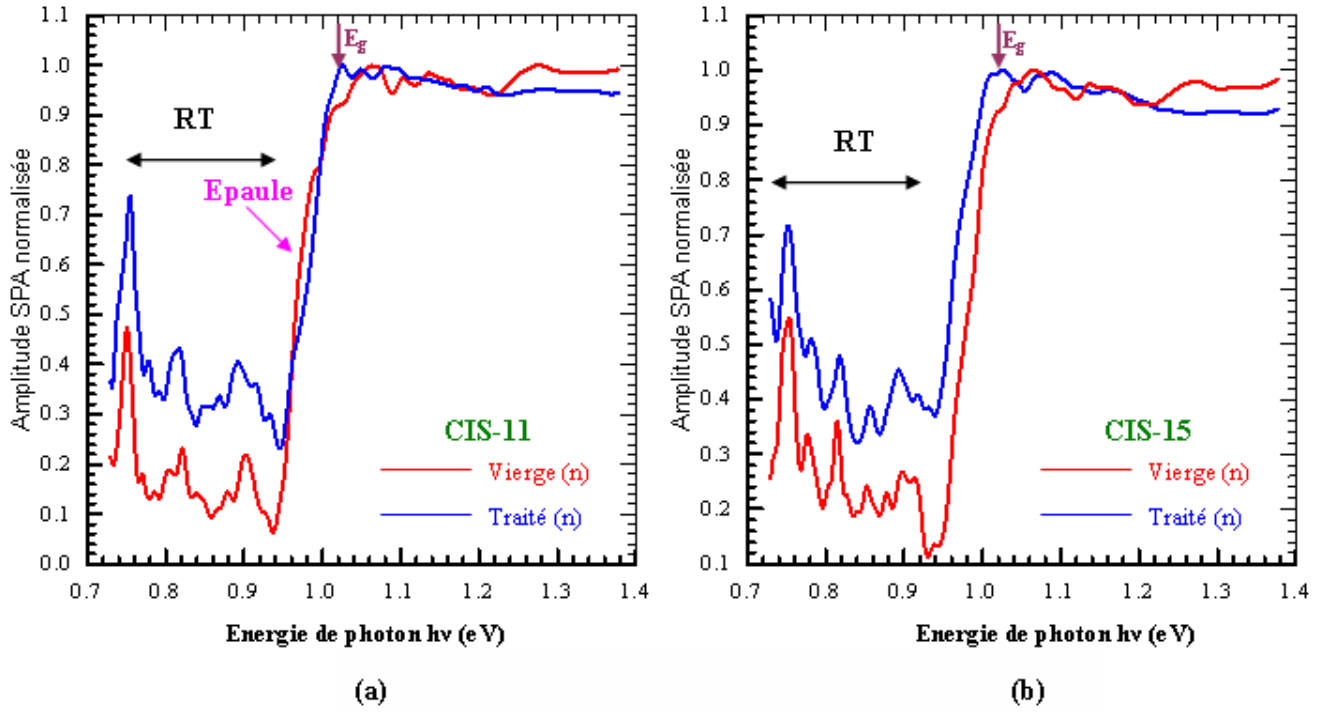


FIG. 4.25 – Mesures SPA effectuées à la température ambiante avant et après le recuit des échantillons CIS-11 et CIS-15.

On remarque en particulier sur les spectres de l'échantillon CIS-11 l'existence de l'épaule (beaucoup plus un dégonflement sur le bord fondamental). Ceci indique la présence d'un défaut qui a été affecté suite au processus de recuit. Sa position énergétique peut être déduite à partir de la figure (4.26).

Ce défaut que l'on a appelé D_3 ayant une énergie d'activation d'autour 40 meV pourrait être le même que A_2 , c'est-à-dire qu'il est difficile de l'affecter soit à un état donneur, soit à un état accepteur, laisse encore de dire qu'il est dû au manque de sélénium, un phénomène très connu dans le composé CuInSe_2 . Ici le calcul de l'énergie d'activation du défaut s'est fait à base d'une hauteur de gap de 1.01 eV. Il est à remarquer que cet effet n'a pas été observé dans le cas de l'échantillon CIS-21 qui était de même nature au départ et a reçu le même genre de traitement.

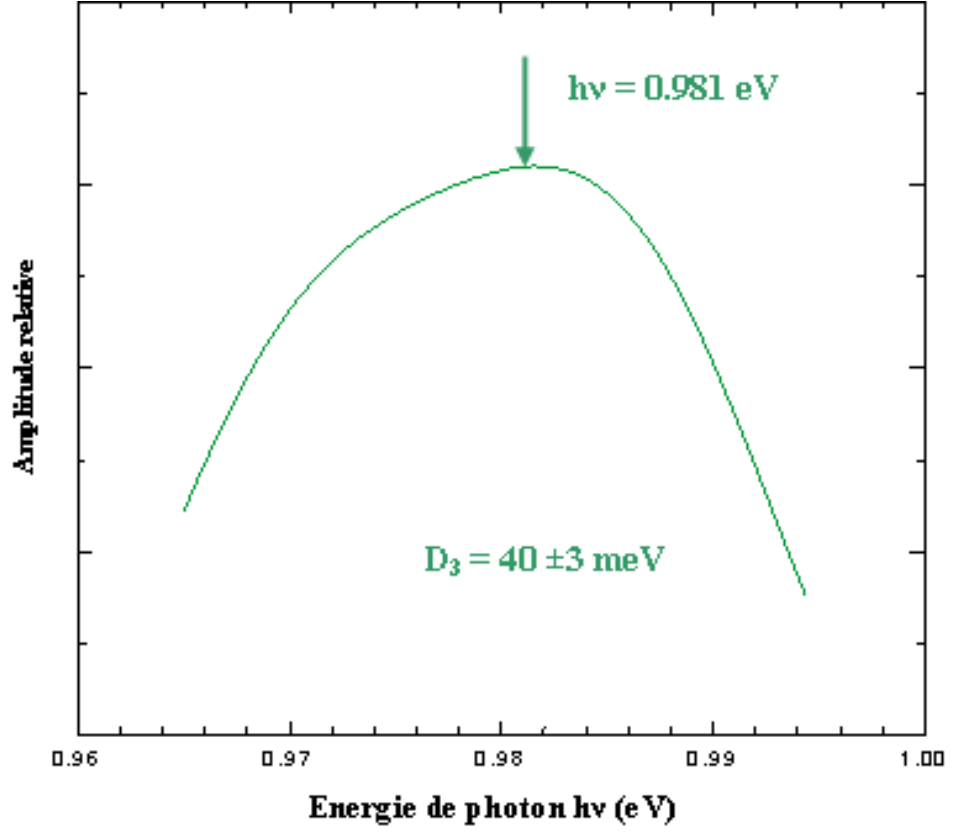


FIG. 4.26 – Position énergétique du l'épaule observée dans l'échantillon CIS-11.

Les dépendances spectrales du coefficient d'absorption jusqu'à la limite du bord fondamental des échantillons ont été déterminées en utilisant l'équation (3.16).

La figure (4.27) montre les distributions spectrales du coefficient d'absorption des échantillons CIS-2 et CIS-21 (au départ ils étaient de conductivité électrique p).

On observe deux effets très prononcés dans les spectres des deux échantillons suite au processus de recuit, ils sont entourés d'ellipses et indiqués par 1 et 2. Le premier changement s'est passé au début des courbes à l'énergie de photon $h\nu = 0.94 \text{ eV}$ sous forme de changement de pente et le deuxième sous la forme d'un amortissement du pic à l'énergie de photon $h\nu = 1.005 \text{ eV}$ juste au-dessous le maximum du bord fondamental. Ceci est l'inverse de ce qui a été obtenu comme résultats dans le processus de recuit des échantillons dans un environnement riche en sélénium.

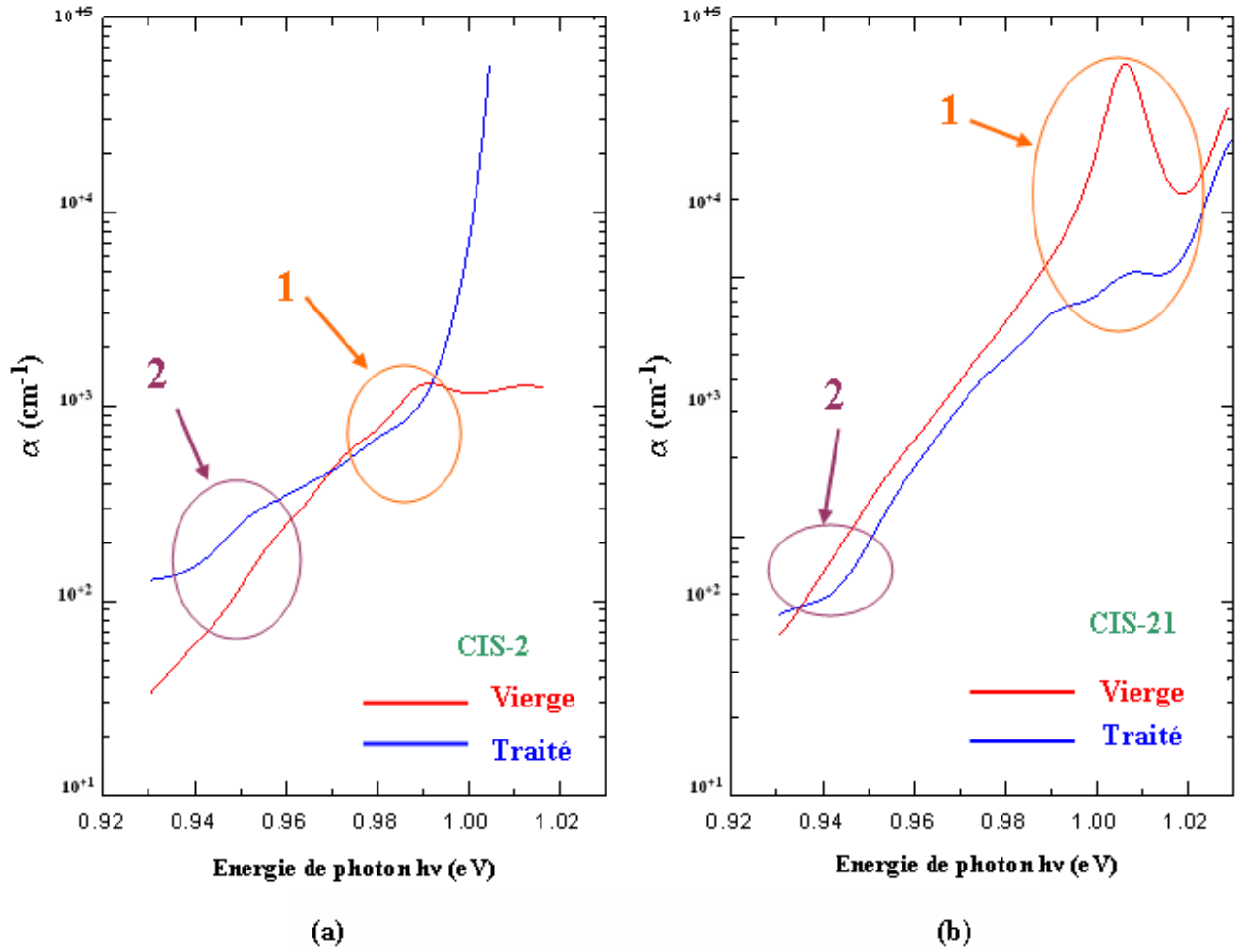


FIG. 4.27 – Dépendances spectrales du coefficient d'absorption au voisinage du bord fondamental des échantillons CIS-2 et CIS-21.

La figure (4.28) montre les distributions spectrales du coefficient d'absorption dans la région du bord fondamental des échantillons CIS-11 et CIS-15 (au départ ils étaient de conductivité électrique p) déterminées à partir des mesures photoacoustiques.

Dans le cas des échantillons CIS-11 et CIS-15 qui étaient au départ de conductivité électrique de type n et après les avoir traité dans environnement de sous vide en présence de la poudre du composé CuInSe_2 , on ne s'attendait pas à beaucoup de variations vis-à-vis la population des défauts mais plutôt à leur réaménagement pour atteindre un certain équilibre cristallin, puisque aucun changement de conductivité électrique n'est attendu. Donc, les échantillons ont gardé leur conductivité électrique. Cependant, les spectres du coefficient d'absorption déterminés à partir des mesures photoacoustiques de ces échantillons après le

recuit sont plus aigus que ceux des échantillons à l'état vierge. Ces spectres montrent trois régions distinctes :

1. La région A : où $0.94\text{eV} \leq h\nu \leq 0.96\text{eV}$, on remarque dans cette partie un changement de pente;
2. La région B : où $0.96\text{eV} \leq h\nu \leq 1.00\text{eV}$, on remarque un dégonflement de l'épaule dû sûrement à un processus de passivation d'un défaut ;
3. La région C : où $h\nu \leq 1\text{eV}$, on remarque comme si une tendance de disparition d'une épaule et un changement de pente des courbes avec une montée plus aigue dans les valeurs du coefficient d'absorption.

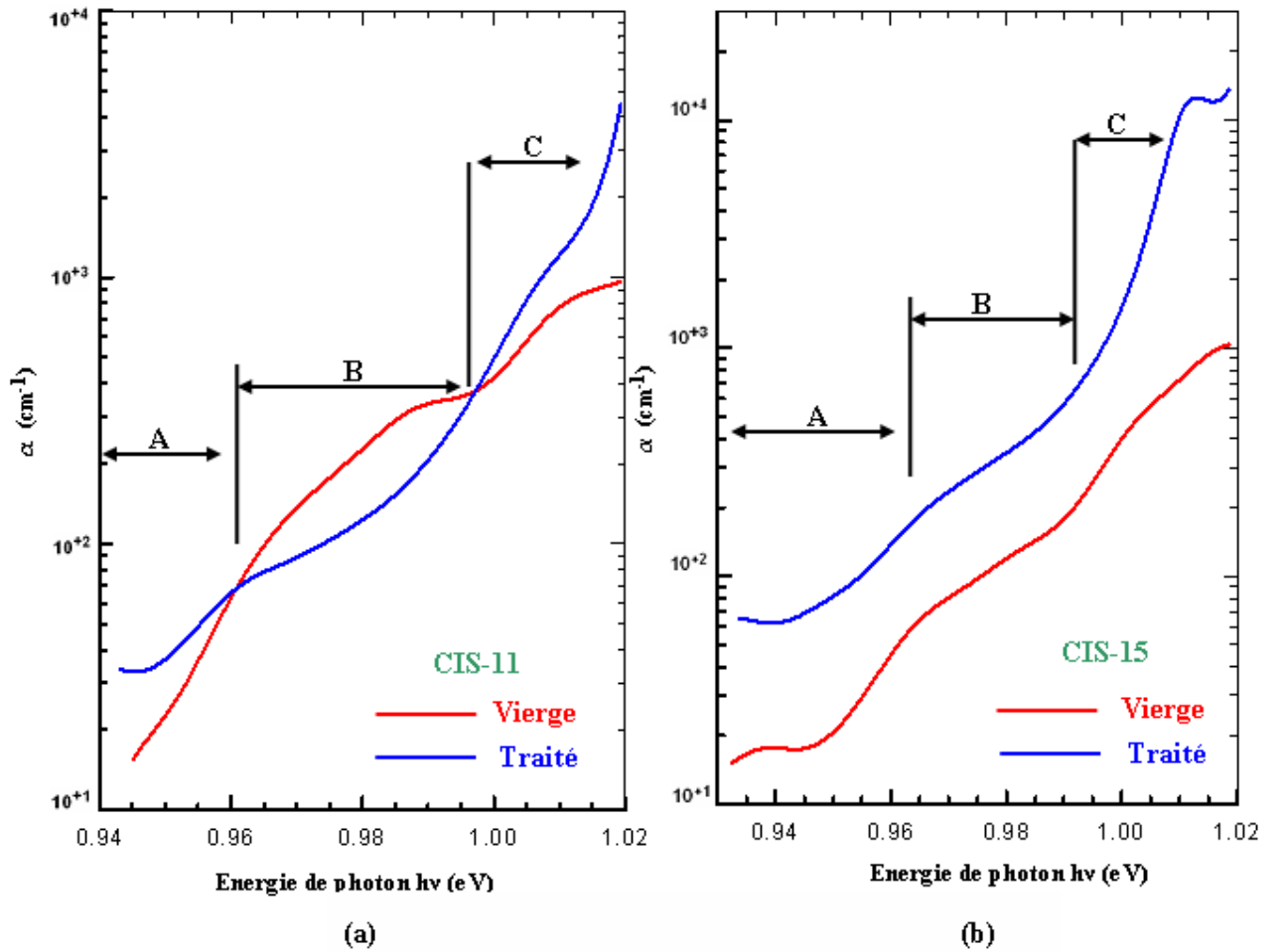


FIG. 4.28 – Dépendances spectrales du coefficient d'absorption au voisinage du bord fondamental des échantillons CIS-11 et CIS-15.

On ne peut attribuer tous ces changements au sélénium en supposant que la présence de la poudre permet de neutraliser les activités de cuivre et d'indium. C'est sûrement en entamant le processus de recuit pendant 24 heures était tout long ce qui a provoqué tellement de changements dans la structure des défauts intrinsèques de ce composé.

En ce qui concerne la région de transparence, la figure (4.29) montre la dépendance spectrale du coefficient d'absorption déterminée à partir des spectres photoacoustiques mesurés (avant et après le recuit) des échantillons CIS-2, CIS-21, CIS-11 et CIS-15.

En plus des cinq pics omniprésents dans les spectres mesurés dans le composé $CuInSe_2$, un sixième pic, E_6 , est observé de plus juste à la limite du bord fondamental dans les spectres d'absorption de ces échantillons. Dans le cas des échantillons qui étaient au départ (avant le recuit) de conductivité électrique p, CIS-2 et CIS-21 (la figure 4.29(a et b)), et ont après le recuit une conductivité de type n, on remarque une nette réduction dans l'amplitude du pic E_1 , à l'inverse de ce qui a été observé dans le cas du recuit dans un environnement riche en sélénium. Par conséquent, ce défaut inconnu jusqu'à maintenant vis-à-vis son origine est sûrement dû au sélénium. Ce même pic est vu constant dans les deux autres échantillons, CIS-11 et CIS-15 (la figure 4.29 (c et d)), qui étaient au départ de conductivité électrique n et ont resté après le recuit de type n. Beaucoup de pics ont dans cette région du spectre ont subi des variations, que ce soit dans la forme ou bien dans la concentration.

Le tableau (4.7) résume les résultats obtenus suite au recuit dans un environnement de minimum pression de sélénium.

On note finalement que pour les échantillons utilisés dans cette partie du processus de recuit sous minimum pression de sélénium, les changements subis ont été observés dans la région du bord fondamental des spectres.

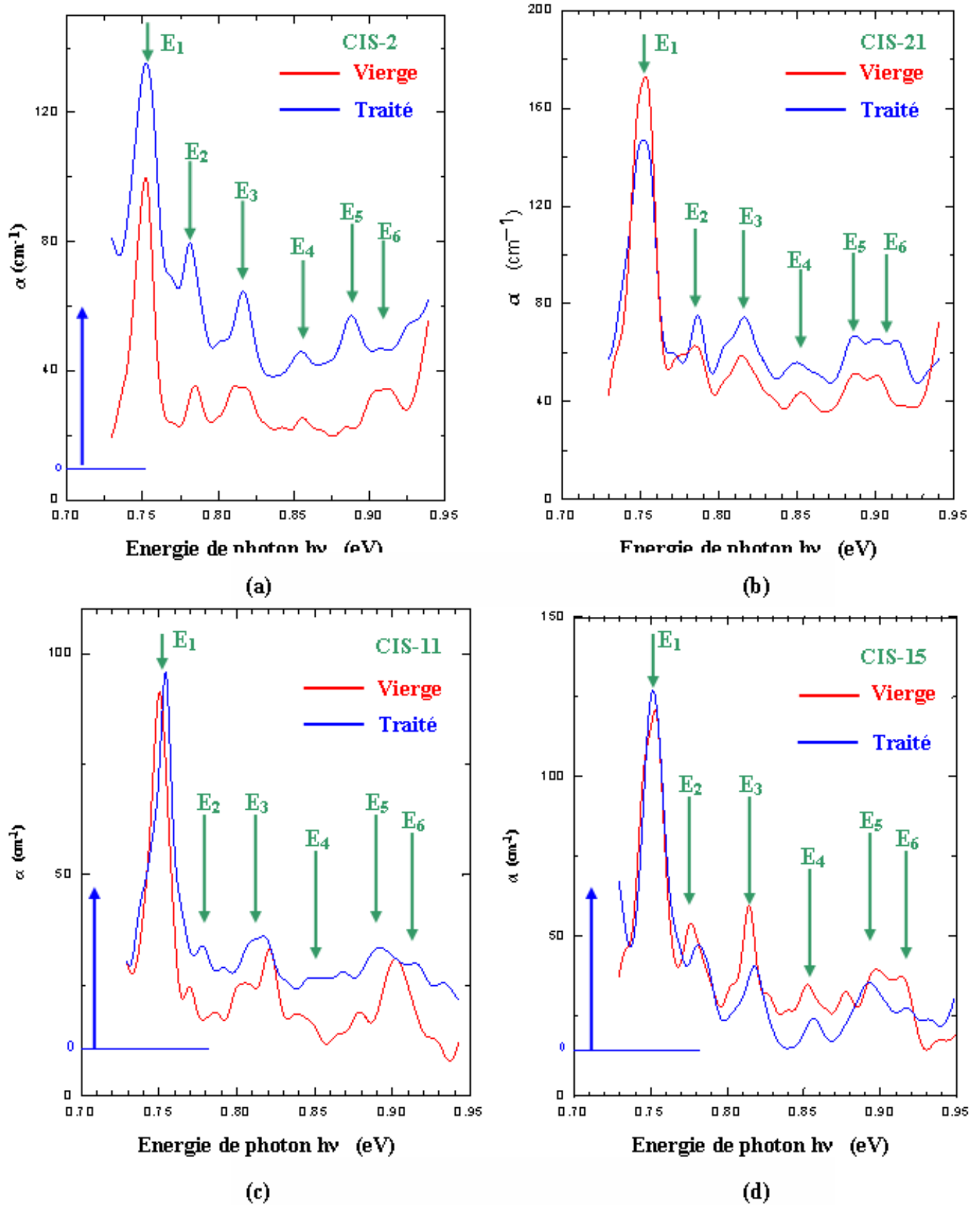


FIG. 4.29 – Dépendances du coefficient d'absorption dans la région de transparence.

TAB. 4.7 – Résumé sur le gap et les énergies d’activation des défauts .

	CIS-9		CIS-17		CIS-1		CIS-4	
	Vierge (p)	Traité (p)	Vierge (p)	Traité (p)	Vierge (n)	Traité (p)	Vierge (n)	Traité (p)
$E_g(eV)$	0.993		0.999		0.993		1.0027	
$E_1(meV)$	243	243*	249	249*	243	238	253	253
$E_2(meV)$	206	206	212	212	213	213	223	223
$E_3(meV)$	186	187	187	187	176	176	185	185
$E_4(meV)$	140	140	147	147	139	139	148	148
$E_5(meV)$	106	105	112	112	108	108	118	118
$E_6(meV)$	-	63	76	79	-	-	77	80

* Défaut affecté en sa concentration

4.6 Conclusion

La connaissance de l’origine des défauts et leurs influences sur le composé $CuInSe_2$, en particulier sur le rendement des cellules solaires, est un enjeu majeur de plusieurs chercheurs. Cependant la spectroscopie photoacoustique est une technique très prometteuse pour étudier les transitions optiques dans ces composés, et par conséquent elle peut être utilisée dans la détection des différents niveaux de défauts intrinsèques.

La spectroscopie photoacoustique a été utilisée avec succès pour étudier les défauts chimiques dans $CuInSe_2$. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux publiés malgré que les mesures étaient faites à la température ambiante. Cependant, l’identification des défauts intrinsèques détectés dans ce composé reste incomplète vu que le processus de recuit a été élaboré seulement sous de certaines conditions.

Conclusion et perspectives

L'OBJECTIF de ce mémoire est d'étudier l'impact des changements dans le contenu du sélénium du monocristal $CuInSe_2$ sur ses propriétés optiques dans la région proche à l'infrarouge du spectre. Deux types de recuit ont été utilisés pour varier le contenu de sélénium dans la composition du monocristal $CuInSe_2$:

1. Un recuit sous maximum pression de sélénium qui était réalisée en chauffant à la température de 520°C pour une durée de temps de 6 heures où les échantillons monocristallins de $CuInSe_2$ étaient insérés dans des tubes en quartz évacués sous vide à une pression de gaz de 10^{-6} Pa.
2. Le deuxième type de recuit était réalisé sous minimum pression de sélénium en chauffant à la température de 600°C pour une durée de 24 heures des échantillons de $CuInSe_2$ dans une ampoule de quartz qui est restée connectée à un système de sous vide à une pressions de gaz de 10^{-6} Pa tout au long de la durée de recuit.

Dans les deux cas, le recuit était réalisé en présence d'une bonne poudre de $CuInSe_2$ et ceci pour neutraliser les réactions qui pouvaient se passer des atomes de cuivre et d'indium. Pour étudier l'effet de recuit sur les propriétés optiques de ce composé, CIS, on a utilisé un spectromètre de photoacoustique travaillant dans la région proche à l'infrarouge ($\lambda = 900 - 1700$ nm , $h\nu = 0.7 - 1.4$ eV) de résolution très haute du type microphone-gaz. Ce spectromètre a été utilisé à la température ambiante à la fréquence de modulation $f = 112$ Hz. Le but était d'étudier les états non radiatifs de défauts dans le composé $CuInSe_2$ suite

à la variation du contenu de sélénium après le recuit. Le coefficient d'absorption a été dérivé des spectres photoacoustiques en utilisant le modèle théorique de Rosencwaig et Gersho.

Beaucoup de changement dans la structure des défauts ont été observés dont certains sont nouveaux, et dont d'autres sont des variations de concentration. La région la plus affectée c'est celle du bord fondamental en accord avec les publications dans la littérature sur ce thème de recherche. Cependant, il est difficile d'attribuer tous ces changements au contenu du sélénium, et on a besoin d'entamer d'autres variations dans les conditions de recuit pour s'en assurer.

Dans la région de transparence de ce composé, on note particulièrement le changement de concentration du pic $E_1(250meV)$ suite à la variation du contenu de sélénium, attribué dans la littérature à un état accepteur, que l'on croit qu'il est dû à Se. D'après la théorie de la formation de défaut dans ce ternaire, l'énergie d'activation nécessaire pour que l'état Se_i se forme (22.4 eV) est très élevée qu'il est impossible d'avoir ce défaut. Par conséquent, il reste deux états possibles qui pourraient être à l'origine de ce défaut sont V_{Se} et Se_{Cu} . Vu que la concentration de E_1 a augmenté avec le contenu du sélénium, et qu'il est vu diminuer avec le contenu de sélénium, donc il fort possible qu'il soit dû à Se_{Cu} . Cela n'est qu'une hypothèse avancée et il reste encore la possibilité que ce défaut soit dû à une paire de défauts étant donné que Δy est positif.

En perspectives, il existe beaucoup de travaux qui pourraient être entamés pour appréhender le problème de la formation des défauts dans le composé $CuInSe_2$, parmi ces travaux on cite :

- La variation des conditions de recuit thermiques.
- La complémentation des mesures photoacoustiques avec d'autres mesures en utilisant d'autres techniques.
- L'étude de l'effet de diffusion dans le cristal en utilisant la propriété importante de la technique de photoacoustique dans l'analyse du profile en faisant varier la fréquence de modulation.
- L'implantation ionique de l'élément Se dans le composé à des températures basses.

Finalement, on tient à souligner que les résultats issus des différentes études dans différentes parties de ce mémoire ont été obtenus à l'aide de plusieurs programmes que l'on a développé en utilisant le logiciel fortran power station.

Bibliographie

[1] A. Saidane, "Physique des semiconducteurs, introduction à la structure cristalline et énergétique des semiconducteurs", Tomes 1 et 2, Office des Publications Universitaires, Alger, 1990.

[2] H.J. Von Bardeleben, "Selenium self-diffusion study in the 1-3-6 semiconductor : $CuInSe_2$ ", J. Appl. Phys 56, Vol.2, pp. 321-326, 1984.

[3] C. Rincon et J. Gonzalez, "Temperature dependence of the band gap in $CuInSe_2$ ", Solar Cells, Vol. 16, pp. 357-362, 1986.

[4] C. Rincon et C. Bellabarba, "Optical properties of copper indium diselenide near the fundamental absorption edge", Phys. Rev. B, Vol. 33, pp7160-7163, 1986.

[5] R.D. Tomlinson, "Growth and properties of single crystals of $CuInSe_2$ ", Proc. 4th Photovolt. Sci. Eng. Conf., Sydney (Australie), pp. 467-474, 1989.

[6] F. Abou-Elfotouh, S. Alkuhaimi, R. Moustafa, D.J. Dunlavy et L.L. Kazmerski, "Photoluminescence of $CuInSe_2$ and its intrinsic defect states", Proc. 19th IEEE Photovolt. Specialists Conf., IEEE, New York, pp. 770-774, 1987.

[7] H. Neumann, "Influence of intrinsic defects on the electrical properties of $A^I B^{III} C_2^{VI}$ compounds", Cryst. Res. Technol., Vol. 18, pp. 483-490, 1983.

- [8] M.A. Slifkin, A. Al-Rahmani, M. Imanieh, R.D. Tomlinson et H. Neumann, "Photoconductivity Spectra of n -type $CuInSe_2$ Single Crystals", Cryst. Res. Technol., Vol. 26, pp. 109-119, 1991.
- [9] G.A. Medvedkin, Yu.V. Rud et M.A. Tairov, "Optical band edge absorption in $CuInSe_2$ " Phys. Stat. Sol. (b), Vol. 144, pp. 809-816, 1987.
- [10] R.D. Tomlinson, "Fabrication of $CuInSe_2$ single crystals using melt-growth techniques", Solar Cells, Vol. 16, pp.17-26, 1986.
- [11] H.J. von Bardeleben, "The chemistry of structural defects in $CuInSe_2$ ", Solar Cells, Vol. 16, pp. 381-390, 1985.
- [12] C. Rincon et S.M. Wasim, "Defect chemistry of $A^I B^{III} C_2^{VI}$ chalcopyrite semiconducting compounds", Ternary and Multinary Compounds Conf., S.K. Deb et A. Zunger (Eds.), Mater. Res. Society, Pittsburgh (EU), pp. 443-453, 1987.
- [13] J.A. Groenink et P.H. Janse, "A generalized approach of the defect chemistry of ternary compounds", Z. Phys. Chem., Vol. 110, pp.17-28, 1978.
- [14] J.A van Vechten, "Simple theory of defects in ternary and multinary semiconductors", Ternary and Multinary Compounds Conf., S.K. Deb et A. Zunger (Eds.), Mater. Res. Society, Pittsburgh (EU), pp. 423- 431, 1987.
- [15] G. Massé, "Concerning lattice defects and defect levels in $CuInSe_2$ and the I-III-VI₂ compounds", J. Appl. Phys., Vol. 68, pp. 2206-2210, 1990.
- [16] C. Rincon, C. Bellabarba, J. Gonzalez et G. Sanchez Perez "Optical properties and characterization of $CuInSe_2$ ", Solar Cells, Vol. 16, pp. 335-349, 1985.

- [17] C. Rincon, J. Gonzalez et G. Sanchez Perez, "Luminescence and impurity states in $CuInSe_2$ ", J. Appl. Phys., Vol. 54, 1983.
- [18] S.B. Zhang, Su-Huai Wei, A. Zunger et H. Katayama-Yoshida, "Defect physics of the $CuInSe_2$ chalcopyrite semiconductor", Phys. Rev. B, Vol. 57, pp. 9642- 9656, 1998.
- [19] J.I. Pancove, "Optical processes in semiconductors", Dover, New York, 1971.
- [20] C. Kittel, " Physique de l'état solide", 5^{ime} édition, Dunod, 1980.
- [21] R.H. Bube, " Photoelectronic properties of semiconductors", Cambridge University Press (GB), 1992.
- [22] A. Zegadi, "Photoacoustic study of $CuInSe_2$ single crystals", Thèse de Ph.D., Université de Salford (GB), 1993.
- [23] A. Rosencwaig et A. Gersho, "Theory of the photoacoustic effect with solids", J. Appl. Phys., Vol. 47, pp. 64-69, 1976.
- [24] P.M. Nikolic et D.M. Todorovic, "Photoacoustic and electroacoustic properties of semiconductors", Prog. Quant. Electron., Vol. 13, pp. 107-189, 1989.
- [25] L.C.M. Miranda, "Theory of the photoacoustic effect in semiconductors influence of carrier diffusion and recombination", Appl. Opt., Vol. 21, pp. 2923-2928, 1982.
- [26] A. Rosencwaig, "Photoacoustics and Photoacoustic spectroscopy", Wiley, New York, 1980.
- [27] A. Zegadi, M.A. Slifkin et R.D. Tomlinson, "A photoacoustic spectrometer for measuring sub-gap absorption spectra of semiconductors", Rev. Sci. Instrum., Vol. 65, pp. 2238-2243, 1994.

- [28] A. Zegadi, H. Neumann, M.A. Slifkin et R.D. Tomlinson, "Near-edge optical properties of $CuInSe_2$ Studied by photoacoustic spectroscopy", Cryst. Res. Technol., Vol. 28, pp. 83-88, 1993.
- [29] A. Zegadi, M.V. Yakushev, E. Ahmed, R.D. Pilkington, A.E. Hill et R.D. Tomlinson, "A photoacoustic study on the effect of Se content on defect levels in $CuInSe_2$ single crystals", Solar Energy Materials and Solar cells, Vol. 41, pp. 295-305, 1996.
- [30] M.V. Yakushev, A. Zegadi, H. Neumann, P.A. Jones, A.E. Hill, R.D. Pilkington, M.A. Slifkin et R.D. Tomlinson, "Effect of plasma hydrogenation on the defect properties of $CuInSe_2$ single crystals", Cryst. Res. Technol., Vol. 29, pp. 427-437, 1994.
- [31] M. A. Contreras et ses co-équipiers, Prog. Photovolt. : Res. Appl., vol. 7, p. 311, 1999.
- [32] M. A. Green, "Third generation photovoltaics : advanced solar energy conversion", Springer, Berlin (Allemagne), 2003.
- [33] A. Zegadi, D.M. Bagnall, A.E. Hill, M.A. Slifkin, H. Neumann et R.D. Tomlinson, "Defect levels in $CuInSe_2$ studied by photoacoustic spectroscopy", Proc. 12th Europ. Photovolt. Sol. Energy Conf., Amsterdam (Hollande), pp. 1576-1579, 1994.
- [34] A. Zegadi, M.A. Slifkin, M. Djamin, R.D. Tomlinson et H. Neumann, "Photoacoustic spectroscopy of defect states in $CuInSe_2$ single crystals", Solid State Communications, Vol. 83, pp. 587-591, 1992.
- [35] H. Neumann, "On measuring impurity absorption spectra of semiconductors by photoacoustic spectroscopy", Cryst. Res. Technol., Vol. 28, pp. 73-82, 1993.
- [36] C. Rincon and C. Sanchez Perez, "Influence of the carrier concentration on the optical absorption edge of $n - CuInSe_2$ ", Solid State Communications, Vol. 50, pp. 899-901, 1984.

- [37] R. Caballer and C. Guillen, "Optical and electrical properties of $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ thin films obtained by selenization of sequentially evaporated metallic layers", Thin Solid Films, Vol. 431-432, pp 200-204, 2003.
- [38] M. Quintero, C. Rincon, R. Tovar et J.C. Woolley, "Optical energy gap values and deformation potentials in four $Cu - III - VI_2$ chalcopyrite compounds", J. Phys. : Cond. Matter., Vol. 4, pp. 1281-1289, 1992.
- [39] A. Rockett, F. Abou-Elfotouh, D. Albin, M. Bode, J. Ermer, R. Klenk, T. Lom-masson, T.W.F. Russell, R.D. Tomlinson, J. Tuttle, L. Stolt, T. Walter et T.M. Peterson, "Structure and chemistry of $CuInSe_2$ for solar cell technology : current understanding and recommendations", Thin Solid Films, Vol. 237, pp. 1-11, 1994.
- [40] A. Bouloufa, A. Messous, M.V. Yakushev, R.D. Tomlinson et A. Zegadi, "Optical properties of $CuInTe_2$ single crystals by photoacoustic spectroscopy", J. Electron Dev., Vol. 2, pp. 34-39, 2003.
- [41] H. Neumann et R.D. Tomlinson, "Band-gap narrowing in n-type $CuInSe_2$ single crystals", Solid State Communications, Vol. 57, pp. 591-594, 1986.
- [42] H. Neumann, "Optical properties and electronic band structure of $CuInSe_2$ ", Solar Cells, Vol. 16, pp. 317-333, 1985.
- [43] C. Rincon, J. Gonzalez et G. Sanchez Perez, "Optical absorption of $CuInSe_2$ in bulk single crystal", Phys. Stat. Sol. (b), Vol. 108, pp. K19-K22, 1981.
- [44] N. Mikoshiba et K. Tsubouchi, "Investigation of nonradiative processes and defect in semiconductors by photoacoustic and photothermal radiation techniques", Jap. J. Appl. Phys., Vol. 27, pp. 3-6, 1988.

- [45] A.V. Shahidi, I. Shih et C.H. Champness, "Diffusion and annealing effect of crystalline $CuInSe_2$ ", Can. J. Phys., Vol. 63, pp. 811-814, 1984.
- [46] A. Rockett et E.W. Birkmire, " $CuInSe_2$ for photovoltaic applications", J. Appl. Phys., Vol. 70, pp. R81-R97, 1991.
- [47] K.T.R. Reddy, M.A. Slifkin et A.M. Weiss, "Characterization of inorganic materials with photoacoustic spectrometry", Opt. Mater., Vol. 16, pp. 87-91, 2001.
- [48] H. Neumann et R.D. Tomlinson, "Relation between electrical properties and composition in $CuInSe_2$ single crystals", Solar Cells, Vol. 28, pp. 301-313, 1990.
- [49] M.V. Yakushev, G. Constantinidis, M. Imanieh et R.D. Tomlinson, "The observation of near-surface deviations from stoichiometry in $CuInSe_2$ crystals following chemical etching", Solid State Commun., Vol. 65, pp. 1079-1083, 1988.
- [50] H. Neumann et R.D. Tomlinson, "Band-gap narrowing in n-type $CuInSe_2$ single crystals", Solid State Commun., Vol. 57, pp. 591-594, 1986.
- [51] C. Rincon, "A model for the band gap shrinkage in the chalcopyrite semiconductor $CuInSe_2$ ", Solid State Commun., Vol. 64, pp. 15-17, 1987.
- [52] G. Massé et E. Redjai, "Radiative recombination and shallow centers in $CuInSe_2$ ", J. Appl. Phys., Vol. 56, pp. 1154 - 1159, 1989.
- [53] M.A. Slifkin, A. Al-Rahmani, M. Imanieh, R.D. Tomlinson et H. Neumann, "Annealing effects on photoconductivity spectra of $CuInSe_2$ single crystals", Cryst. Res. Technol., Vol. 26, pp. 1011 - 1017, 1991.

[54] F. Abou-Elfotouh, D.J. Dunlavy et T.J. Coutts, "Intrinsic defect states in $CuInSe_2$ single crystals", Solar Cells, Vol. 27, pp. 237-246, 1989.

[55] T.F. Ciszek, J. Cryst. Growth, vol. 75, p. 61, 1986.

[56] D. Cahen, "Ternary and Multinary Compounds", S.K. Deb et A. Zunger (Eds.), Mater. Res. Soc., Pittsburgh, p. 433, 1987.

Annexes

Tab1 :L'énergie de gap et les paramètres de mailles pour différents ternaires

Composés ternaires I-III-VI ₂	Gap (eV) à température ambiante	Paramètre de maille (° Å)
CuAlS ₂	3.5	3.49
CuGaS ₂	2.76	5.75
CuAlSe ₂	2.67	
AgAlTe ₂	2.27	6.30
CuAlTe ₂	2.06	5.93
AgInS ₂	1.87	5.82
AgGaSe ₂	1.83	5.98
CuGaSe ₂	1.68	5.61
CuInS ₂	1.53	5.52
AgGaTe ₂	1.32	6.30
AgInSe ₂	1.24	6.09
CuGaTe ₂	1.20	6.00
CuInSe ₂	1.04	5.78
AgInTe ₂	0.97	6.42
CuInTe ₂	0.96	6.17
Cu(In, Ga)Se ₂	1.00-1.70	
CuIn(S, Se) ₂	1.00-1.50	

Tab2 : Type de conduction, nombre de porteurs, mobilité et résistivité suivant différentes méthodes de préparation

Méthodes	Types	Nombre de porteurs (cm^{-3})	Mobilité ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	Résistivité ($\Omega.\text{cm}$)
Evaporation flash	n	10^{16}	10	20-100
	P	6.10^{17}	1.7	0.6-2.7
Evaporation sous vide	n	10^{17}	1-20	/
	P	10^{17}	1-8	/
	n	$10^{16}-10^{17}$	10-100	/
	P	$10^{18}-10^{20}$	1-10	0.01-0.1
Coévaporation sous vide	P	$10^{18}-4.10^{20}$	0.2-2	0.02-27
	P ⁺	$10^{16}-4.10^{20}$	4-8	0.1-10
	P	5.10^4-10^{16}	10-40	500-5000
	P ⁺ , n ⁻	$10^{13}-4.10^{14}$	30-60	2000-5000
	P	/	/	$0.1-10^2$
	P	$10^{14}-4.10^{15}$	9	/
R.F.Sputtering	P	$10^{18}-5.10^{19}$	0.4-6	0.3-0.9
	n	/	/	10^{-4} -100
	P	/	/	$0.1-10^6$
Spray	P	$10^{19}-4.10^{21}$	0.1-2	0.005-500
	P	/	/	0.1-100
	P	$10^{13}-10^{14}$	/	$0.1-10^5$
	P	$10^{17}-10^{20}$	0.14-0.9	$0.01-10^4$

Tab3 : Propriétés du matériaux

Matériaux	κ (w/mk)	ρ (kg/m ³)	c(j/kg k)
Air	0.0258	1.19	1000
Eau	0.61	1000	4186.8
Aluminium	237	2700	900
Acier inoxydable	13.8	7500	503
Plexiglas	0.188	1190	1466
CuInSe ₂	8.6	5770	294
CuInTe ₂	8.6	6100	229
CdS	27.2	4820	368.8
Hélium	0.142	0.18	5232
Brass	108.8	8500	373
Verre	1.05	2600	670
Quartz	0.921	2660	787

Tab4 : Energies libres données dans les conditions normales de température et de pression pour les différentes phases

Phases	ΔG° (kcal mole ⁻¹)
CuInSe ₂	-48.185
Cu ₂ Se	-17.108
CuSe	-10.203
CuSe ₂	-7.58
In ₄ Se ₃	-75.065
InSe	-26.883

Tab5 : Propriétés du $CuInSe_2$ [47]

Paramètres	
Formule	$CuInSe_2$
Poids moléculaire	336.286 g
Groupe spatial	$I4_2d - D_{2d}^{12}$
Couleur	Grise
Densité	5.77 g cm^{-3}
E_g (température ambiante)	1.02 eV
Point de fusion	987°C
Symétrie	Chalcopyrite
Paramètre de famille	$a=5.789 \text{ \AA}$ $c=11.612 \text{ \AA}$ $c/a=2.006$
Coefficient d'expansion thermique (température ambiante)	$\alpha^a=8.3182 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha^c=7.89 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Conductivité thermique (température ambiante)	$0.086 \text{ Wcm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Chaleur spécifique (température ambiante)	$0.2944 \text{ Jg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Température de Debye	221.9 K
Micro-dureté (face 112)	$3.2 \cdot 10^9 \text{ Nm}^{-2}$
Compressibilité	$(1.4 \pm 0.1)10^{-11} \text{ m}^3 \text{ N}^{-1}$
Indice de réfraction complexe ($\lambda=632.8 \text{ nm}$)	$n=2.96$ $k=0.53$
Constante diélectrique	Basses fréquences 13.6 ± 2.4 Hautes fréquences 8.1 ± 1.4
Vitesse de son longitudinale	$2.2 \cdot 10^5 \text{ cms}^{-1}$
Concentration des porteurs (température ambiante)	$10^6 - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$
Mobilité (température ambiante)	Electrons: $100 - 1000 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ Trous: $50 - 180 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$
Résistivité électrique (couche mince polycristalline)	Cu-rich $0.001 \text{ } \Omega \text{ cm}$ In-rich $>100 \text{ } \Omega \text{ cm}$
Masse effective	Electrons $0.09 m_e$ Trous (dans l'ombre) $0.71 m_e$ Trous (dans la lumière) $0.092 m_e$
Conductivité thermique	$0.086 \text{ Wcm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
La dépendance de la température du gap (dE_g/dT)	$-2 \pm 10^{-4} \text{ eV K}^{-1}$
La dépendance de la pression du gap (dE_g/dP)	$2.8 \cdot 10^{-11} \text{ eV Pa}^{-1}$

tab6 : Valeurs de la bande interdite de $CuInSe_2$ par différentes méthodes Les paramètres

Méthodes	Types	Bande interdite (eV)
Evaporation	P-n	1.02
Evaporation sous vide	P	1.01-1.04
R.F.Sputtering	P	0.96-1.08
Spray	P	0.69-1.62
	P	1.03
	P	0.98-1.07
	P	0.88-1.13
Electrolyse	P	1.03

ΔX et ΔY de $CuInSe_2$ (donnée par la relation (1.4) peuvent être exprimés en termes de concentrations fractionnées de ces défauts suivant les relations suivantes : [11] $\Delta x = \sum_{j=1}^l Cu_i^{(1-j)} - \sum_{j=0}^3 In_i^{(3-j)} - \sum_{j=0}^l V_{Cu}^{(1-j)'} + \sum_{j=0}^3 V_{In}^{(3-j)'} + 2 \sum_{j=0}^2 Cu_{In}^{(2-j)'} - 2 \sum_{j=0}^2 In_{Cu}^{(1-j)}$

$$\Delta y = \frac{1}{2} \sum_{j=0}^2 V_{Se}^{(2-j)} + \frac{1}{2} \sum_{j=0}^2 Se_i^{(3-j)'} - \frac{1}{2} \sum_{j=0}^2 In_{Cu}^{(2-j)} + \frac{1}{2} \sum_{j=0}^2 Cu_{In}^{(2-j)'} + \frac{1}{4} \sum_{j=0}^1 V_{Cu}^{(1-j)'} - \frac{1}{4} \sum_{j=0}^1 Cu_i^{(1-j)} + \frac{3}{4} \sum_{j=0}^3 V_{In}^{(3-j)'} - \frac{3}{4} \sum_{j=0}^3 In_i^{(3-j)}$$

A partir des ces relations on peut tirer la concentration du défaut en fonction de la stoechiométrie et la molécularité et on peut diviser $(\Delta x, \Delta y)$ en 21 régions. Dans chaque région, les paires de défauts dominant sont indiquées dans le tableau 5 [11]. Les défauts complexes qui sont susceptibles d'être formés sont également montrés dans ce tableau.

Tab7 : La relation entre les défauts dominants dans le $CuInSe_2$ et $(\Delta x, \Delta y)$

Région	Δx	Δy	Paire du défaut dominant	Défaut complexe dominant
1	< 0	$0 < \Delta y < \frac{-\Delta x}{4 + \Delta x}$	In_i, Se_i	$Se_i In_i$
2	< 0	$\Delta y = \frac{-\Delta x}{4 + \Delta x}$	h_i, V_{Cu}	...
3	> 0	$\Delta y > \frac{-\Delta x}{4 + \Delta x}$	In_i, Se_i	$Se_i In_i$
4	< 0	$\Delta y = 0$	In_{Cu}, V_{Cu}	$In_{Cu} V_{Cu}$
5	< 0	$0 > \Delta y > \frac{-\Delta x}{4 + \Delta x}$	V_{Cu}, V_{Se}	$V_{Cu} V_{Se}$
6	< 0	$\Delta y = \frac{\Delta x}{4 + \Delta x}$	e', In_i	...
7	< 0	$\frac{\Delta x}{4 + \Delta x} > \Delta y > \frac{3\Delta x}{4 + \Delta x}$	V_{Cu}, V_{Se}	$V_{Cu} V_{Se}$
8	< 0	$\Delta y = \frac{3\Delta x}{4 + \Delta x}$	e', In_i	...
9	< 0	$\Delta y < \frac{3\Delta x}{4 + \Delta x}$	V_{Cu}, V_{Se}	$V_{Cu} V_{Se}$
10	$= 0$	$\Delta y = 0$	h_i, e'	...
11	$= 0$	$\Delta y > 0$	Se_i, h'	...
12	$= 0$	$\Delta y < 0$	V_{Se}, e'	...
13	> 0	$\frac{\Delta x}{4 + \Delta x} < \Delta y < \frac{3\Delta x}{4 + \Delta x}$	Cu_i, Se_i	$Cu_i Se_i$
14	> 0	$\Delta y = \frac{3\Delta x}{4 + \Delta x}$	V_{In}, h'	...
15	> 0	$\Delta y > \frac{3\Delta x}{4 + \Delta x}$	Cu_i, Se_i	$Cu_i Se_i$
16	> 0	$\Delta y = \frac{\Delta x}{4 + \Delta x}$	Cu_{In}, h'	...
17	> 0	$0 < \Delta y < \frac{-\Delta x}{4 + \Delta x}$	Cu_i, Se_i	$Cu_i Se_i$
18	> 0	$\Delta y = 0$	Cu_i, Cu_{In}	$Cu_i Cu_{In}$
19	> 0	$0 > \Delta y > \frac{-\Delta x}{4 + \Delta x}$	V_{Se}, V_{In}	$V_{Se} V_{In}$
20	> 0	$\Delta y = \frac{-\Delta x}{4 + \Delta x}$	e', In_i	...
21	> 0	$\Delta y < \frac{-\Delta x}{4 + \Delta x}$	V_{Se}, V_{In}	$V_{Se} V_{In}$

Fig 1 : Diagramme de phase pseudo-binaire de CuInSe_2 d'après M.L. Fearheiley

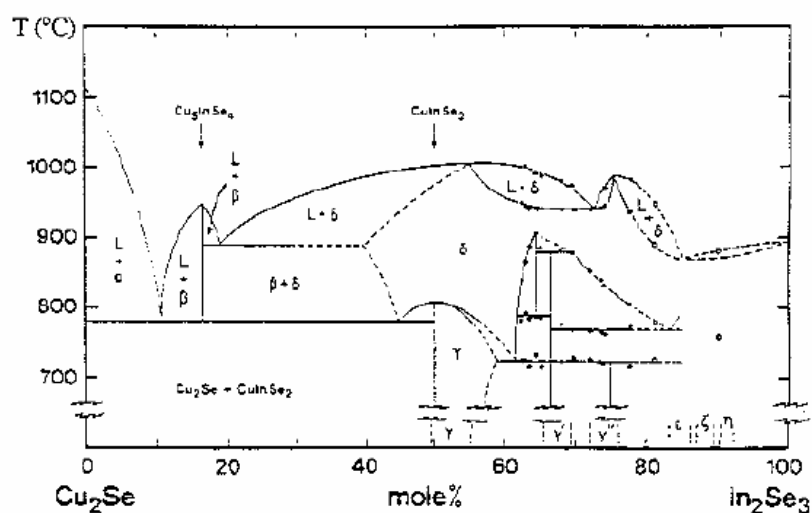


Fig 2 : Diagramme de phase pseudo-binaire de CuInSe_2 d'après L.S. Palatnik

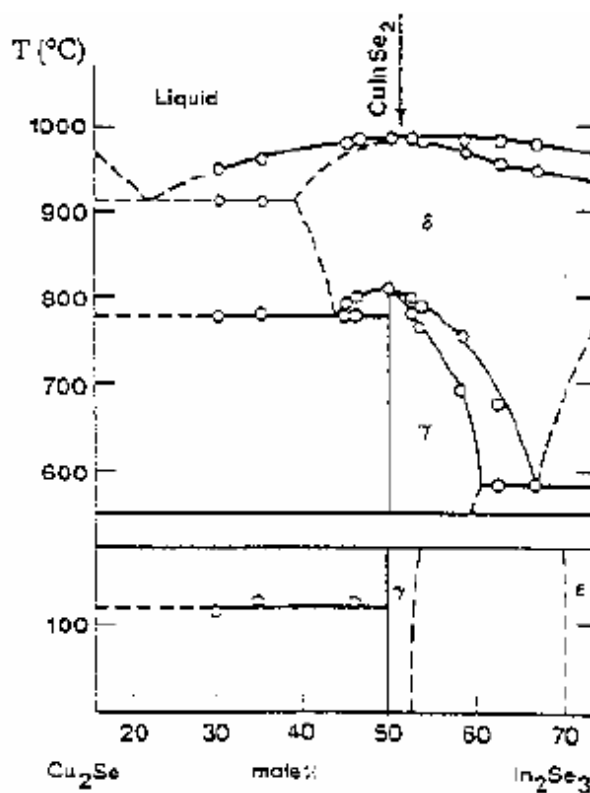


Fig3 : Mise en évidence de la distorsion de l'anion C dans l'unité de base de la structure chalcopryrite.

