

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF
UFAS (ALGERIE)

THESE

Présentée à la Faculté de Technologie

Département d'Electronique

Pour l'Obtention du Diplôme de

Doctorat en Sciences

Par

M^{me} SATOUR Fatima Zohra

Thème

**Application de la spectroscopie de photoacoustique dans l'analyse des
propriétés optiques des effets d'implantation de Ne⁺ et de Xe⁺ dans
CuInSe₂**

Soutenue le : 05-09-2012

Devant le jury :

T. Mohamadi	Président	Prof.	Université Ferhat Abbas - Sétif
A. Zegadi	Rapporteur	Prof.	Université Ferhat Abbas - Sétif
A. Merzouki	Examineur	Prof.	Université Ferhat Abbas - Sétif
L. Bechiri	Examineur	Prof.	Université Badji Mokhtar - Annaba
N. Benslim	Examineur	Prof.	Université Badji Mokhtar - Annaba
A. Otmani	Examineur	Prof.	Université 20 Août 1955 - Skikda

Résumé

La spectroscopie de photoacoustique est une technique puissante qui est de plus en plus utilisée dans la caractérisation des semiconducteurs. Elle est non destructive et n'exige pas de contacts électriques. En plus, elle offre la possibilité d'analyse du profil des échantillons.

Le composé ternaire semiconducteur CuInSe_2 attire beaucoup d'attention du à ses propriétés physiques applicables dans la fabrication de dispositifs photovoltaïques. Le rendement des cellules solaires à base de ce matériau est loin d'être atteint vis-à-vis sa limite théorique prévue.

L'implantation ionique consiste à bombarder un matériau avec des ions de l'impureté désirée à des énergies variant de quelques keV à quelques MeV. Cependant cette technique n'est pas sans inconvénients, le plus important, est dû aux dégâts de radiation qui peuvent créer des couches amorphes quand le dosage est important.

Dans cette thèse, on exploite pour la première fois les mesures obtenues de la spectroscopie de photoacoustique dans l'analyse des propriétés optiques des effets d'implanter des ions de néon et de xénon à différentes doses et avec une énergie de 40 keV dans différents échantillons du monocristal CuInSe_2 . Une simulation à l'aide de l'outil SRIM-2010 a été faite afin d'optimiser le processus d'implantation aussi bien que d'appréhender la formation des défauts dans le CuInSe_2 suite à l'implantation. Afin de séparer uniquement le spectre de la couche implantée de celui du substrat, on a développé deux modèles qui se basent sur des mesures de la spectroscopie de photoacoustique : un modèle à deux couches où on a dérivé une relation théorique pour l'amplitude du signal photoacoustique normalisé, et l'autre qui se base sur la méthode de résolution de phase. Une fois la séparation des spectres est faite, on étudie les l'effet des implants Ne^+ et du Xe^+ sur les propriétés optiques du semiconducteur ternaire CuInSe_2 . Des mesures de topologie de surface et autres électriques ont été prises des échantillons. Les résultats obtenus sont comparés à ceux publiés dans la littérature.

Mots clés : Spectroscopie de photoacoustique, Implantation ionique, Propriétés optiques, CuInSe_2 , Défauts chimiques.



A mon fils Toufik (TiTou).

A Djahid qui m'a rendu les choses moins difficiles, qui m'a apporté joie et bonne humeur, je lui suis reconnaissante du soutien qu'il a su me prodiguer lors des moments difficiles.

A ma famille qui m'a toujours soutenu pendant tout au long de mon parcours : mon père, ma mère, ma sœur et mes frères en particulier Aymen.

A toute la famille Zegadi en particulier Farida

A toute la famille Satour

Je dédie ce travail

Remerciements

Je remercie Dieu de m'avoir donné l'énergie, la patience et le courage nécessaire à l'aboutissement de ce travail.

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été menés au sein du laboratoire de recherche :

"Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semiconducteurs (LCCNS)" de l'Université Ferhat Abbas - Sétif.

Ma gratitude profonde et mes vifs remerciements au Prof. ZEGADI Ameer de l'Université Ferhat Abbas de Sétif, en sa qualité de directeur de thèse, pour sa disponibilité ainsi de m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, et pour avoir dirigé ce travail dans un esprit de confiance.

Je suis honoré que Monsieur T. MOHAMADI, Prof. à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, ait accepté de présider le jury de ma thèse. Je le remercie chaleureusement. Je remercie aussi Monsieur A. MERZOUKI, Prof. à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, Monsieur L. BECHIRI, Prof. à l'Université B.M. d'Annaba, Monsieur N. BENSLIM, Prof. à l'Université B.M. d'Annaba, et Monsieur A. OTMANI, Prof. à l'Université de Skikda, d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse en qualité d'examineurs. Que leurs remarques et leurs critiques soient les bienvenues.

Je tiens à remercier Monsieur Rouha Mustapha enseignant à l'Université de Béjaïa, Monsieur Merabet Abdelali Professeur à l'IOMP de l'Université Ferhat Abbas – Sétif pour leurs encouragements, ainsi qu'à tous mes collègues du laboratoire Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semiconducteurs (LCCNS) de l'Université Ferhat Abbas - Sétif.

Je remercie vivement les staffs de l'Université de Salford (Grande Bretagne) d'avoir mis à ma disposition l'implanteur ionique ainsi que leur savoir faire et d'autres techniques de caractérisation.

Enfin, je ne pourrais finir sans remercier tous les enseignants du département d'électronique.

Liste des symboles

PAS	Spectroscopie de photoacoustique
PA	Photoacoustique
PT	Photothermique
PRM-PAS	Méthode de résolution de phase de la technique spectroscopique de photoacoustique
α	Coefficient d'absorption
E_g	Hauteur de gap
L_s	Epaisseur de l'échantillon
f	Fréquence de modulation
μ	Longueur de diffusion thermique
P_g	Amplitude du signal PA
ϕ_s	Phase du signal PA
q	Amplitude normalisée du signal PA
τ	Temps de recombinaison des porteurs minoritaires
D	Coefficient de diffusion des porteurs de charge

Sommaire

	<i>Page</i>
<i>Résumé</i>	
Dédicace	
Remerciements	
Liste des symboles	
 <i>Introduction générale</i>	 1
 <i>Chapitre 1 Rappel sur les propriétés physiques de CuInSe₂</i>	
1.1 Introduction	8
1.2 Structure cristalline	10
1.3 Diagramme de phase de CuInSe ₂	11
1.4 Fabrication du cristal	12
1.4.1 Synthèse directe des composés binaires	12
1.4.2 Technique de Bridgman à translation verticale (TVB)	12
1.5 Propriétés de CuInSe ₂	14
1.5.1 Propriétés optiques	15
1.5.2 Propriétés électriques de CuInSe ₂	16
1.5.3 Propriétés mécaniques	17
1.5.4 Propriétés thermiques	17
1.6 Etude de la formation de défauts chimiques	17
1.6.1 Défauts chimiques dans le composé <i>CuInSe₂</i>	19
1.6.2 Formation de défauts selon l'état de charge	22
1.6.3 Défauts spectroscopiques	24
1.7 Conclusion	27
Références	29

Chapitre 2 L'implantation ionique et l'outil de simulation SRIM

2.1	Introduction	31
2.2	Processus de perte d'énergie de l'ion projectile	32
2.2.1	Collisions élastiques	33
2.2.2	Collision inélastique	33
2.2.3	Le pouvoir d'arrêt	34
2.3	Modification du matériau	35
2.3.1	Cascade de collision	35
2.3.2	Distribution des ions implantés	36
2.3.3	Distribution des défauts	38
2.3.4	Phénomène de pulvérisation	40
2.3.5	Répartition de l'énergie dissipée	41
2.4	Avantages de l'implantation ionique	42
2.5	Inconvénients de l'implantation ionique	42
2.6	L'implanteur utilisé	43
2.6.1	Source d'ions	43
2.6.2	Alimentation H.T.	43
2.6.3	Aimant d'analyse	44
2.6.4	Chambre de la cible	44
2.6.5	Données générales	45
2.7	Simulation de Monte-Carlo : SRIM – Application au CuInSe ₂	46
2.8	Etude photoacoustique	52
2.9	Conclusion	54
	Références	55

Chapitre 3 Etude des défauts induit dans CuInSe₂ par l'irradiation du xénon utilisant la spectroscopie photoacoustique à résolution de phase

3.1	Introduction	57
3.2	Historique	58
3.3	Principe de la technique (PRM-PAS)	59
3.4	Instrumentation de la (PRM-PAS)	60
3.5	Préparation de l'échantillon	62
3.6	Résultats et discussion	63
3.7	Conclusion	79
	Références	81

*Chapitre 4 Etude Photoacoustique des propriétés optiques des solides
implantés : Application au CuInSe₂ implanté au xénon*

4.1	Introduction	83
4.2	Résultats et discussion	86
4.3	Le modèle double couches	88
4.4	Application aux semiconducteurs implantés	93
4.5	L'implantation du xénon dans le CuInSe ₂	95
4.6	Conclusion	102
	Références	104

*Chapitre 5 Etude comparative sur les effets induits aux défauts
chimiques de CuInSe₂ par les implants du néon et du xénon*

5.1	Introduction	106
5.2	Partie pratique	108
5.3	Résultats et discussion	109
5.4	Conclusion	127
	Références	128

Conclusion générale 129

Annexes 133

Annexe N°1 Production scientifique

- 1.1 Publications internationales
- 1.2 Communications internationales

Annexe N°2 Curriculum Vitae

Introduction générale

Introduction générale

CuInSe₂, dit CIS, est de nos jours utilisé comme couche absorbante dans les cellules solaires en couches minces ayant de hautes efficacités. Il existe une exigence associée pour une recherche fondamentale se reliant à la production, la compréhension et le contrôle des populations de défauts chimiques qui sont électriquement actifs et qui établissent les caractéristiques du dispositif. L'implantation ionique est une technique très largement utilisée pour introduire des dopants dans les régions proche à la surface des semiconducteurs, avec plusieurs dispositifs applications. L'implantation ionique, cependant, inflige toujours des endommagements à la maille. Les cellules solaires fabriquées en couches minces à base de CuInSe₂ ont l'application potentielle dans les systèmes d'alimentation des vaisseaux spatiaux. Ceci implique que la dureté aux radiations est un paramètre important. CuInSe₂ a été trouvé d'avoir exceptionnellement une haute tolérance à l'irradiation d'électrons et de protons [1]. Le test spatial de cellules solaires à base de différents semiconducteurs a été fait à bord du satellite NRL LIPS-III et où les cellules solaires à base de CuInSe₂ ont montré la moindre dégradation [2]. Différentes espèces ioniques ont été implantées dans les substrats de CuInSe₂ et ont été étudiées par rapport aux changements des propriétés électriques et photoélectriques [3-8]. Les endommagements à la structure cristalline de CuInSe₂ induits par implantation ionique ont été étudiés en utilisant RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) [9],

HREM (High Resolution Microscopy) [10] et le MEB [11]. Les espèces étudiées étaient H, Li, Na, N, O, P, Er, et le Xe avec différentes doses et énergies.

La spectroscopie de photoacoustique, dite PAS, est devenue un instrument important dans la caractérisation des semiconducteurs. Elle est unique en son genre dans l'étude du canal de dé-excitations non radiatives. C'est une technique qui n'exige pas de contacts sur l'échantillon, donc elle est non-destructive. En plus, elle offre la possibilité d'analyse du profil en profondeur des échantillons [12].

L'implantation ionique consiste à bombarder un matériau avec des ions de l'impureté désirée à des énergies variant de quelques keV à quelques MeV. Par rapport aux autres techniques classiques (la diffusion et l'épitaxie), l'implantation ionique implique l'utilisation d'un budget thermique moins important. Cependant cette technique n'est pas sans inconvénients, le plus important, est dû aux dégâts de radiation qui peuvent créer des couches amorphes quand le dosage est important.

CuInSe₂, qui appartient à la famille I-III-VI₂, attire actuellement beaucoup d'attention du aux avantages que celui-ci offre particulièrement dans la fabrication de dispositifs photovoltaïques terrestres et spatiaux. Parmi ses propriétés on trouve :

- Une largeur de gap ajustable pour embrasser le spectre solaire ;
- Un coefficient d'absorption très élevé dans sa région optique de saturation ;
- Forte dureté à la radiation.

Les cellules solaires à base de ce matériau ne sont pas à leur limite théorique prévue (25%). Les difficultés surviennent dans la reproduction des cellules solaires à base de CuInSe₂ (le matériau absorbeur). Maintenant et après plus de trois décennies de recherche intensive, il est clair que les propriétés de ce matériau sont gouvernées par ses défauts intrinsèques. En plus, il reste à vérifier sa dureté vis-à-vis les

radiations cosmiques pour qu'il puisse être utilisé comme générateur d'alimentation dans les applications spatiales.

La spectroscopie de photoacoustique est une technique puissante dans la caractérisation du canal non radiatif des semiconducteurs. Elle a été utilisée avec beaucoup de succès dans l'étude des propriétés optiques du composé CuInSe_2 . La PAS est unique lorsqu'elle est utilisée dans la résolution des spectres de chaque constituant dans un multi-composé ou d'un système à multiple couches. Cette capacité d'analyse du profil s'élève du fait que le signal PA n'est sensible qu'à seulement la chaleur générée à l'intérieur de la longueur de diffusion thermique (μ_s) au-dessous la surface. Du fait que μ_s dépend inversement de la fréquence de modulation (f), par conséquent, en variant cette dernière l'analyse en profil peut être accomplie. Lorsque la PAS est utilisée dans la caractérisation des échantillons implantés, non seulement elle permet de séparer le spectre de la couche implantée, mais aussi, il a été montré que celle-ci peut détecter des désordres cristallins même aux doses aussi basses que 10^{12} ion/cm². Quoique la PAS soit utilisée dans l'étude des échantillons constitués de multiple couches, elle a quelques difficultés pratiques vis-à-vis son faible rapport du signal au bruit. Cette difficulté peut être surpassée en utilisant la récente technique proposée dans la littérature qui est basée sur la mesure de deux signaux à différentes phases, que l'on appelle "méthode de résolution de phase, dite PRM-PAS.

Dans ce travail, on décrit l'application pour la première fois de deux modes d'opération de la technique spectroscopique de photoacoustique dans l'étude des effets induits sur les défauts chimiques de CuInSe_2 suite à l'implantation du néon et du xénon avec 40 keV comme énergie et avec différentes doses. Le premier mode d'opération consiste à appliquer la méthode de résolution de phase de la spectroscopie photoacoustique dans l'analyse d'un échantillon de CuInSe_2 qui a été

implanté avec des ions du xénon avec une énergie de 40 keV et avec une dose de 5×10^{16} ions/cm². On rappelle que jusqu'à maintenant cette technique n'a été utilisée que sur des échantillons biologiques mais jamais sur des échantillons solides implantés.

Pour le deuxième mode d'opération de la spectroscopie de photoacoustique, une relation théorique est développée pour l'amplitude normalisée du signal photoacoustique d'une cellule couplée à gaz pour l'étude d'échantillons solides constitués de deux couches, pour qu'elle soit spécifiquement appliquée aux solides implantés. Cette relation permet l'extraction des propriétés optiques d'uniquement de la couche implantée. La relation ainsi dérivée est unique en son genre. On présente les résultats des propriétés optiques de l'analyse de l'effet de l'implantation du xénon (introduit dans le substrat de CuInSe_2 avec une énergie de 40 keV et avec la dose de 5×10^{16} ions/cm²).

Une étude comparative sur l'impact des implants du néon et du xénon introduits dans le monocristal de CuInSe_2 avec une énergie de 40 keV avec différentes doses est finalement présentée ensemble avec une comparaison entre les résultats obtenus des deux modes d'opération de la spectroscopie de photoacoustique.

Préalablement à l'implantation ionique, on a simulé la pénétration des implants du néon et du xénon dans CuInSe_2 en utilisant le logiciel SRIM 2010 (Stopping and Range of Ion in the Matter). Ces simulations sont nécessaires afin d'optimiser le procédé. Le logiciel, en question, est basé sur la méthode de Monté – Carlo. Il comprend beaucoup de programmes dédiés aux calculs des pertes d'énergie et du parcours des particules chargées dans la matière.

Cette thèse comprend cinq chapitres et elle est organisée comme suit :

- Dans le premier chapitre, on a revu les propriétés physiques de CuInSe_2 . Une attention particulière est donnée aux modèles décrivant la formation des défauts chimiques intrinsèques dans ce composé ternaire.
- Le deuxième chapitre décrit quelques notions de base sur l'implantation ionique dans les solides. Les avantages et les inconvénients ont été discutés. L'implanteur d'ions utilisé dans la réalisation de ce travail est décrit en détails. Le logiciel SRIM 2010 et son application dans la simulation du processus d'implantation du néon et du xénon dans le composé CuInSe_2 ainsi qu'une synthèse sur les résultats obtenus font partie de ce chapitre. Finalement, on donne l'état d'art sur l'utilisation de la PAS dans la caractérisation des échantillons implantés.
- Le troisième chapitre décrit l'application pour la première fois de la technique spectroscopique de photoacoustique par résolution de phase dans l'étude de l'échantillon ainsi implanté afin de séparer le spectre optique de la couche implantée de celui du substrat. Notre objectif est d'étudier non seulement la morphologie de la surface, mais aussi à suivre l'évolution des populations de défauts intrinsèques suite à l'implantation du xénon dans le composé ternaire CuInSe_2 .
- Dans le quatrième chapitre, en se basant sur le modèle RG, on décrit le modèle théorique pour l'étude de l'effet photoacoustique dans un échantillon constitué de deux couches, avec l'application spécifique aux solides implantés. On montre qu'il est possible d'extraire la dépendance spectrale du coefficient d'absorption de la couche implantée de celle du substrat. On décrit aussi l'application du modèle dans l'étude de l'effet d'implanter du xénon dans le CuInSe_2 .

- Dans le cinquième chapitre on analyse les effets induits sur les défauts chimiques dans le CuInSe_2 suite à l'implantation du néon et du xénon qui ont été introduit à différentes doses et avec une énergie 40 keV.
- Une synthèse sur les résultats obtenus ainsi que les perspectives sont finalement discutés dans la conclusion générale.

Références :

- [1] J.R. Woodyard, G.A. Landis, Sol. Cells 31 (1991) 297.
- [2] R.W. Burges, W.E. Devaney, W.S. Chen, Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Spec. Conf., Louisville (USA), (1993), p. 1465.
- [3] P. Won Yu, J.T. Grant, Y.S. Park, T.W. Haas, J. Appl. Phys. 48 (1977) 67.
- [4] R.D. Tomlinson, A.E. Hill, M. Imanieh, R.D. Pilkington, A. Roodbar-mohammadi, M.A. Slifkin, M.V. Yakushev, J. Electron. Mater. 20 (1991) 659.
- [5] M. Nishitani, T. Negami, S. Kohiki, M. Terauchi, T. Wada, T. Hirao, J. Appl. Phys. 74 (1993) 2067.
- [6] M.V. Yakushev, H. Neumann, R.D. Tomlinson, P. Rimmer, G. Lippold, Cryst. Res. Technol. 29 (1994) 417.
- [7] K. Otte, G. Lippold, H. Neumann, A. Schindler, J. Phys. Chem. Solids 64 (2003) 1641.
- [8] Y. Akaki, N. Ohryoji, K. Yoshino, S. Kawakita, M. Imaizumi, S. Niki, K. Sakurai, S. Ishizuka, T. Ohshima, T. Ikari, Sol. Stat. Electron. 48 (2004) 1815.
- [9] M.V. Yakushev, P.A. Jones, H. Neumann, G.A. Stephens, R.D. Tomlinson, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 94 (1994) 405.
- [10] C.A. Mullan, C.J. Keily, M.V. Yakushev, M. Imanieh, R.D. Tomlinson and A. Rockett, Inst. Phys. Conf. Ser. 134 (1993) p. 547.
- [11] A. Zegadi, A. Belatter, C.A. Faunce, E. Ahmed, S. Anwar, M.V. Yakushev, M. Imanieh, M.A. Slifkin, A.E. Hill and R.D. Tomlinson, Nuc. Instrum. Meth. Phys. Res. B 94 (1994) 429.
- [12] A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*, Wiley, New York, 1980.



Rappel sur les propriétés physiques de CuInSe_2

Chapitre 1

Rappel sur les propriétés physiques de CuInSe_2

Le but de ce chapitre est de revoir quelques propriétés physiques du di-séléniure de cuivre et d'indium (CuInSe_2). Ce composé ne cesse d'attirer beaucoup d'attention scientifique vu ses potentielles applications en photovoltaïques terrestre et spatiale. Certains de ces paramètres sont importants dans le développement du reste des chapitres. On termine ici par un rappel sur la formation des défauts dans ce composé ternaire.

1.1 Introduction

Le di-séléniure de cuivre et d'indium, dit CuInSe_2 , de structure chalcopyrite est un semiconducteur qui attire l'attention dans les applications photovoltaïques à cause de ses caractéristiques, notamment son coefficient d'absorption qui est très élevé dans la gamme du spectre solaire et ses propriétés électrique et optique qui sont variables en fonction des conditions de préparation et des techniques d'élaboration.

Actuellement, des cellules solaires en couches minces d'efficacité de rendement de conversion en excès de 20% ont été fabriquées en utilisant l'alliage de CuInSe_2 comme le matériau absorbeur, c'est-à-dire le Cu(In,Ga)Se_2 , dénoté CIGS [1].

CuInSe₂ a dès le début retenu beaucoup d'attention pour les principales raisons suivantes :

- ✚ Une bande interdite d'environ 1.02 eV à la température ambiante qui est optimale pour une conversion maximale de l'énergie permettant de réaliser des structures de types homojonction et hétérojonction [2-3].
- ✚ Un gap à transition directe, minimisant les exigences quant aux longueurs de diffusion des porteurs minoritaires et l'épaisseur de la couche absorbante [4].
- ✚ Un coefficient d'absorption très élevé avec une valeur se rapprochant de $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ce qui implique que 99% de photons entrants sont absorbés très proche à la surface du matériau, en conséquence, seulement 1 à 2 μm de ce matériau est exigé pour absorber efficacement les photons entrants, pour atteindre ce taux d'absorption. On rappelle que dans le cas de silicium, il faut une épaisseur d'environ 350 μm [5].
- ✚ La possibilité de conversion de type de conduction (n ou p) de ce semiconducteur et de son gap sans passer par le dopage par des atomes étrangers [6].
- ✚ Il présente des paramètres de maille et une affinité électronique compatible avec ceux des matériaux utilisés dans la fabrication des autres couches de la cellule solaire, à s'avoir CdS, et ZnO [7].

Malgré ces avantages, les cellules photovoltaïques à base de CIS ne sont pas à leur limite prévue (25%), les difficultés surviennent dans la production des cellules solaires ayant les mêmes caractéristiques physiques nécessaires dans la fabrication des modules photovoltaïques.

Maintenant et après plus de trois décennies de recherche intensive, il est clair que les propriétés du CIS sont gouvernées par ses défauts intrinsèques [4].

1.2 Structure cristalline

CuInSe₂ appartient à la famille I-III-VI₂ et cristallise sous la forme d'une structure tétraédrique de type chalcopyrite correspondant à la superposition de deux structures zinc-blende avec une maille unitaire à face centrée de paramètres : $a = 5.785 \text{ \AA}$, $c = 11.612 \text{ \AA}$ et $c/a = 2.006$ [4].

La structure chalcopyrite de la forme tétragonale est caractérisée par l'alternance des atomes de Cu et d'In. Chaque atome de Se est lié tétraédriquement à deux atomes de Cu et d'In, tandis que chaque atome de Cu ou d'In est entouré par quatre atomes de Se [4].

La longueur de la liaison Cu-Se est de $2.43 \text{ \AA}$ et celle de In-Se est de $2.57 \text{ \AA}$, ce qui donne une distorsion tétragonale de l'unité de 0.3% [4].

Les composés I-III-VI₂ ont une relation directe avec la famille binaire II-VI. La figure (1.1) montre la structure de la molécule.

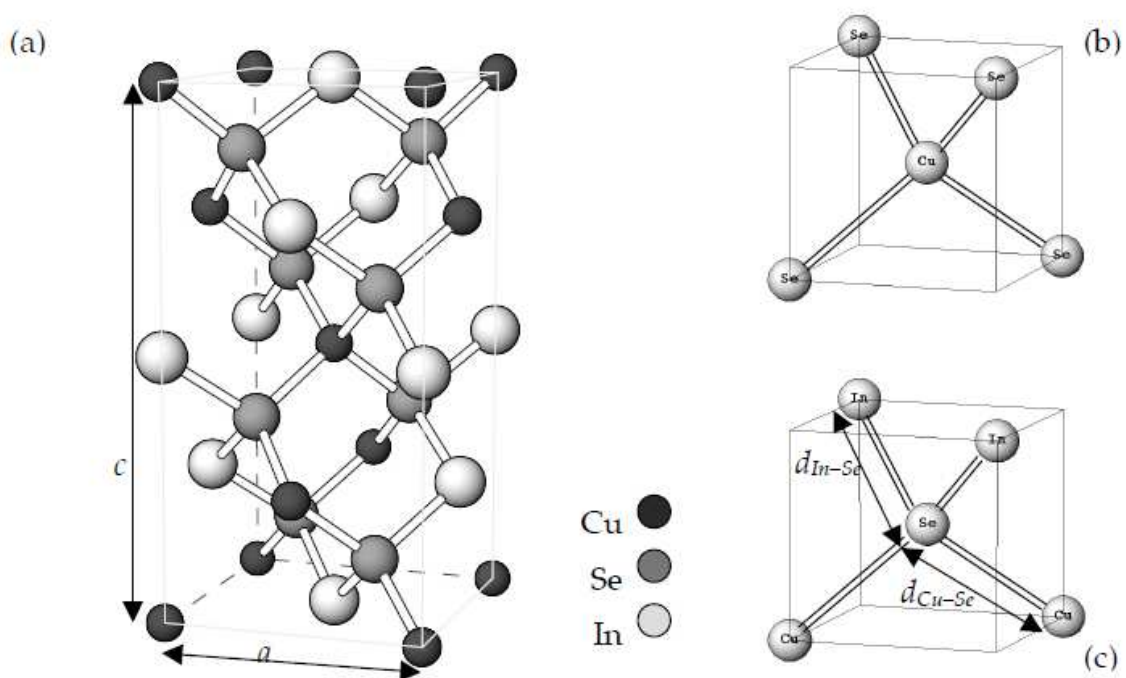


Figure (1.1). Structure de la molécule.

1.3 Diagramme de phase de CuInSe_2

Les diagrammes de phase du système ternaire (Cu-In-Se) ont été étudiés par de nombreux auteurs. Mais l'attention a été orientée vers le diagramme de phase des composés binaires Cu_2Se et In_2Se_3 développés par Fearheiley [8], car il y a un intérêt particulier sur les phases existantes à la température ambiante le long de la ligne d'attache Cu_2Se - In_2Se_3 . En effet, le point de fusion de CIS a été trouvé d'être 987°C avec une transition de phase de l'état sphalérite (δ) au-dessus de 810°C à l'état chalcopyrite (γ) au-dessous de 810°C . La figure (1.2) montre le diagramme de phase pseudo-binaire du composé CuInSe_2 .

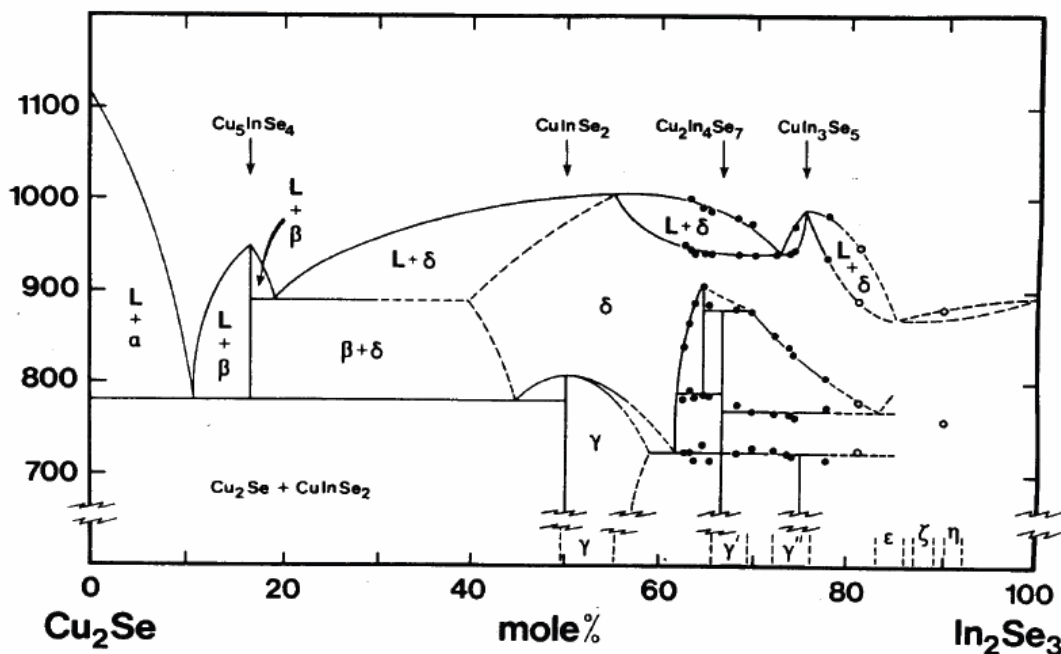


Figure (1.2). Diagramme de phase pseudo-binaire de Cu_2Se - In_2Se_3 [8].

Dans la plupart des cas, les phases secondaires qui sont riches en Cu et en In se manifestent comme des défauts électriquement actifs apparaissant dans le gap de couche et affectent les performances du composant électronique à base de ce

semiconducteur. Dans le diagramme de phase, il apparaît que les phases ternaires $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$, $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$, CuIn_3Se_5 , Cu_5InSe_4 et CuIn_5Se_8 sont susceptibles de se produire.

Les phases γ , γ' , γ'' , sont, respectivement, associées aux CuInSe_2 , $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$, et CuIn_3Se_5 , et donc la phase CuInSe_2 sous sa structure chalcopyrite s'étend d'une composition stœchiométrique de 50% de InSe_3 à une composition riche en indium de 55%, environ de In_2Se_3 . Les rapports atomiques (Cu/In) correspondants à cette monophase sont compris entre 0.82 et 1. Dans le cas où le rapport atomique (Cu/In) est supérieur à 1, le matériau pourrait contenir des phases secondaires du type Cu_2Se , et le cas où le rapport atomique (Cu/In) est inférieur à 0.82, le matériau pourrait contenir des phases secondaires de types $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ et CuIn_3Se_5 [8].

1.4 Fabrication du cristal

Les techniques de préparation du CIS monocristallin peuvent être classées en deux méthodes principales. La fabrication directe à partir des éléments constitutifs, utilisant la technique de Bridgman à translation verticale (TVB) [9,10], où par une synthèse directe de composants binaires en forme de poudres.

1.4.1 Synthèse directe des composés binaires

On utilise quelques composés binaires comme $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{In}_2\text{Se}_3$ où bien $\text{CuSe}/\text{In}_2\text{Se}_3$ au lieu des éléments constituant le CIS. Ce qui offre une basse pression de vapeur de Se dans l'ampoule de croissance et ainsi la minimisation du risque d'explosion pendant la croissance [4].

1.4.2 Technique de Bridgman à translation verticale (TVB)

Le lingot polycristallin de CIS est préparé à partir de la fusion stœchiométrique des éléments constitutifs de pureté (5N), c-à-d 99.999%, en utilisant une ampoule de quartz scellée sous vide sous une pression de 10^{-6} Torr, de diamètre 12 mm et de longueur 140 mm [9,10].

Pour obtenir des résultats convenables avec cette méthode, il est nécessaire d'avoir un four ayant des surfaces isothermes, il est aussi important que la vitesse de cristallisation soit la plus lente possible, la vitesse utilisée en général est de 0.5 cm/h . Le lingot obtenu est ensuite coupé en rondelles. Celles-ci subissent après des traitements thermique et mécanique pour les rendre lisses et uniformes. La figure (1.3) montre l'image d'un échantillon typique pris d'un lingot polycristallin préparé en utilisant la technique de Bridgman à translation verticale.

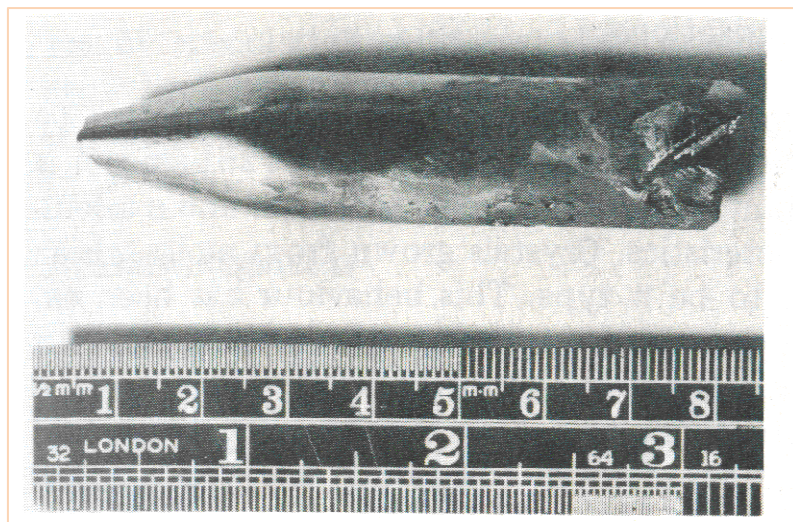


Figure (1.3). Lingot de CuInSe_2 préparé par la technique de Bridgman.

a) Equeutage du lingot

Cette opération consiste à éliminer les extrémités du lingot du au fait que ces parties sont soit mal cristallisé, soit riche en impuretés.

b) Découpage des rondelles

Ce découpage s'effectue à l'aide d'une scie diamantée de $400 \mu\text{m}$ d'épaisseur pour les lingots de diamètre important. Des techniques de coupes par scie à fil commencent à être utilisées chez de nombreux fabricants.

c) Traitement thermique

Le sciage crée des contraintes mécaniques dans le cristal. Il faut relaxer le cristal par une montée en température (recuit) à des températures de l'ordre de 600°C à 700°C . A ces températures, les énergies propres des atomes sont suffisantes pour leur permettre de se repositionner dans les sites cristallins.

d) Polissage mécanique

Afin d'améliorer l'état de surface des rondelles, ces dernier subissent un polissage à l'aide d'une mixture contenant des grains d'alumine.

e) Polissage chimique

Cette étape consiste à éliminer les composés abrasifs et les contaminants par des solvants par exemple le brome-méthanol (de dosage : 1 % Br). Le brome étant réactif, il est important que les rondelles ne soient pas mises à l'air avant le rinçage dans l'eau dé-ionisée.

1.5 Propriétés de CuInSe_2

Pendant ces trois dernières décennies, les propriétés de CIS ont été étudiées par des méthodes électrique, optique, chimique, structurelle et magnétique. Dans certaines de ces techniques de mesure, des contacts ohmiques sont exigés [4]. Pour le type n, diverses méthodes ont été utilisées, parmi elles : l'évaporation de l'étain ou d'In, l'électrodéposition de Cu à partir du CuSO_4 . L'utilisation d'un mélange de Ga et d'In a permis d'avoir des contacts ohmiques sur le CIS de type n, ceci est valable aussi pour le type p. Pour le cristal de type p, l'alliage avec Au du (AuCl_3), l'électrodéposition de Ni et le soudage d'une plaquette mince d'or en utilisant une décharge électrique brusque ont été employés.

1.5.1 Propriétés optiques

Le rendement des cellules solaires dépend principalement de la lumière absorbée par la couche absorbante. Du point de vue technologique la couche absorbante doit avoir un gap optimal pour absorber la plus large gamme des longueurs d'ondes du spectre solaire avec un coefficient d'absorption élevé.

Le coefficient d'absorption de CuInSe₂ est plus élevé comparé aux autres matériaux (CuInSe₂, CdTe, GaAs, a-Si : H, mono- Si et CdS) [16], voir la figure (1.4).

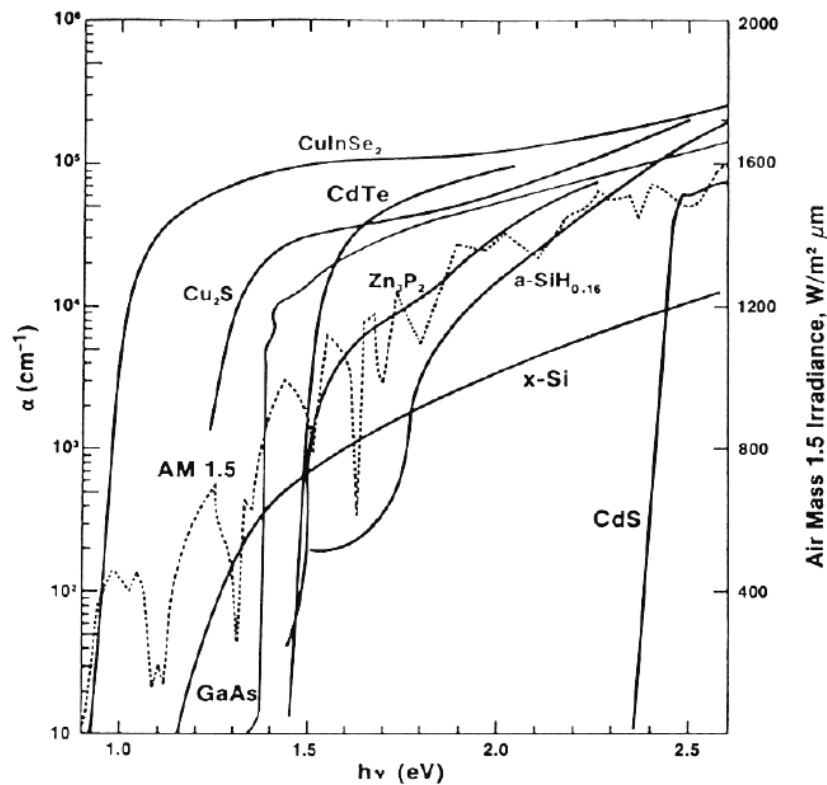


Figure (1.4). Coefficient d'absorption de quelques matériaux utilisés pour la fabrication des cellules solaires en couches minces [16].

Le CuInSe₂ est un semiconducteur à bande interdite directe [11], donc le coefficient d'absorption suit la relation :

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} \sqrt{(h\nu - E_g)} \quad (1-1)$$

où E_g l'énergie de la bande interdite et A est une constante.

Une gamme des valeurs de 0.81 à 1.04 eV pour l'énergie de la bande interdite a été rapportée [11]. Le problème de la détermination précise de E_g a été principalement attribué à la non-homogénéité des mesures sur l'échantillon, puisqu'il n'était pas facile d'établir des mesures directes de transition sur les échantillons volumiques, car le coefficient d'absorption est très grand. Ce problème a été résolu en réduisant l'épaisseur des échantillons jusqu'à quelques microns, le résultat de E_g obtenu était similaire à celui des couches minces donnant une valeur de E_g égale à 1.01 ± 0.001 (eV) à la température ambiante [12].

La variation de E_g avec la température suit la relation suivante [12] :

$$E_g = E_g(T_o) - \frac{aT}{b+T} \quad (1-2)$$

où T_0 est la température ambiante, a et b des constantes.

Généralement les propriétés optiques dépendent considérablement de l'indice de réfraction complexe [4], ce dernier est donné par la relation suivante :

$$n_c = n - ik \quad (1-3)$$

où n est l'indice de réfraction et k le coefficient d'extinction, ces paramètres ont été étudiés pour le cas d'un monocristal et des couches minces en utilisant la technique d'ellipsométrie et d'angle d'indice multiples et les mesures de transmission-réflexion à indice normal [4].

1.5.2 Propriétés électriques de CuInSe₂

Les composés ternaires I-III-VI₂ de formule ABC₂, ont une structure cristalline constituée d'un sous réseau anionique (Se²⁻) et d'un sous réseau cationique (Cu⁺, In⁺³). La phase chalcopyrite, la seule à posséder de bonnes propriétés pour les applications photovoltaïques, elle présente une excellente stabilité électrique dans une large bande de stoechiométrie [14].

CuInSe₂ peut avoir une conductivité électrique de type n ou de type p, dominée par les écarts à la composition stoechiométrique qui se traduisent par la

présence de nombreux défauts dans la structure du matériau, dont certains sont électriquement chargés. Un excès de sélénium conduira au type p, un déficit en sélénium conduira au type n. Ceci est très différent du silicium, dont le dopage est obtenu par ajout d'atomes étrangers.

Les semiconducteurs non stoechiométriques connus ont généralement un caractère semi-métallique, peu propice à un effet photovoltaïque. Le fait que le CuInSe_2 soit un matériau extrêmement performant témoigne, selon la découverte récente [19], de la formation de défauts complexes électriquement inactifs, comme $(2V_{\text{Cu}} + \text{In}_{\text{Cu}})$, possédant de faible énergie de formation, qui accommodent les écarts à la stoechiométrie sans pénaliser les performances. Le cuivre est de ce fait faible dans ces matériaux, ce qui explique les mécanismes d'autoréparation [19], observés après le bombardement électronique, qui en font l'un des semiconducteurs les plus résistants aux radiations connus actuellement.

1.5.3 Propriétés mécaniques

Les données expérimentales sur les propriétés mécaniques de CuInSe_2 ont été rarement étudiées. Une étude faite par Neumann [11] a permis d'avoir une valeur de $3.2 \cdot 10^9 \text{ N.m}^{-2}$ pour la microdureté. La phase de CIS est d'orientation selon la direction (112).

1.5.4 Propriétés thermiques

La valeur estimée de la conductivité thermique est de 0.086 W/(cmK) à la température ambiante [4].

1.6 Etude de la formation de défauts chimiques

Un monocristal idéal peut être construit par une répétition régulière dans tout l'espace d'unités structurales identiques, les atomes sont rangés aux nœuds d'un

réseau périodique, le résultat donc est un ensemble ordonné de noyaux et d'électrons liés entre eux par des forces essentiellement coulombiennes. Loin du cas idéal tout écart à la périodicité d'un réseau ou à la structure d'un cristal est un défaut. Beaucoup des propriétés électrique, optique, thermique et mécanique des matériaux sont en général contrôlées par les défauts [15].

Parmi les défauts d'un réseau cristallin on peut citer les défauts ponctuels se divisant en trois parties : les lacunes, les interstitiels, et les antisites (substitutionnels)

- ✓ **Les lacunes** : le défaut le plus simple est la lacune qui est caractérisé par l'absence d'un atome en un site normalement occupé. Ce type de défaut est présenté dans le composé ternaire ABC_2 par V_A , V_B , V_C .
- ✓ **Les interstitiels** : les atomes se logent dans les sites normalement interdits. Ce type de défaut est présenté par A_i , B_i , C_i . Il existe deux types d'interstitiels : les auto-interstitiels sont les atomes de même nature que ceux du cristal, et les hétéro-interstitiels sont les atomes de nature différente que ceux de cristal.
- ✓ **Les antisites (substitutionnels)** : sont les atomes qui occupent les places des autres atomes. Ces défauts sont présentés par A_BA_C , B_AB_C , C_AC_B .

Ces défauts simples peuvent être compliqués par la création des paires de défauts, tels que les paires de Frenkel (une lacune et une impureté dans les sites voisins) et deux impuretés dans des sites voisins. Ces défauts existant dans des états localisés dans la bande interdite deviennent des donneurs ou des accepteurs [15].

Le rôle des impuretés dans le semiconducteur dépend fortement sur le type des niveaux d'énergie des défauts qu'ils introduisent dans la bande interdite, sur les

concentrations avec lesquelles on les introduit dans les échantillons et la nature des impuretés elles mêmes. Le rôle le plus important des niveaux accepteurs et donneurs superficiels est le contrôle du type de conductivité de l'échantillon, en plus ils contribuent à la résistivité comme étant des pièges au centre, qui est un rôle secondaire. Ces défauts superficiels pouvant se générer dans le semiconducteur avec des concentrations arbitraires, ces concentrations non uniformes vont créer une non-homogénéité dans l'échantillon (par exemple la jonction p-n) [4].

Alors que les niveaux profonds leur rôle intéressant est de contrôler la durée de vie des porteurs. Il est clair que si le dispositif exige une durée de vie des porteurs trop longue, les niveaux profonds doivent être évités. Ceux-ci sont bénéfiques dans le cas d'une cellule solaire. Par contre la jonction laser est autre exemple où le niveau peut limiter son efficacité. Cependant, ce n'est pas le cas où certains composants exigent une durée de vie de porteurs tout à fait courte, telle la phot cellule [4].

L'étude des défauts et leur rôle dans les semiconducteurs ternaires ABC_2 fait appel à une approche théorique proposée par Groenik et Janse [17]. Cette approche est basée sur la tabulation de tous les défauts intrinsèques électriquement actifs dans les monocristaux, elle permet d'analyser les défauts en terme de la différence d'énergie que doit le cristal fournir pour les générer et l'énergie qu'il gagne lors de leurs interactions. Ces défauts dépendent pratiquement de la température, la pression et l'énergie de formation. Ces conditions sur leur formation sont données en fonction de l'écart moléculaire et à la stœchiométrie de valence [17-18].

1.6.1 Défauts chimiques dans le composé CuInSe_2

La caractérisation plus précise des défauts impliqués peut être effectuée par des méthodes spectroscopiques (luminescence, admittance, électrique) ou par

l'analyse des caractéristiques des dispositifs (I-V en fonction de la température, réponses spectrales).

Le calcul des concentrations des défauts dus aux désordres atomique et électronique à l'équilibre thermodynamique basé sur l'approche de Groenik et Janse [17] pour des mélanges stœchiométriques concernant deux cations et un anion est décrit par les deux paramètres : la déviation à la moléculaire Δx et la déviation de valence Δy , qui sont donnés par les relations suivantes :

$$\Delta x = \frac{[Cu]}{[In]} - 1 \quad (1-4)$$

$$\Delta y = \frac{2[Se]}{[Cu] + 3[In]} - 1 \quad (1-5)$$

avec $[Cu]$, $[In]$ et $[Se]$ sont les concentrations totales de Cu, In et Se dans l'échantillon, respectivement.

A partir de ces deux équations, on peut conclure que [20] :

- Les échantillons riches en Cu comportent en même les lacunes de Se, ils seront dominés par les défauts accepteurs Cu_{In} menant à une conductivité de type p avec une faible résistivité.
- Le matériau riche en cation In se distingue au contraire, par une forte résistivité, ils seront dominés par les défauts donneurs In_{Cu} et des lacunes de Cu. La formation simultanée de ces défauts de charges différentes provoque une compensation et le matériau sera de type n ou p.
- Les couches riches avec l'anion de Se renferment des lacunes accepteurs de Cu et d'In sont de type p.

Les défauts les plus probables correspondant aux énergies de formation les plus faibles, en se basant sur l'énergie de formation calculée par Neumann [20] pour le CuInSe₂ sont donnés dans le tableau (1.1).

Tableau (1.1). Energie de formation et nature des défauts intrinsèques [20].

Défauts intrinsèques	Energie de formation (eV)	Type de défaut
In _{Cu}	1.4	donneur
Cu _{In}	1.5	accepteur
V _{Se}	2.4	donneur- accepteur ^a
V _{Cu}	2.6	accepteur
V _{In}	2.8	accepteur
Cu _i	4.4	donneur
In _{Se}	5	donneur
Se _{In}	5.5	accepteur
Cu _{Se}	7.5	accepteur
Se _{Cu}	7.5	donneur
In _i	9.1	donneur
Se _i	22.4	accepteur

^aAccepteur dans le modèle de liaison covalente

L'identification de la nature d'activité électrique d'un défaut est basée soit sur le modèle ionique ou sur le modèle covalent. Plusieurs travaux publiés dans la littérature [4-18] sur ces deux modèles s'accordent dans leur interprétation pour le cas des défauts de lacune et que :

- Un métal interstitiel est un donneur.
- Un non-métal interstitiel est un accepteur.
- Une lacune d'un métal est un accepteur.

La seule différence entre les deux modèles réside dans les lacunes d'un non-métal, qui est un niveau accepteur dans le modèle covalent, et un niveau donneur dans le modèle ionique.

1.6.2 Formation de défauts selon l'état de charge

Parmi les premières études faites sur l'énergie de formation des défauts intrinsèques du composé CuInSe₂ et qui a abouti à des résultats un peu corrects sont celles de Neumann [20]. Ces résultats sont résumés dans le tableau (1.1).

Des études récentes montrent que l'énergie de formation d'un défaut isolé de type α et de charge électrique q dans le composé CIS est donnée en terme du potentiel chimique μ des constituants et de l'énergie de Fermi E_F . Si on néglige les défauts associés au Se à cause de leur énergie de formation élevée, cette énergie est donnée par l'équation [18] :

$$\Delta H_f(\alpha, q) = \Delta E(\alpha, q) + n_{Cu} \mu_{Cu} + n_{In} \mu_{In} + qE_f \quad (1-6)$$

avec :

$$\Delta E(\alpha, q) = E(\alpha, q) - E(\text{CuInSe}_2) + n_{Cu} \mu_{Cu}^{\text{Solide}} + n_{In} \mu_{In}^{\text{Solide}} + qE_v \quad (1-7)$$

où $E(\alpha, q)$ est l'énergie totale de la maille élémentaire contenant le défaut, $E(\text{CuInSe}_2)$ est l'énergie totale de la maille élémentaire en l'absence de défauts, et n_{Cu} , n_{In} sont les nombres d'atomes de Cu et d'In, respectivement. μ_{Cu}^{Solide} et μ_{In}^{Solide} sont les énergies totales des états solides de Cu (fcc) et In (tétragonale).

Alors pour calculer l'énergie de formation d'un défaut neutre il suffit de mettre la charge $q = 0$, et pour les défauts chargés, tel que V_{Cu^-} ou In_{Cu}^{+2} il faut prendre $q = -q$, $q = 2q$, respectivement [18].

Dans le tableau (1.2) on résume les différents défauts possibles avec leur énergie de formation $\Delta H_f(\alpha, q)$ donnée en fonction de $\Delta E(\alpha, q)$, n_{Cu} , n_{In} et q [18].

Tableau (1.2). Energies de formation et de transition des défauts en tenant compte de la charge d'atome [18].

Défaut α	$\Delta E(\alpha, q)$ (eV)	n_{Cu}	n_{In}	q
V_{Cu}^0	0.60	+1	0	0
V_{Cu}^-	0.63			-1
Niveau de transition de défaut : (-/0) = E_v + 0.03 eV				
V_{In}^0	3.04	0	+1	0
V_{In}^-	3.21			-1
V_{In}^{-2}	3.62			-2
V_{In}^{-3}	4.29			-3
Niv. de transition de défaut : (-/0) = E_v + 0.17 eV, (-2/-) = E_v + 0.41 eV, (-3/-2) = E_v + 0.67 eV				
Cu_{In}^0	1.54	-1	+1	0
Cu_{In}^-	1.83			-1
Cu_{In}^{-2}	2.41			-2
Niv. de transition de défaut : (-/0) = E_v + 0.29 eV, (-2/-) = E_v + 0.58 eV				
In_{Cu}^{+2}	1.58	+1	-1	+2
In_{Cu}^+	2.55			+1
In_{Cu}^0	3.34			0
Niv. de transition de défaut : (0/+) = E_c + 0.25 eV, (+/+2) = E_c + 0.34 eV				
Cu_i^+	2.04	-1	0	+1
Cu_i^0	2.88			0
Niv. de transition de défaut : (0/+) = E_c -0.20 eV				

A partir du tableau (1.2) on remarque :

- Une dépendance très significative de l'énergie de formation avec l'énergie de Fermi, par exemple l'état accepteur V_{Cu}^- est facilement formé dans le matériau de type n, par contre l'état donneur In_{Cu}^{+2} est facilement formé dans le matériau de type p [21].
- La stabilité d'un défaut dépend largement du potentiel chimique, par exemple $\Delta H_f(V_{Cu})$ peut varier d'un maximum absolu de 2 eV vers $\Delta H_f(In_{Cu})$ de 4 eV.
- Le changement dans l'énergie de formation donne ce qu'on appelle l'énergie de transition d'un niveau de défaut α d'état de charge q vers un autre état de charge q' [22].

$$E_{\alpha}(q/q') = \frac{\Delta E(\alpha/q) - \Delta E(\alpha/q')}{q - q'} \quad (1-8)$$

- On remarque que ces énergies de formation sont différentes à celles rapportées par Neumann [20]. L'analyse de cette différence révèle que Neumann dans son calcul s'est limité à des valeurs fixes du potentiel chimique et de l'énergie de Fermi [18].

1.6.3 Défauts spectroscopiques

On montre dans cette partie une étude approfondie sur les défauts, à partir des mesures expérimentales utilisant les techniques : photoluminescence (PL), la spectroscopie d'admittance et les méthodes de capacités ou les mesures d'effet Hall. La spectroscopie de photoluminescence (PL) [23] donne des informations sur la distance énergétique des défauts superficiels qui sont plus proche au bord de la bande, d'autre part, les mesures de capacités fournissent des informations dynamiques sur les défauts de profondeur, auprès du centre de la bande. Dans cette section, nous nous concentrons sur les défauts superficiels, encore un problème fondamental est que, jusqu'ici, il n'a pas été possible de relier expérimentalement les niveaux de défauts électroniques avec des structures de défauts chimiques. Bien qu'il

soit tentant de relier l'accepteur superficiel avec la lacune de Cu, il n'y a pas de corrélation stricte entre les deux parties expérimentales. La plupart des corrélations comptent sur l'effet des changements de composition. Mais cette approche n'est pas applicable aux composés ternaires, à moins que deux des constituants soient contrôlés [24]. Les mesures ESR (Electron Spin Résonance) permettent une corrélation entre les niveaux de défauts électroniques et des structures de défauts, mais ESR a seulement trouvé une large résonance liée au Cu⁺² et un seul pic totalement isotrope qui ne permet pas de corrélation avec une structure de défauts [25]. Donc aujourd'hui, nous pouvons seulement faire un rapport sur les niveaux de défauts électroniques, mais leur corrélation avec les structures de défaut est encore un problème ouvert.

Les mesures des défauts à partir de la spectroscopie PL et de l'effet Hall ont été effectuées sur les chalcopyrites, en particulier sur les composés ternaires CuInSe₂ et CuGaSe₂ [26]. Un grand nombre de différents sur les défauts et leurs énergies n'étaient pas signalé :

- ✚ Les mesures PL ne peuvent pas distinguer entre les états donneur et accepteur, cependant, lorsque l'on analyse les transitions paires donneur-accepteur, les énergies des deux défauts peuvent être déterminées. Ensuite, il peut être conclu que le plus profond est l'accepteur, basé sur le modèle d'hydrogène pour des défauts superficiels [26] et en prenant la structure de bande chalcopyrite en compte, qui a une plus grande masse effective des électrons que pour les trous, comme dans tous les semiconducteurs à gap direct connus.
- ✚ Les chalcopyrites pauvres en Cu sont très fortement compensées et montrent en parallèle des fluctuations à la limite de la bande en raison de la fluctuation des potentiels électrostatiques [27]. Dans cette situation, les énergies de transition PL sont déplacées en raison des transitions

spatialement indirectes et ne peuvent pas du tout être utilisées pour déterminer les énergies de défauts.

✚ L'énergie d'activation mesurée dans la concentration des porteurs de charge par la température dépendent de l'effet Hall qui ne correspond pas directement à l'énergie d'ionisation des défauts. Les changements mesurés de Hall est l'énergie d'activation avec la concentration des défauts, comme l'a constaté dans d'autres semiconducteurs compensés ainsi que dans des chalcopyrites.

Pour les chalcopyrites à base de Cu, il a été possible d'élaborer des cristaux de meilleure qualité par épitaxie que par les méthodes de croissance du massif [28]. En utilisant des films épitaxiaux avec des compositions variables, il a été possible de déduire la dépendance de la composition des défauts superficiels ainsi détectés [28]. En combinant plusieurs méthodes de mesure : la photoluminescence PL [29], la cathodoluminescence [30] et des mesures de Hall [26], le spectre des défauts de dopage dans le matériau élaboré sous excès de Cu peut être clarifié, voir la figure (1.5) : un défaut donneur superficiel avec une énergie d'ionisation entre 10-12 meV dans CuInSe₂ et CuGaSe₂, un défaut accepteur A1 40 et 60 meV profond dans le CuInSe₂ et CuGaSe₂, respectivement, un 2^{ème} accepteur A2 60 et 100 meV profond, respectivement, et un 3^{ème} accepteur A3 d'énergie d'ionisation entre 100 et 140 meV profond, respectivement. A1 apparaît pour une composition proche à la stoechiométrie et disparaît avec la croissance d'un excès de Cu, tandis que A2 apparaît avec une croissance dans un excès de Cu. A3 apparaît plus ou moins indépendant de la composition.

Bien que les matériaux chalcopyrites ayant un excès en cuivre soient déjà compensés, le degré de compensation est beaucoup plus élevé que dans les chalcopyrites pauvres en Cu [21]. Cette forte compensation mène à produire des

potentiels instables (fluctuants) [29]. Les mesures de Hall dans ce régime de composition n'ont pas été possibles en raison du haut degré de compensation, qui réduit considérablement la mobilité [30]. La raison pour laquelle la couche absorbante des cellules solaires est fabriquée à base de matériau pauvre en Cu est que cela produit un écart plus large de la bande interdite et aide à réduire les recombinaisons d'interface dans les cellules solaires [31].

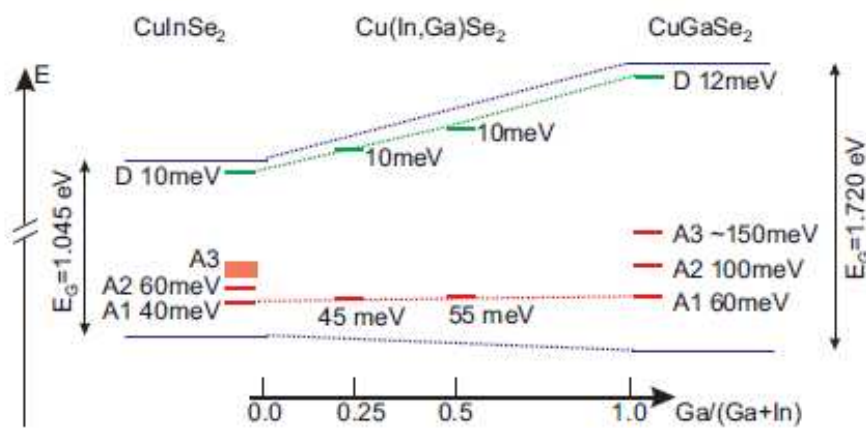


Figure (1.5). Les défauts dans CuInSe_2 et CuGaSe_2 et les défauts identifiés dans les films épitaxiaux CIGS avec divers contenus de Ga [21].

1.7 Conclusion

Dans ce chapitre on a revu les propriétés physiques du ternaire CuInSe_2 . On a aussi étudié les différents modèles publiés jusqu'à maintenant sur la formation des défauts intrinsèques dans ce composé. Parmi les problèmes compliquant l'étude des effets des défauts on trouve :

- ✓ La distribution non-uniforme des défauts intrinsèques sur toute la longueur du lingot.
- ✓ La présence du Fer (Fe) dans les cristaux non dopés, comme un contaminant, peut générer des états d'impuretés additionnelles dans ce composé, et rend

par fois l'interprétation très compliquée. Celui-ci n'est pris en compte dans les études récentes sur la formation des défauts dans ce composé.

- ✓ L'activité électrique donneur / accepteur affectée aux lacunes d'anion dépend du modèle utilisé.
- ✓ La présence des craquements à la croissance du lingot monocristallin, qui fait introduire d'autres défauts.
- ✓ L'effet de la composition du composé sur les défauts détectés n'est pas clair jusqu'à maintenant.

Références

- [1] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, Prog. Photovolt. Res. Appl. 19 (2011) 894.
- [2] J.H. Schon, V. Alberts, E. Bucher, Thin Sol. Films 301 (1997) 115.
- [3] B. Eisener, M. Wagner, D. Wolf, G. Muller, J. Cryst. Growth 198-199 (1999) 321.
- [4] J.E. Jaffe, A. Zunger, J. Phys. Chem. Sol. 64 (2003) 1547.
- [5] J.L. Xu, X.F. Yao, J.Y. Feng, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 73 (2002) 203.
- [6] C. Rincon, R. Marquez, J. Phys. Chem. Sol. 60 (1999) 1865.
- [7] H.M. Moller, *Semiconductors for Solar Cells*, Artech, Boston (1993).
- [8] M.L. Fearheiley, Sol. Cells 16 (1986) 91.
- [9] R.D. Tomlinson, Sol. Cells 16 (1986) 26.
- [10] H. Du, C.H. Champness, I. Shih, T. Cheung, Thin Sol. Films 481 (2005) 42.
- [11] H. Neumann, Sol. Cells 16 (1986) 317.
- [12] H. Neumann, R.D. Tomlinson, Sol. Stat. Commun. 57 (1986) 591.
- [13] J. Piekoszinski, J. Loferski, R. Beaulin, J. Beall, B. Shewchun, Sol. Eenerg. Mat. 2 (1980) 363.
- [14] S.B. Zhang, S. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 4059.
- [15] H. Mathieu, *Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques*, 4^{ème} Edition, Dunod, 2001.
- [16] J.E. Jaffe, A. Zunger, Phys. Rev. 29 (1984) 1882.
- [17] J.A.Groenik, P.H. Janse, Z. Phy. Chem. 110 (1978) 17.
- [18] S.B. Zhang, S. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. 57 (1998) 9642.
- [19] M.A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas, R. Noufi, Prog. Photovolt. Res. Appl. 13 (2005) 209.
- [20] H. Neumann, Cryst. Res. Technol. 18 (1983) 483.
- [21] S. Siebentritt, M. Igalson, C. Persson, S. Lany, Prog. Photovolt. Res. Appl. 18 (2010) 390.
- [22] S.B. Zhang, S. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 4059.
- [23] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York, (1975).
- [24] H.J. von Bardeleben, Sol. Cells 16 (1986) 381.
- [25] V. Aubin, L. Binet, J.F Guillemoles, Thin Sol. Films 2 (2003) 167.
- [26] S.Siebentritt, *Wide Gap Chalcopyrites*, Springer, Berlin, (2006) p. 113.
- [27] I. Dirnstorfer, M. Wagner, D.M Hofmann, M.D. Lampert, F. Karg, B.K. Meyer, Phys. Stat. Solidi a 168 (1998) 163.

- [28] M.C. Artaud-Gillet, S. Duchemin, R. Odedra, G. Orsal, N. Rega, S. Rushworth, S. Siebentritt J. Cryst. Growth 248 (2003) 163.
- [29] S. Siebentritt, N. Rega, A. Zajogin, M.C. Lux-Steiner, Phys. Status Solidi c 1 (2004) 2304.
- [30] S. Siebentritt, I. Beckers, T. Riemann, J. Christen, A. Hoffmann, M. Dworzak, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 91909.
- [31] M. Turcu, O. Pakma, U. Rau, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 2598.



L'implantation ionique et l'outil de simulation SRIM

Chapitre 2

L'implantation ionique et l'outil de simulation SRIM

Dans ce chapitre, nous allons présenter les paramètres essentiels qui dérivent les phénomènes résultants de l'interaction entre un projectile chargé et une cible. Nous mettrons l'accent sur ceux qui nous intéressent dans le cadre de ce travail, tels que la perte d'énergie et les notions des pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique. On termine par une description du logiciel SRIM-2010 (Stopping Range Ion in Matter) et par son application dans l'étude des effets d'implantation du néon et du xénon dans CuInSe_2 .

2.1 Introduction

Dans la poursuite du développement des cellules photovoltaïques à base des couches minces efficaces, l'industrie et la communauté de recherche en photovoltaïque ont étudié divers semiconducteurs afin de réaliser des réductions de coûts par des améliorations des processus de fabrication. L'utilisation à long terme des cellules photovoltaïques dans les applications terrestre et spatiale fait que les cellules subissent

des endommagements qui sont induits par des radiations. Au cours de ces dernières années CuInSe_2 (CIS) est devenu un matériau important dans la fabrication des dispositifs photovoltaïques [1].

Les dispositifs à base de CIS ont particulièrement une haute résistance aux endommagements de rayonnement et montrent peu d'évidence à la dégradation à long terme [2]. En conséquence il y a un intérêt courant pour les propriétés physiques de CIS irradié par des ions [3-4] afin d'essayer de comprendre pourquoi ces dispositifs montrent des niveaux exceptionnels de dureté aux rayonnements.

L'implantation ionique induit également des changements cruciaux aux caractéristiques électriques des matériaux [5]. Des tentatives récentes ont été faites pour passiver les états extérieurs par l'implantation de proton [6]. Jusqu'à maintenant, il n'y a aucun rapport dans la littérature sur les effets de l'implantation des ions lourds sur la morphologie de la région proche à la surface de CuInSe_2 . Un de nos objectifs dans cette étude est d'analyser les effets produits par l'implantation d'ions du Xénon et du Néon dans le composé CuInSe_2 . Les effets internes produits suite à l'implantation ont été simulés en utilisant le logiciel SRIM. Cet outil de simulation est le plus utilisé dans ce genre d'étude.

2.2 Processus de perte d'énergie de l'ion projectile

L'implantation ionique consiste à envoyer un faisceau d'ions accélérés sur la surface d'un matériau et permet ainsi d'introduire un élément (sous forme d'ion) dans la zone superficielle de ce matériau, avec une concentration et une profondeur contrôlées.

Les processus de pertes d'énergie dépendent essentiellement de la vitesse (v_i) de la particule incidente et de sa nature. Afin de pouvoir relier directement les énergies cinétiques des ions avec leur vitesse, nous exprimerons l'énergie cinétique en $\text{MeV}\cdot\text{Å}^{-1}$. L'énergie cinétique est ainsi la même pour des ions ayant la même vitesse [7].

Le ralentissement de l'ion résulte de deux processus [8] : des collisions élastiques et inélastiques.

2.2.1 Collisions élastiques

Dans le domaine de faible énergie cinétique (keV), le processus d'interaction entre un ion et un atome cible est considéré comme une collision élastique binaire entre deux corps. Ce mécanisme de collision se traduit par la conservation de l'énergie cinétique du système de particules impliquées dans la collision, l'énergie interne individuelle de chaque particule reste inchangée, ce qui implique que la configuration électronique des deux partenaires n'est pas modifiée lors d'une collision élastique [9].

2.2.2 Collision inélastique

Ce processus de ralentissement domine à haute vitesse, les collisions inélastiques sont des collisions entre l'ion incident et les électrons de la cible, l'énergie cinétique totale du système de particules n'est pas conservée. Ainsi l'énergie interne noyau cible-électrons est modifiée au cours de l'interaction. Dans le cas d'une collision ion-atome, chacun des deux partenaires peut voir sa population électronique modifiée. Les modifications des configurations électroniques des deux partenaires dépendent des processus fondamentaux tels que, l'excitation, l'ionisation, et le capteur électronique.

- ✓ Dans le cas de l'excitation, le transfert d'énergie peut laisser le projectile ou l'atome cible dans un état excité.
- ✓ Dans le cas d'ionisation, un électron est arraché à un atome cible ou au projectile.
- ✓ En ce qui concerne le capture électronique, l'atome cible perd un électron qui est capturé par le projectile. Ce phénomène de capture mène à un changement d'état de charge du projectile et par conséquent à l'ionisation de l'atome cible.

A grande vitesse, les collisions élastiques ne contribuent pas de façon prépondérante à la perte d'énergie de l'ion, par contre, pour des vitesses faibles, ces collisions ne sont plus négligeables [7].

Si le solide irradié possède une épaisseur suffisante, l'ion est arrêté dans le solide ; il s'agit de l'implantation ionique. Dans tous les cas, le passage de l'ion entraîne la création d'un certain nombre de défauts dans le matériau irradié. Ces défauts sont issus des chocs nucléaires entre l'ion et les atomes cibles. Ils résultent notamment des cascades de collisions. Les processus de création des défauts par chocs inélastiques sont plus complexes [7]. Figure (2.1) présente les processus de perte d'énergie de l'ion projectile.

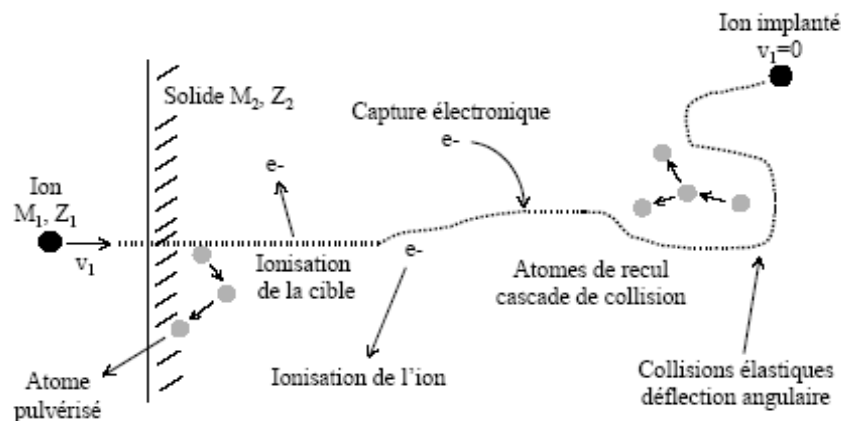


Figure (2.1). Les différents processus d'interaction d'un ion dans un solide. L'ion est défini par sa masse M_1 , son numéro atomique Z_1 et sa vitesse v_1 . Le solide est défini par sa masse M_2 et son numéro atomique Z_2 .

2.2.3 Le pouvoir d'arrêt

Le pouvoir d'arrêt $-(dE/dx)$, représente la perte d'énergie par unité de longueur (profondeur), il permet de calculer, par simulation, l'énergie perdue par l'ion dans les collisions nucléaire et électronique [7].

$$-\frac{dE}{dx} = NS(E) = N[S_n(E) + S_e(E)] \quad (2-1)$$

où E est l'énergie de l'ion, x la distance parcourue, $N(\text{at}/\text{cm}^3)$ est la concentration atomique, $S(E)$, $S_n(E)$, $S_e(E)$ sont, respectivement, les sections efficaces du ralentissement total nucléaire et électronique du matériau implanté. La section efficace de ralentissement est ramenée à la masse (en divisant la masse volumique du matériau), on parle alors de pouvoir d'arrêt massique.

2.3 Modification du matériau

L'ion qui pénètre dans un matériau perd donc son énergie par deux moyens différents : les collisions atomiques et les collisions électroniques. Le mécanisme global de l'implantation ionique peut être imaginé comme un ion frappant successivement différents atomes de la cible, cet ion étant ralenti dans les parties rectilignes de son trajet (entre les chocs). Ces deux mécanismes de ralentissement (électronique et nucléaire) impliquent des modifications physique et chimique du matériau.

2.3.1 Cascade de collision

Lors de sa pénétration dans la cible, l'ion provoque plusieurs collisions d'atomes qui se mettent en mouvement et se déplace jusqu'à percuter d'autres atomes qui eux-mêmes se déplacent, et ainsi de suite. L'énergie de l'ion incident est de l'ordre de dizaine ou certaine de keV, tandis que l'énergie minimale nécessaire au déplacement d'un atome dans la matrice cristalline est de l'ordre de dizaine d'eV. Il y a production d'un très grand nombre de déplacements dans la cible, on parle alors de 'cascade de collisions' ou 'cascade de déplacements'. Ceci est illustré dans la figure (2.2).

Les atomes déplacés terminent leur mouvement dès qu'ils n'ont plus suffisamment d'énergie pour se déplacer. Tous les ions n'ont pas la même trajectoire.

L'ensemble des déplacements entraîne d'importantes modifications structurales. En effet, les atomes de la cible sont éjectés de leurs positions initiales et la structure cristallographique est fortement perturbée. Les dommages sont d'autant plus importants que la masse de l'ion incident est élevée. En effet, plus la masse atomique de l'ion est élevée, moins il est sensible au ralentissement électronique et il cause donc plus de chocs nucléaires tout au long de son parcours dans le matériau.

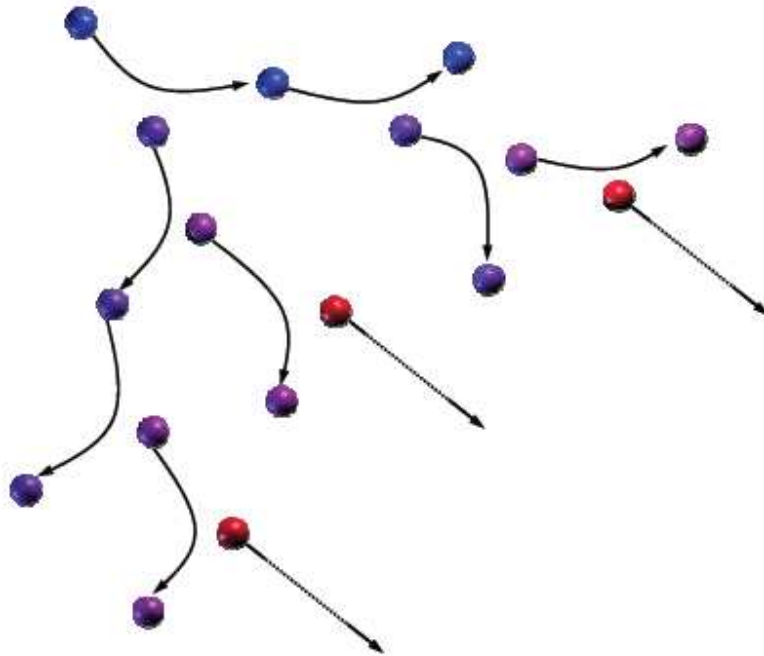


Figure (2.2). Cascade de déplacements induite par l'ion projectile [10].

2.3.2 Distribution des ions implantés

La principale modification du matériau est le changement de composition de la zone irradiée avec pour conséquence éventuellement la formation de solutions solides proches de la structure originale ou la formation de nouvelles structures. La dose

d'implantation, également nommée fluence, correspond au nombre total d'ions implantés par unité de surface. La séquence de collisions nucléaires, qui dévie l'ion de sa trajectoire initiale, est un processus stochastique. Par conséquent, la position finale de l'ion est donnée par une distribution de probabilité de type gaussien dont un exemple est représenté sur la figure (2.3).

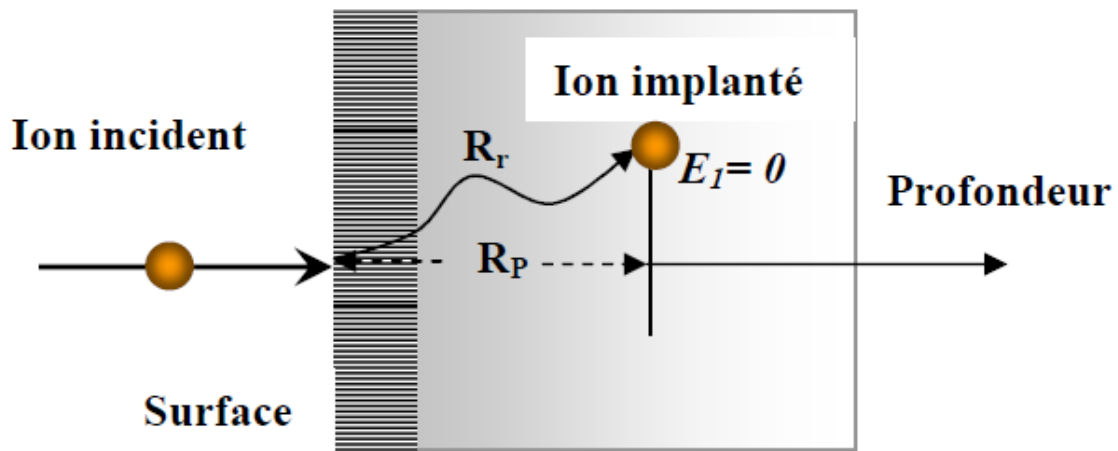


Figure (2.3). Exemple de parcours d'un ion [11].

Dans le cas des faibles doses, la concentration atomique de l'ion implanté C en fonction de la profondeur z peut être également représentée par une gaussienne :

$$C(z) = \frac{\Phi S_u}{\sqrt{2\pi} \Delta R_p} \exp \left(-\frac{(z - R_p)^2}{2 \Delta R_p^2} \right) \quad (2-2)$$

où N est la concentration atomique du matériau, Φ la dose, S_u la surface unitaire. R_p , représente le parcours moyen de l'ion projeté sur la direction du faisceau incident et ΔR_p son écart-type. R_p est le centre de la gaussienne et correspond à la profondeur pour laquelle la concentration de l'ion implanté est maximale. Cette concentration atomique est notée C_{max} .

$$C_{max} = \frac{\Phi S_u}{\sqrt{2\pi} \Delta R_p} \quad (2-3)$$

2.3.3 Distribution des défauts

Seules les collisions nucléaires sont responsables de la création de défauts, soit à la suite de chocs primaires avec l'ion incident, soit à la suite de chocs secondaires avec un atome de la cible en mouvement issu d'un choc primaire ou secondaire. Les défauts créés par l'implantation ionique sont des défauts ponctuels. En effet, il ne s'agit que de perturbations locales au niveau atomique, représentées sur la figure (2.4). Les défauts majoritairement créés par l'implantation ionique sont des paires de Frenkel (couple interstitiel + lacune). De nombreuses paires de Frenkel sont immédiatement annihilées (interstitiel voisin d'une lacune), la structure cristallographique de l'échantillon n'est donc pas complètement détruite après implantation. Toutefois, de nombreux défauts subsistent. Le nombre de défauts présents dans l'échantillon après implantation dépend de la vitesse de création des défauts (dose implantée, intensité du faisceau d'ions, profondeur de pénétration des ions) et de la vitesse d'annihilation (donc de diffusion) des paires de Frenkel dans le matériau.

Le taux de défauts engendrés est proportionnel au nombre d'ions (dose implantée) lors d'une implantation donnée, le point d'endommagement maximal se situe aux environs du pic de distribution du dopant. Lorsque la dose augmente pour une énergie donnée la zone endommagée s'étend à partir de ce point jusque vers la surface.

Le taux de défauts engendrés dépend également de la masse de l'ion et de son énergie, en effet l'énergie transférée au cristal suite aux collisions nucléaires dépend essentiellement de ces deux paramètres.

Un autre paramètre très important pour la création de défauts est la température du matériau cible lors de l'implantation. Si elle est supérieure à la température ambiante, les atomes déplacés peuvent diffuser vers des sites vacants, provoquant ainsi une recombinaison partielle des défauts. Ce phénomène appelé 'auto recuit' il permet notamment d'amoindrir l'endommagement produit par l'implantation d'ions massifs ou dose élevée.

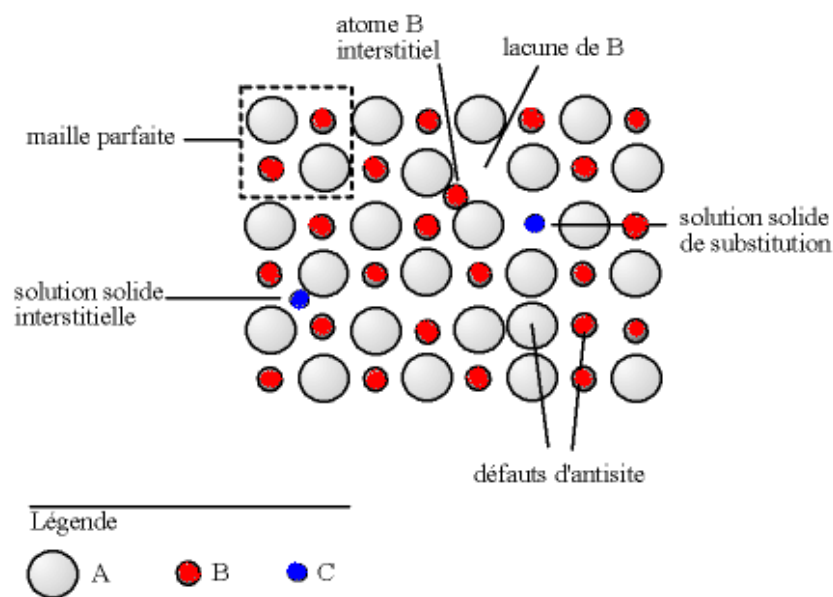


Figure (2.4). Différents types de défauts ponctuels.

La distribution des défauts en fonction de la profondeur est très différente de celle des ions implantés. Les défauts sont créés à des profondeurs moins importantes. En effet, l'ion ne possède plus suffisamment d'énergie, lorsqu'il est en fin de parcours, pour déplacer des atomes loin de leur site d'origine. Il ne créera donc que des défauts rapidement annihilés. La zone où sont majoritairement créés les défauts, entre la surface et le maximum d'implantation (R_p), est appelée 'zone des cascades'. Ceci est illustré sur la figure (2.5).

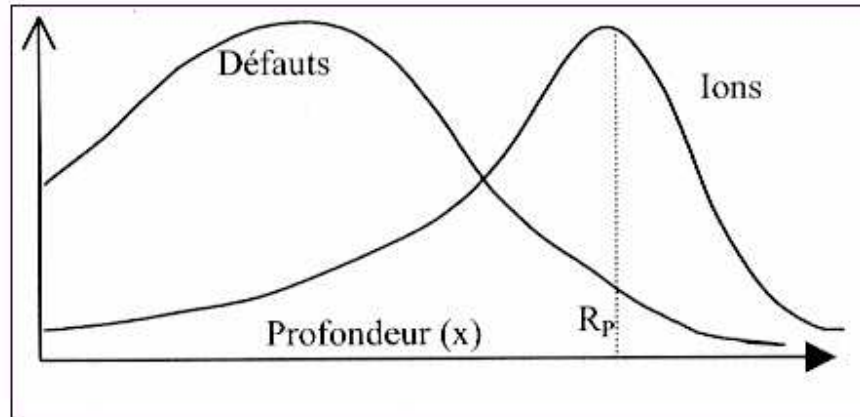


Figure (2.5). Répartition des défauts et des ions en fonction de la profondeur [11].

2.3.4 Phénomène de pulvérisation

La pulvérisation désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels des atomes quittent la surface d'un solide, suite au bombardement par un faisceau de particules énergétiques. Il existe plusieurs régimes de pulvérisation (régime de simple collision, régime de cascades linéaires, régime de pointe thermique, vaporisation). Dans le cas de fortes doses, de faisceaux intenses ou d'ions lourds, le phénomène de pulvérisation entraîne l'érosion du matériau et doit être considéré.

La pulvérisation est quantifiée par le taux (ou rendement) de pulvérisation $Y(E)$, qui correspond au nombre moyen d'atomes enlevés de la surface par un ion incident. De nombreux paramètres (masse des atomes de la cible, masse et énergie E de l'ion incident) influent sur le taux de pulvérisation. Le taux de pulvérisation peut-être calculé dans le cadre de l'approximation des cascades linéaires [12] par la relation suivante :

$$Y(E) = \frac{0.042}{NE_B} F_p(M_2/M_1, \theta) S_n(E) \quad (2-4)$$

où $F_p(M_2/M_1, \theta)$ est une fonction dépendant du rapport de la masse moyenne des atomes de la cible, M_2 , sur la masse de l'ion incident, M_1 , et θ est l'angle entre le faisceau d'ions et la normale à la surface de l'échantillon. N représente la concentration atomique (at./cm³) du matériau implanté. E_B est l'énergie de liaison de la surface, $S_n(E)$ est la section efficace du ralentissement nucléaire associée à l'énergie E de l'ion incident. Dans le cas d'un alliage, la pulvérisation n'est pas identique pour tous les atomes. On parle alors de pulvérisation préférentielle. On peut toutefois calculer un taux de pulvérisation moyen de l'alliage en faisant une somme pondérée des taux de pulvérisation des éléments pris séparément. L'épaisseur pulvérisée peut être calculée par la formule :

$$e = Y \Phi v_{at} = Y \Phi / N \quad (2-5)$$

où Y est le taux de pulvérisation, Φ la dose (ions/cm²), v_{at} le volume atomique (cm³) et N la concentration atomique. Un fort taux de pulvérisation ($\gg 1$) implique qu'il existe une dose limite. Au-delà de cette dose limite, autant d'ions provenant du faisceau sont implantés que pulvérisés, le régime devient stable, le profil n'est plus gaussien mais présente un plateau à la concentration maximale lorsque l'épaisseur pulvérisée devient égale à R_p . Il est donc impossible de réaliser par implantation ionique directe des alliages très concentrés. La concentration maximale d'ions implantés est approximativement égale l'inverse au taux de pulvérisation.

2.3.5 Répartition de l'énergie dissipée

L'ion projectile transmet principalement son énergie aux atomes de la cible, le reste étant dissipé sous forme de phonons et d'ionisation. L'énergie absorbée par les atomes de la cible est finalement dissipée également sous forme de phonons et d'ionisation. Donc, l'énergie dissipée par les ions incidents n'est pas répartie en profondeur de la même manière que les ions implantés.

Alors l'implantation ionique est une technique relativement récente basée sur des processus physiques bien connus. Toutefois, la réalité reste difficile à décrire du fait de la complexité engendrée par le nombre élevé de collisions dans le matériau, d'atomes déplacés, etc.... Les principaux éléments à retenir sont :

- ✚ Le nombre élevé de collisions et de défauts créés dans le matériau, qui peut impliquer une ruine de la structure initiale si la vitesse de diffusion (et donc l'annihilation) des défauts est plus faible que la vitesse de création des défauts.
- ✚ La pulvérisation, qui implique une modification du profil attendu de distribution en profondeur de l'élément implanté.
- ✚ La grande énergie transférée à l'échantillon, dont la majeure partie est dissipée sous forme de phonons.
- ✚ La modification de la stoechiométrie du matériau dans la zone irradiée.

2.4 Avantages de l'implantation ionique

Elle permet un contrôle précis de la quantité totale d'atomes implantés (dose d'implantation) et du profil de concentration du dopant. Cette précision permet en particulier l'ajustement de la valeur du gain en courant d'un transistor bipolaire ou l'ajustement de la tension de seuil d'un transistor MOS (choix de la nature d'un transistor à enrichissement ou à appauvrissement). Notons que ce procédé s'effectue sous vide et donc en atmosphère sèche.

2.5 Inconvénients de l'implantation ionique

Le bombardement d'un monocristal par des atomes crée des dommages dans la structure cristalline implantée. Il y a donc nécessité de restituer la cristallinité du

matériau, ceci est réalisé par un recuit thermique. Ce recuit thermique permet aussi une redistribution des atomes dopants et donc une modification du profil de dopage par phénomène de diffusion. Notons que ce recuit peut aussi permettre l'activation du dopant implanté (passage en site substitutionnel).

2.6 L'implanteur utilisé

Pour l'implantation du néon et du xénon, un séparateur d'ions isotopes utilisant une source du type FREEMAN est employé. Celui-ci appartient à l'Université de Salford (Grande Bretagne). Il est constitué de :

2.6.1 Source d'ions

- a.** Une chambre d'arc de type carbone dans laquelle se situe un filament. Celui-ci est alimenté d'un courant qui peut être varié dans la gamme 100 à 140 Ampères et d'une tension fixe de 4V.
- b.** Un accélérateur : l'accélération peut atteindre une énergie de 40 keV.
- c.** Types de composés : beaucoup de composés solides peuvent être utilisés dans la source en chargeant un petit creuset de carbone qui est déplacé à l'intérieur à un gradient de température de la chambre de la source par un mouvement externe d'une tige en acier (chargeur arrière) qui est connecté au creuset par l'intermédiaire d'un isolateur fait d'une tige en alumina. Les vapeurs corrosives peuvent être dégagées à travers la ligne de gaz et extérieurement contrôlés à l'aide d'une valve de fuite (de taux à faible flux).

2.6.2 Alimentation H.T.

- a.** Celle-ci varie de 0 à 40 kV et stabilisée à 1 dans 10^4 .

- b.** Elle est modulée par une tension sinusoïdale qui varie entre 0 à 7 kV crête à crête pour fournir le balayage horizontal du faisceau extrait d'ions. Les ions de la chambre d'arc sont donc modulés en vitesse jusqu'à ce qu'ils atteignent l'aimant d'analyse, où dû au couple d'analyse, ils émergent comme un faisceau de forme d'une cale convergente, en balayant d'une manière sinusoïdale avec le temps (50 cycles par seconde) horizontalement à travers la surface de la cible.

2.6.3 Aimant d'analyse

L'aimant à une conception de forme 'C' standard avec les enroulements refroidis à l'aide de l'eau et fournit un champ magnétique variable entre 0-11 kGauss. Il à un rayon nominal (pour les faisceaux centraux) de 40 cm, et un angle de déflexion de 60°.

Pour faciliter la focalisation du faisceau incident de la cale divergente (~4 cm haut), les bouts du pôle sont de forme semi-circulaire et rotative ($\pm 25^\circ$). En raison de la focalisation verticale (où bien la défocalisation), en actionnant l'aimant (dû au champ de Fringe), les faisceaux incidents sont verticalement focalisés ou défocalisés. La focalisation arrive si les bouts du pôle sont intérieurement tournés de leurs positions neutres à 60°, et vice versa pour le mouvement extérieur. En premier, les bouts du pôle sont employés pour focaliser la ligne verticale du faisceau et le mouvement intérieur se rapproche du point de focalisation au côté de la sortie du pôle et vice versa.

2.6.4 Chambre de la cible

La chambre de la cible est de forme cubique fabriquée en acier (creux) dans laquelle se trouve un support d'attache pour les échantillons plats (5 x 5 cm²) qui peut être refroidi ou chauffé. Afin d'établir des paramètres désirés du faisceau, une cible factice peut être montée en face du support arrière de la cible. Le schéma de ce système

est montré dans la figure (4.4). Le faisceau désiré à un seul élément est scanné à travers l'ouverture **S** dans le plateau de la cible factice et le courant transmis en forme d'impulsion est rassemblé sur le plateau **A** et qui est relié à un oscilloscope via le canal **Y**. Le canal **X** est piloté en phase avec la source de modulation en tension. Donc l'oscilloscope visualise la distribution horizontale de l'intensité du faisceau balayé. La focalisation est obtenue à l'aide du mouvement des deux bouts du pôle pour réaliser la plus aigue ligne possible de focalisation sur l'oscilloscope. Ainsi les faisceaux sont facilement identifiés par comparaison des traces sur l'oscilloscope à l'aide d'une charte (un tableau) selon l'abondance naturelle isotopique. La grande majorité du courant du faisceau est rassemblée sur le plateau **B**. Celui-ci alimente un intégrateur de courant. Ce dernier, incorpore deux dispositifs à gamme commutée : un à gamme commutée en courant, l'autre en tension. Lorsque tous les paramètres nécessaires sont calculés, les ouvertures sont fabriquées (échelle commerciale) à une gamme de différentes dimensions et sont attribuées à un nombre (1 à 4). Les ouvertures sont de forme carrée ayant des surfaces qui varient de 2.08 jusqu'à 8.32 cm². Pour réaliser une certaine dose désirée (ions/cm²), le compteur sur l'intégrateur est fixé sur un numéro de compte qui est donné par la relation suivante :

$$\text{Comptes} = \frac{\text{D. (Nombre d'ouverture)}}{10^{18} (\text{Gamme tension}). (\text{Gamme courant})} \quad (2-6)$$

2.6.5 Données générales

Pour obtenir une uniformité horizontale de l'implant, le faisceau doit être balayé sur la plus large quantité possible sans laisser passer les faisceaux indésirables s'approcher près de l'ouverture. Cette dernière permet d'éliminer les faisceaux indésirables.

La machine ne doit jamais être mise en opération si les pressions de base sont supérieures à 10^{-6} Torr. Pour obtenir des arcs stables, la pression dans la chambre de source (pas dans la chambre d'arc) doit être proche à 10^{-4} Torr.

Les échantillons sont montés sur le support à travers une serrure d'air qui est ramenée à la pression primaire ($\approx 5 \cdot 10^{-2}$ Torr) avant ouvrir la valve de la porte du chargeur.

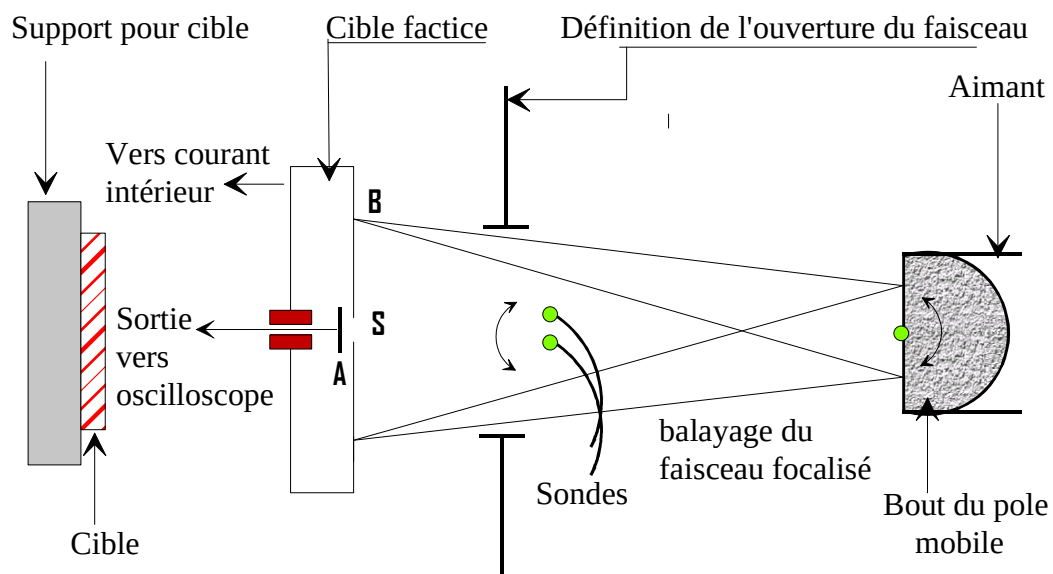


Figure (2.6). Séparateur de masse utilisant la source de Freeman.

2.7 Simulation de Monte-Carlo : SRIM – Application au CuInSe_2

La méthode de Monte-Carlo est utilisée pour la simulation des trajectoires de particules individuelles à travers leurs collisions successives avec les atomes de la cible. Les collisions nucléaires et électroniques sont calculées de façon indépendante, et la sommation des pouvoirs d'arrêt est faite sur un nombre N de trajectoire (en général $N > 1000$). Chaque ion arrive à la surface de matériau avec une énergie, une position et une

direction données. L'ion change ensuite la direction à chaque collision nucléaire, et il suit un chemin supposé rectiligne de longueur L_d entre les deux chocs élastiques. Les pertes d'énergie subies le long de ce chemin sont alors entièrement dues aux collisions inélastiques électroniques. L'histoire de la particule se termine lorsque son énergie descend au-dessous d'une valeur spécifiée au préalable.

L'approche numérique consiste à discrétiser la cible en tranches élémentaires d'épaisseurs Δx , et à effectuer ensuite une sommation le long du chemin parcouru.

SRIM (Stopping and Range of Ion in the Matter) est basé sur la méthode de Monté-Carlo. SRIM c'est un groupe de programmes dédiés aux calculs des pertes d'énergie et du parcours des particules chargées dans la matière. Initialement créée en 1983 par J.F. Ziegler et J.P Biersack [13], la dernière version de ce programme date de 2010. Le calcul de transport dans un matériau se base sur le programme **TRIM (Transport of Ion in the Matter)** dont la dernière version date aussi de 2010. TRIM accepte une définition de cible selon une géométrie en couches parallélépipédiques successives. Un dictionnaire complet de matériaux composés programmés est disponible.

L'utilisateur peut choisir entre plusieurs modes de calcul lors des simulations TRIM :

- ✚ Un calcul condensé (rapide) qui permet de prendre en compte l'effet global d'un pas dans la cible sur la trajectoire de particule.
- ✚ Un calcul détaillé, où chaque collision va être simulée. Ce type de simulation est envisageable dans le cas de cibles minces. Néanmoins, la nécessité de simuler le parcours d'un nombre important des particules pour obtenir des distributions implique des temps de calculs relativement long. Des simulations condensées sont alors indispensables.

On simule le parcours des ions du néon et du xénon à partir de **SRIM – 2010**. D'habitude, on simule pour un certain nombre d'ions, pour notre cas on a pris $N = 10000$ ions. Une structure cristalline de CuInSe_2 de densité massique 5.77g/cm^3 a été supposée. L'énergie d'implantation que l'on a considérée est de 40 keV selon un angle d'incidence droit à la surface de l'échantillon. Les figures qui suivent présentent les résultats de simulation.

Chaque fois qu'un ion soit du xénon ou bien du néon subit une collision nucléaire avec les atomes de cible (CuInSe_2), une partie de son énergie initiale est transférée au noyau de l'atome – cible. Si la valeur de cette énergie est supérieure à l'énergie de liaison de ce dernier, celui-ci quitte son site et se déplace dans le matériau, constituant à son tour un projectile. Ainsi que chaque ion incident peut provoquer un déplacement de plusieurs atomes cibles au cours d'une trajectoire : c'est l'effet de recul.

La figure (2.7) montre le processus d'introduction en cascade des deux implants (a) pour le xénon, (b) pour le néon dans le CuInSe_2 .

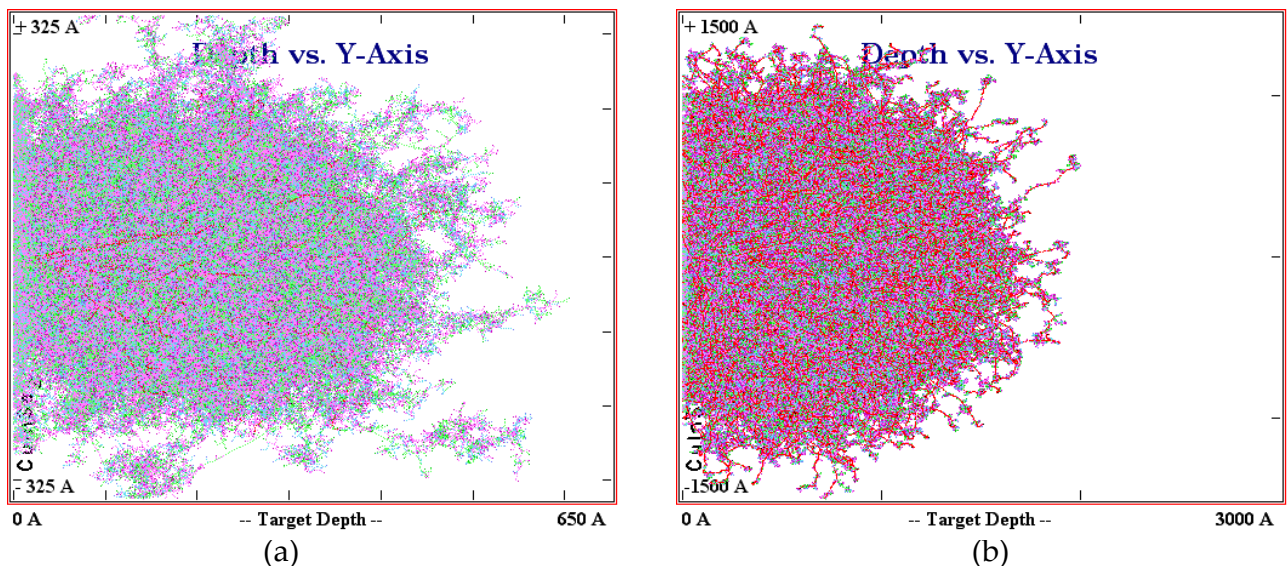


Figure (2.7). Parcours des ions (a) xénon, (b) néon accélérés à 40 keV dans le CuInSe_2 .

Dans notre cas on remarque que le déplacement des atomes est limité à une région très proche à la surface dans le cas des ions de xénon. Ceci est dû au fait que les ions de xénon sont lourds de nature par rapport aux ions de néon. On remarque que dans le cas des ions du xénon les atomes se déplacent jusqu'à une profondeur égale 650 Å, par contre les ions du néon qui sont plus légers leur déplacement atteint une profondeur de 2000 Å.

Le profil d'implantation se construit à l'aide des moments, la distribution spatiale dans le plan transverse des particules du faisceau est de type gaussien. En effet, le processus de diffusion multiple peut être globalement vu comme une marche aléatoire. Les ailes de diffusion, dues à la diffusion simple, n'apparaissent que lorsque le faisceau d'ions traverse des matériaux de très faible épaisseur. La figure (2.8) montre les profils de pénétration des deux implants, (a) pour les ions du xénon et (b) pour ceux du néon. On remarque que les ions du xénon se déplacent jusqu'à la profondeur d'environ 600 Å, son écart type est de $\Delta R_p = 170$ Å (c'est la gamme de désordre), et son parcours projeté est de 78 Å, alors que les ions du néon se déplacent à une profondeur d'environ 2500 Å, avec une gamme de désordre $\Delta R_p = 642$ Å, et de parcours projeté 340 Å.

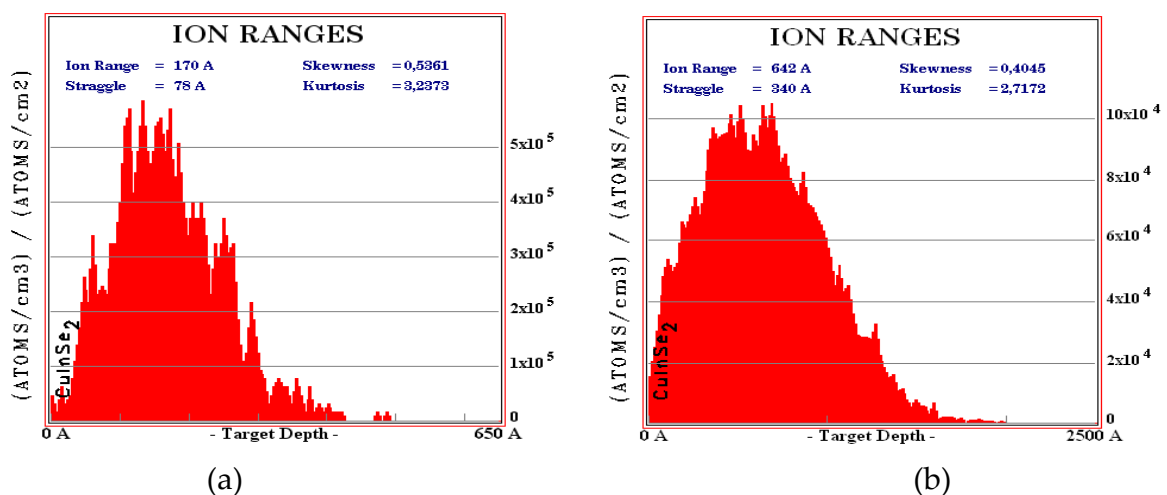


Figure (2.8). Profils de pénétration des ions (a) xénon, (b) néon dans le CuInSe₂.

La figure (2.9) montre les résultats de la simulation du phénomène d'ionisation du au xénon et au néon une fois introduit dans le CuInSe_2 . Ceci décrit l'énergie cédée aux électrons cibles. On remarque que dans le cas d'implantation du xénon, l'énergie transférée par les atomes en recul est plus grande que l'énergie transférée par les ions de Xe^+ . Par contre l'énergie transférée par les ions de Ne^+ est supérieure à l'énergie transférée par les atomes cibles.

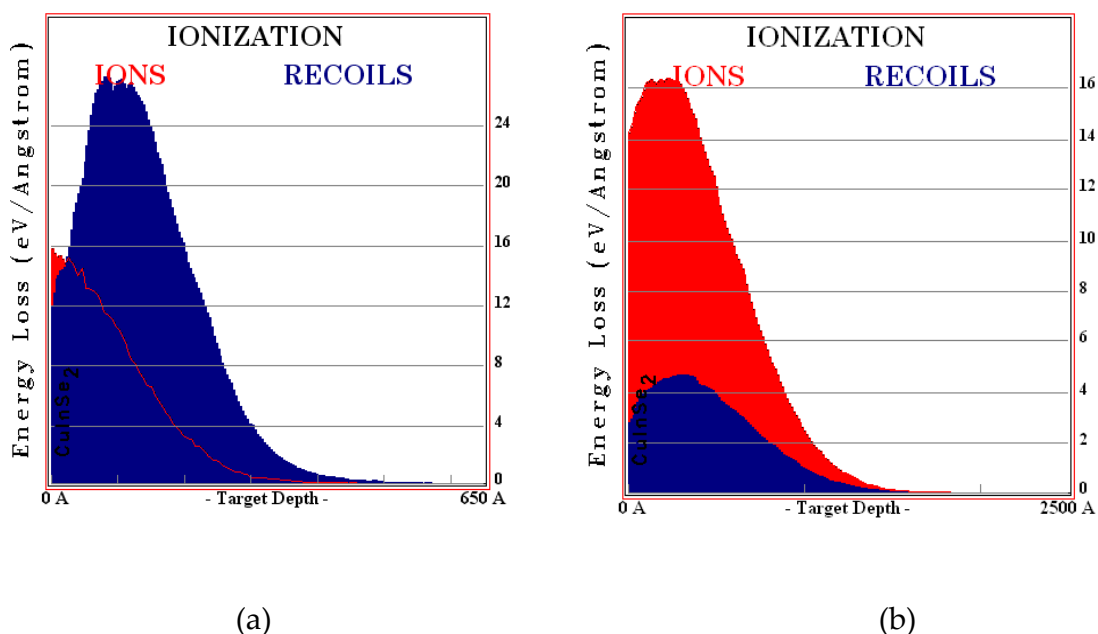


Figure (2.9). Pertes d'énergie par ionisation (a) pour le xénon, (b) pour le néon.

La figure (2.10) illustre les pertes d'énergie dues au processus d'ionisation et aux phonons. On remarque que la perte d'énergie due aux phonons est différente de celle de l'ionisation. La ligne rouge (au bas de la parcelle) montre la perte d'énergie aux phonons des ions, et les phonons sont produits presque exclusivement par les atomes de la cible roulante.

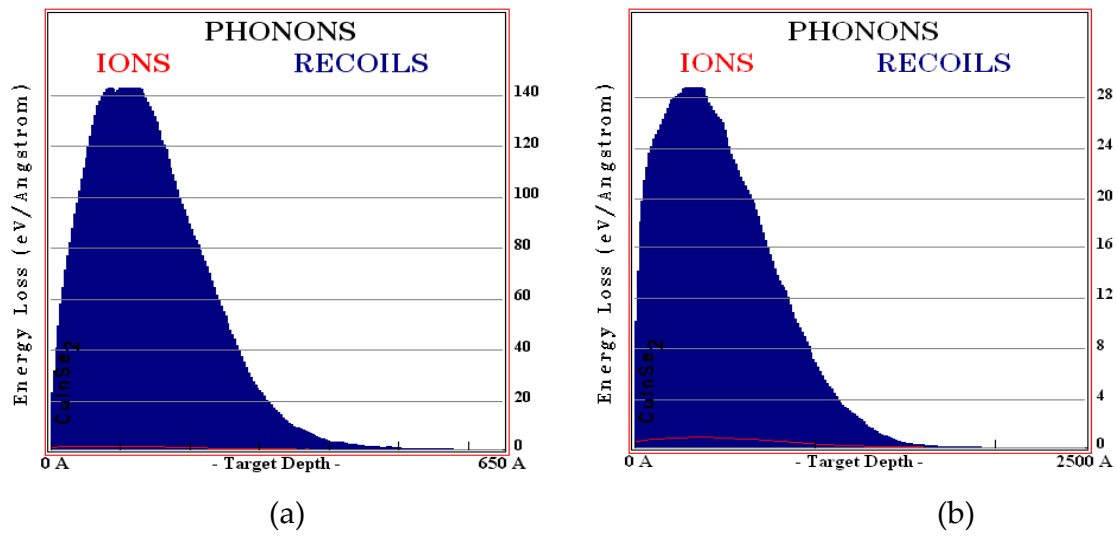


Figure (2.10). Création de phonons (a) par les ions de xénon, (b) par les ions de néon.

Dans la figure (2.11) on montre les résultats de simulation des endommagements créés dans la cible pour les deux implants.

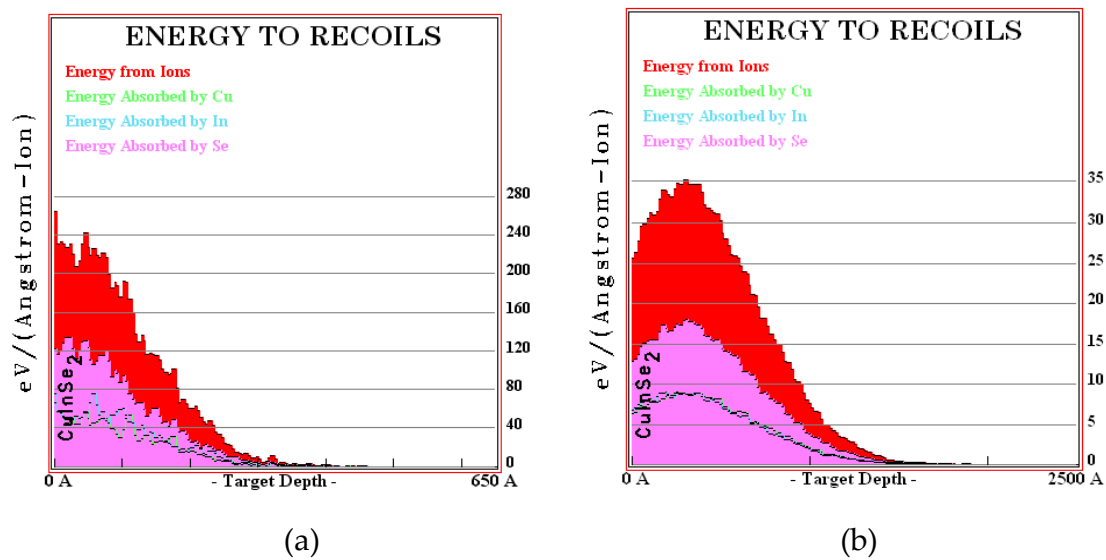


Figure (2.11). Les énergies absorbées par les atomes cibles (a) pour le cas du xénon, (b) le cas du néon.

Les événements des endommagements sont illustrés dans la figure (2.12). Ceux-ci décrivent trois phénomènes : le déplacement de la cible, le remplacement de collision et les lacunes créées soit de Cu, In ou Se. Le tableau (2.1) donne quelques statistiques concernant le nombre d'atomes déplacés, le nombre de sites vacants créés et le nombre de sites substitutionnels créés et tout ceci par ion introduit dans une structure de CuInSe₂.

Tableau (2.1). Statistiques sur les événements d'endommagements suite à l'implantation de 40 keV d'ions du xénon et du néon dans CuInSe₂.

	Xénon	Néon
Total déplacement	883/ion	652/ion
Total vacancies	867/ion	640/ion
Remplacement collision	16/ion	12/ion

2.8 Etude photoacoustique

La spectroscopie de photoacoustique est capable de détecter les désordres cristallins même aux doses inférieures à 10¹² ion/cm². Jusqu'à nos jours, il y a peu de données dans la littérature reliant les effets de l'implantation ionique aux propriétés optiques de CuInSe₂, c'est probablement due à la difficulté de séparer la contribution d'absorption de la couche implantée de celle du substrat. A Zegadi et ses co-équipiers [14-15] ont montré l'utilité de la technique photoacoustique dans l'étude de l'absorption des échantillons implantés à différentes doses et à différentes énergies. D'après leurs travaux il serait utile de séparer l'absorption de la couche implantée de celle du substrat. Ceci permettra de suivre l'évolution des défauts par rapport aux originaux après l'implantation d'un certain ion.

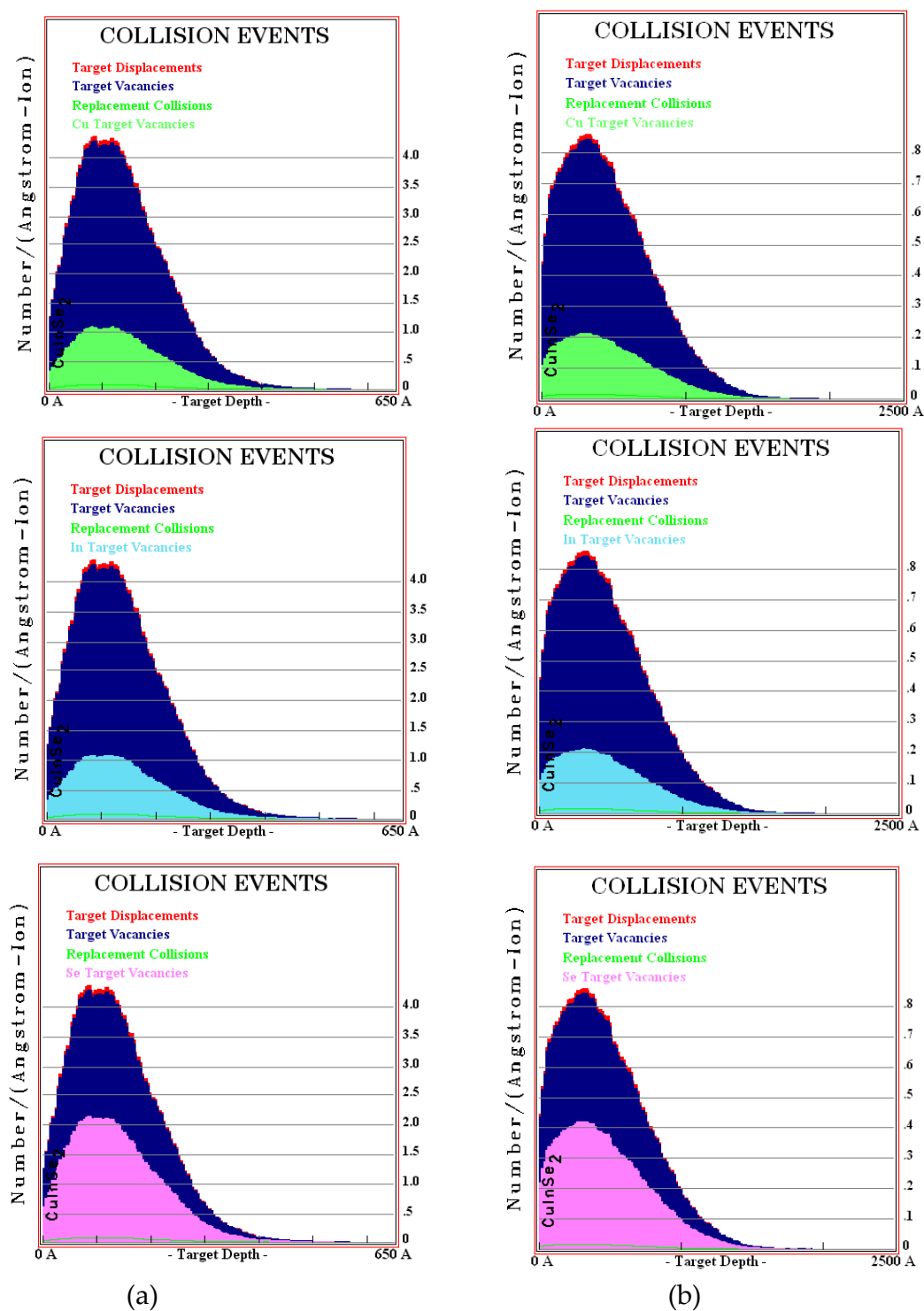


Figure (2.12). Événements de collision pour 40 keV: (a) xénon, (b) néon dans CuInSe_2 .

2.9 Conclusion

Dans ce chapitre, on a rappelé quelques notions de base sur l'implantation ionique dans les solides. On a introduit le logiciel SRIM-2010 qui est le plus utilisé actuellement par les spécialistes dans le domaine de l'implantation ionique. On a ensuite présenté les résultats de simulation utilisant SRIM-2010 sur les effets d'introduire le néon et le xénon avec une énergie de 40 keV dans les monocristaux de CuInSe_2 . Finalement, on a revu l'état d'art sur l'application de la spectroscopie de photoacoustique dans l'analyse des effets d'implantation dans le ce composé ternaire.

Références

- [1] A. Rockett, F. Abou-Elfotouh, D. Albin, M. Bode, J. Ermer, R. Klenk, T. Lommasson, T.W.F. Russell, R.D. Tomlinson, J. Tuttle, L. Stolt, T. Walter, T.M. Peterson, *Thin Sol. Films* 237 (1994) 1.
- [2] G.A. Landis, A.F. Hepp, *Proc. Europ. Space Power Conf.*, Florence (Italie), (1991) p. 517.
- [3] R.D. Tomlinson, A.E. Hill, M. Imanieh, R.D. Pilkington, A. Boodbarmo Hammachi, M.A. Slifkin, M.V. Yakushev, *J. Electronic Mater.* 20 (1991) 659.
- [4] C.A. Mullan, C.J. Keily, M.V. Yakushev, M. Imanieh, R.D. Tomlinson, A. Rockett, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 134 (1993) p. 547.
- [5] R.D. Tomlinson, A.E. Hill, G.A. Stephens, M. Imanieh, P.A. Jones, R.D. Pilkington, P. Rimmer, M.V. Yakushev, H. Neumann, *11th Europ. Conf. Photovolt. Sol. Energy*, Montreux (Suisse), (1992) p. 791.
- [6] M.V. Yakushev, H. Neumann, R.D. Tomlinson, P. Rimmer, G. Lippold, *Cryst. Res. Technol.* 29 (1994) 417.
- [7] Pierre-Noel Favennec, *L'implantation Ionique pour la Microélectronique et l'Optique*, Thèse d'état, Université de Sherbrooke (1993).
- [8] Mihai Bogdan Lazar, *Etude du Dopage par Implantation Ionique d'Aluminium dans le Carbure de Silicium pour la Réalisation de Composants de Puissance*, Thèse INSA de Lyon (France), 2003.
- [9] E. Balanzat, S. Bouffard, *Materials under irradiation*, Ed. A. Dunlop, R. Rullier-Albenque, C. Jaouen, C. Templier, J. Davenas, *Trans. Tech. Publications*, 7 (1992) p. 74.
- [10] Pierre-Emile Huillier, *Etude du comportement de l'hélium et des défauts lacunaires dans le tungstène*, Thèse doctorat, 2010.
- [11] J.P. Rivière, *Implantation ionique et les dépôts assistés par faisceau d'ions*, Thèse d'état, Ed. Hermès (2001).
- [12] P. Sigmund, *Phys. Rev. B* 5 (1969) 383.
- [13] Ziegler, J.P. Piersack, *SRIM-2010*.
- [14] A. Zegadi, I.A. Al-Saffar, M.V. Yakushev, R.D. Tomlinson, *Rev. Sci. Instrum.* 66 (1995) 409.

- [15] A. Zegadi, A. Bouloufa, M. Rouha, A. Messous, M.V. Yakushev, R.D. Tomlinson, 17^{eme} Europ. Photovolt. Solar Energy Conf, Munich (Allemagne) (2002) p. 1062.



Chapitre 3

*Etude des défauts induit dans CuInSe_2 par
l'irradiation du xénon utilisant la spectroscopie
photoacoustique à résolution de phase*

Chapitre 3

Etude des défauts induit dans CuInSe₂ par l'irradiation du xénon utilisant la spectroscopie photoacoustique à résolution de phase

Nous rapportons une étude détaillée sur les propriétés optiques de CuInSe₂ monocristallin implanté avec des ions du xénon avec une énergie de 40 keV et une dose de 5×10^{16} ions/cm² en utilisant la méthode de résolution de phase de la technique spectroscopique de photoacoustique (PRM-PAS). Les spectres photoacoustiques ont été mesurés dans la gamme d'énergie $0,7 < h\nu < 1,4$ eV avant et après l'implantation à des angles de phase différents en utilisant un spectromètre de haute résolution entièrement automatisé. Une fois la séparation des spectres est réalisée, une analyse sur l'impact du Xe⁺ sur la structure de défauts dans CuInSe₂ est présentée. Les résultats obtenus sont discutées à la lumière des résultats publiés dans la littérature.

3.1 Introduction

Le progrès considérable qui touche la spectroscopie photoacoustique (PAS) ces dernières années est du en grande partie à ses avantages dans l'étude du spectre d'absorption optique aussi bien qu'à sa possibilité d'analyse du profil en profondeur des échantillons [1-2]. Cette possibilité est basée sur le fait que le signal photoacoustique n'est seulement sensible qu'à la chaleur générée le long de la longueur de diffusion thermique de l'échantillon, $\mu_s = (2\beta_s/\omega)^{1/2}$ ou β_s est la diffusivité

thermique de l'échantillon, ω est la fréquence radiale de modulation de la lumière [3]. Lorsque la fréquence de modulation varie, la longueur de diffusion varie aussi. Celle-ci sert en réalité à balayer l'échantillon en sa profondeur, et de ce principe on obtient le profil en profondeur en faisant varier la fréquence de modulation [4].

A la différence des autres techniques spectroscopiques conventionnelles, la photoacoustique a l'avantage d'être capable de séparer la contribution d'absorption de la couche implantée (qui en général d'une épaisseur de quelques nanomètres) de celle du substrat (qui possède une épaisseur de quelques centaines de micromètre) [5-6]. La méthode de la spectroscopie photoacoustique par résolution de phase (PRM) est basée sur la variation de la phase du signal photoacoustique d'une manière à extraire les propriétés optiques des différentes couches constituant l'échantillon [5].

3.2 Historique

La technique de la spectroscopie photoacoustique utilisant la méthode de résolution de phase (PRM-PAS) est une nouvelle technique qui a été introduite très récemment et elle est utilisée dans plusieurs domaines de recherche. Elle consiste à introduire un déphasage ψ dans le signal PA afin de séparer différentes couches d'un matériau composé de plusieurs couches [7-8]. Adams et ses coéquipiers [9-10] ont été les premiers à l'avoir employé. Ils ont étudié un système où l'échantillon solide était composé de deux couches. L'utilisation de la technique (PRM-PAS) par O'Hara et ses coéquipiers [11] dans le domaine de biologie leur a permis de séparer le spectre de chlorophylle de celui de caroténoïde. Une théorie plus détaillée a été élaborée par Morita [12] pour déterminer le comportement de la phase du signal PA vis-à-vis l'épaisseur de la couche superficielle de l'échantillon composé de deux couches. Lima et ses coéquipiers [5] se sont intéressés aux cas des échantillons

composites. Ils ont trouvé que la contribution de chaque couche peut être résolue par une simple variation de phase.

3.3 Principe de la technique (PRM-PAS)

La théorie de base de la technique 'PRM-PAS' est assez simple. Nous supposons que l'échantillon soit composé de deux couches, A et B. A une fréquence de modulation fixe, le signal PA est la résultante des contributions de ces couches constitutives. Donc le signal photoacoustique, S , peut être vu comme le résultant des deux vecteurs (dont les longueurs S_A et S_B correspondent aux signaux des couches A et B, respectivement), avec un angle ϕ entre eux. Une fois l'angle est connu, un déphasage de 90° à partir du signal S_A nous permet d'obtenir la contribution du signal S_B , et inversement pour S_A .

En d'autres termes, en mesurant la variation de phase du signal PA d'un échantillon multicouches on peut, en principe, déterminer les contributions des différentes couches avec des temps de relaxation non radiatifs différents [5]. La méthode de résolution de phase qu'on a exploité dans la réalisation de ce travail est basée sur l'utilisation d'une fréquence de modulation fixe et des mesures simultanées des signaux en phase PA_0 et en quadrature PA_{90} et ceci en fonction de la longueur d'ondes. Ceci donne le signal PA résultant suivant la relation [5] :

$$PA(h\nu) = PA_0(h\nu) \cos(\phi) + PA_{90}(h\nu) \sin(\phi) \quad (3-1)$$

Pratiquement on mesure les dépendances spectrales des deux signaux PA_0 et PA_{90} , ensuite on varie l'angle de phase ϕ en utilisant un computer en recherchant les angles de phase pour lesquels seulement un des constituants A ou B est présent. De cette manière, on peut séparer les angles de phase de chaque spectre

individuellement sans être obligé de faire des mesures à différentes fréquences de modulation.

Pour un échantillon thermiquement épais, et dans sa région optique transparente et lorsque les processus non radiatifs de relaxation sont dominants, le temps de relaxation est obtenu directement à partir de la relation suivante [5]:

$$\varphi = \tan^{-1}(\omega \tau) - \tan^{-1} \left[\frac{1}{1 + (2 \omega \tau_{\alpha})^{1/2}} \right] \quad (3-2)$$

où τ est le temps de relaxation non radiatif, avec $\tau_{\alpha} = 1/(\alpha \beta_s)$, α le coefficient d'absorption. Le premier terme dans l'équation (3-2) décrit la contribution des processus de relaxation non radiatifs, tandis que le second terme décrit la diffusion thermique dans l'absorption optique en profondeur.

Une certaine précaution devrait être prise cependant dans l'interprétation de la signification physique de τ [13]. Le temps de relaxation que l'on peut mesurer en utilisant la spectroscopie photoacoustique n'est pas nécessairement approprié à celui du niveau énergétique initialement excité, mais plutôt à la durée de vie moyenne de l'énergie contenue dans une variété d'états avant de devenir chaleur. Par conséquent, on peut avoir un chemin non-unique de relaxation consistant de plusieurs étapes successives et la durée de vie mesurée est une durée de vie moyenne de production de chaleur.

3.4 Instrumentation de la (PRM-PAS)

Le spectromètre photoacoustique qui a été utilisé dans les mesures photoacoustiques est montré dans la figure (3.1). Une lampe halogène au xénon à arc

court de puissance de 300 W est utilisée comme la source de rayonnement. Le faisceau lumineux est modulé ON-OFF à l'aide d'un hacheur servo-contrôlé mécaniquement à la fréquence de 112 Hz. Le faisceau lumineux est dispersé à l'aide d'un monochromateur de haute précision, 0.06 mm/0.25 nm, dans la région optique proche à l'infrarouge. Ce dernier a une ouverture de $f/4$ avec une longueur de focalisation de 22 cm.

Dans la région d'intérêt (0.7 à 1.4 eV) on a utilisé un réseau (Grating) d'efficacité supérieure à 70% et d'un très faible niveau de lumière dispersée de moins que 0.05%. Le faisceau monochromatique modulé est ensuite filtré à l'aide d'un filtre qui ne laisse passer que la lumière de longueurs d'ondes proches à l'infrarouge, ainsi rejetant toute lumière qu'elle soit UV ou visible. Le faisceau ainsi filtré est dirigé à l'aide d'un miroir elliptique $f/0.7$. Celui-ci sert à focaliser le faisceau lumineux sur l'échantillon qui se trouve à l'intérieur de la cellule photoacoustique, de telle sorte que le rayon incident illumine seulement la partie implantée de l'échantillon. La cellule PA est de type gaz – microphone. Elle est fabriquée en acier inoxydable et dont sa conception est faite pour opérer loin de sa fréquence de résonance. Le microphone utilisé est de type BT1753 fabriqué par Knowles Electronics. Il est attaché à la partie extérieure de la cellule en utilisant une résine pour éviter tout genre de fuite de gaz où d'échange de gaz entre la partie intérieure de la cellule et l'extérieur. Il est connecté à travers un canal menant au compartiment de l'échantillon, et ceci pour éviter tout contact avec la lumière. Le signal de sortie du microphone détecté en phase (le signal PA) est en premier lieu amplifié en utilisant un amplificateur de précision AC ayant des pré-filtres. Ce signal ensuite alimente un amplificateur lock-in qui comprend un détecteur de phase sensible (PSD) et l'unité de référence. Cette unité fournit la fréquence de modulation du hacheur. La sortie du PSD est lue avec un voltmètre numérique de type Keithley de gammes automatiques. Un computer fait l'acquisition des données à travers l'interface IEEE 488. Ce computer contrôle aussi le monochromateur dans son balayage des

longueurs d'ondes. Les signaux en-phase et en-quadrature sont enregistrés en fonction de la longueur d'onde à une fréquence de modulation fixe [14].

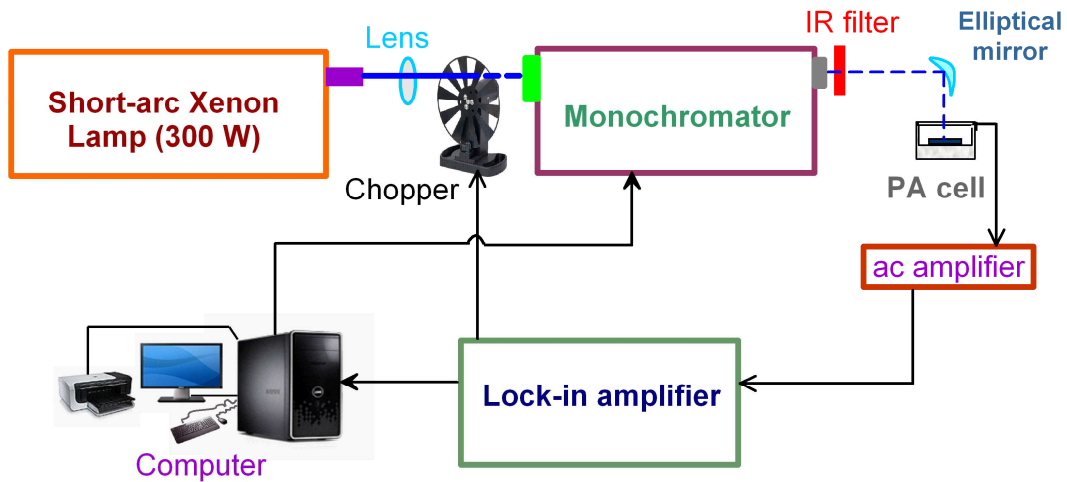


Figure (3.1). Principaux éléments constituant le spectromètre de photoacoustique.

3.5 Préparation de l'échantillon

L'échantillon CuInSe₂ utilisé pour l'étude de l'implantation est un monocristal de conductivité électrique de type p coupé à partir du milieu d'un lingot monocristallin préparé en utilisant la technique de Bridgman à translation verticale (TVB) [15-16]. Sa composition élémentaire a été déterminée en utilisant la spectroscopie de fluorescence à rayons X et qui a révélé le contenu de 24% de cuivre, 26% d'indium et 50% de sélénium. Avant de procéder à l'implantation de l'échantillon, celui-ci était poli et traité chimiquement à l'aide d'une solution de 1% de Brome dans du méthanol des deux cotés pour s'assurer que tout changement suite à l'implantation sur les propriétés du cristal serait détecté.

L'implantation du xénon est faite avec une énergie de 40 keV et d'une dose de 5×10^{16} ions/cm². Elle était réalisée en utilisant un séparateur d'ions de type de Freeman. Le courant était de l'ordre 2-5 μ A/cm² ce qui correspond à un temps

d'implantation un peu moins de deux heures pour une fluence de 5×10^{16} ions/cm². Pour améliorer l'homogénéité de l'implantation, le faisceau est focalisé sur une taille de 1x2 mm². L'enceinte dans laquelle est placé l'échantillon pendant l'implantation est sous vide (10^{-6} mbar). Le porte échantillon peut être refroidi par un flux d'air froid afin de diminuer sa température. L'implantation a été réalisée à la température ambiante.

3.6 Résultats et discussion

Plusieurs propriétés physiques du composé ternaire CuInSe₂ et ses alliages Cu(In,Ga)Se₂ sont principalement contrôlées par les défauts intrinsèques causés par la déviation de l'état idéal de la stoechiométrie. Cependant, il est attendu que l'interprétation des effets d'implantation sur les propriétés du composé CuInSe₂ sera une tâche difficile puisqu'il est nécessaire de considérer le dopage non seulement effectué en raison des espèces implantées elles-mêmes, mais aux changements également effectués sur les concentrations absolues et relatives des défauts intrinsèques provoqués pendant l'implantation, et qui vont affecter de manière significative les propriétés du composé [17-18].

L'analyse de seulement l'influence des endommagements suite à un processus d'implantation ionique sur les propriétés optiques des semiconducteurs est importante. Elle est habituellement simulée en implantant des gaz nobles dans le composé CuInSe₂. Dans notre cas on a choisit le xénon puisqu'il ne produit aucun effet de dopage extrinsèque. Ce choix est aussi dicté pour vérifier la dureté de ce composé aux radiations, un des propriétés physiques des plus importants de ce semiconducteur.

La figure (3.2) illustre l'effet de l'implantation ionique du xénon dans le substrat de CuInSe₂ de type p, en comparant les spectres d'amplitude PA normalisés

avant et après l'implantation. De faibles changements peuvent être observés entre les deux spectres dans la gamme à faible absorption (région 1) : seulement les niveaux d'amplitude de quelques transitions qui ont augmentés en magnitude après l'implantation. L'estimation des énergies d'ionisation pour chaque niveau (en tenant compte de la position énergétique du centre du pic), les données sont résumées dans le tableau (3.1).

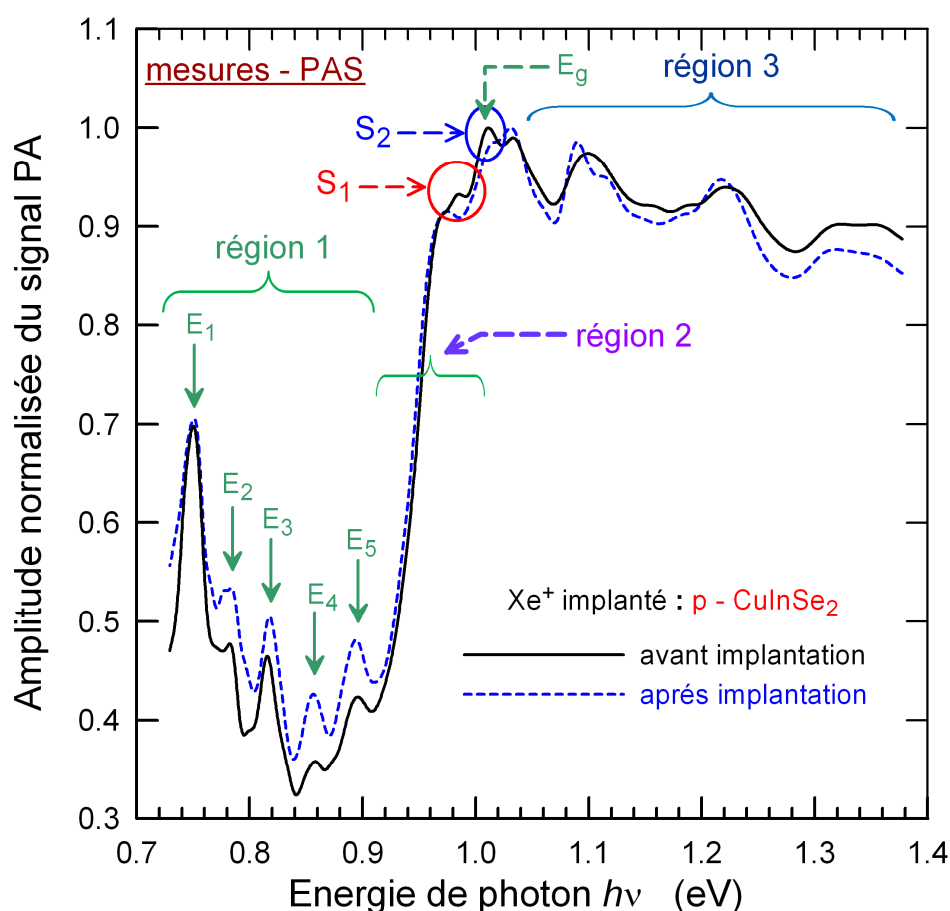


Figure (3.2). Comparaison entre les spectres PA avant et après l'implantation du Xe^+ dans CuInSe_2 . Les mesures PAS sont faites à $f = 112$ Hz.

Les variations sont principalement observées au-dessus de bord fondamental d'absorption ($h\nu = 0.92 - 1.02$ eV), l'introduction des ions du xénon a fait décaler le maximum du bord fondamental (indiqué sur la figure par S_2) vers une énergie plus

élevée. On remarque aussi une légère variation entre les épaules situées auprès du maximum du bord fondamental d'absorption (S_1), c'est l'épaule observée dans les échantillons de type p dans ce type de matériau.

Tableau (3.1). Energies d'ionisation des défauts observés dans l'échantillon p-CuInSe₂ implanté avec du xénon avec une énergie de 40 keV et une dose de 5×10^{16} ions/cm² (**D** : donneur, **A** : Accepteur).

Paramètres	Niveaux énergétiques de défauts (meV)		Activité électrique [18]
	Résultats obtenus (meV)	Résultats publiés (meV) [18]	
E_g	1.004 eV	1.01 eV	
S_1	19	19 ± 1	D, A
E_5	104	120 ± 4	D, A
E_4	147	154 ± 7	A
E_3	184	190 ± 6	D,A
E_2	230	232 ± 8	D
E_1	259	258 ± 6	A

En ce qui concerne le type de conductivité électrique, le composé CuInSe₂ est resté de type p après le processus d'implantation. L'analyse des propriétés électriques de CuInSe₂ implanté avec le xénon a été rapportée dans la littérature [19]. La résistivité du matériau augmente aux faibles doses et diminue aux fortes doses

suivies par un changement de types de conductivité électrique dans le cas des échantillons de type *n* envers *p*.

La croissance dans la résistivité aux faibles doses a été attribuée à la dispersion des porteurs de charges aux défauts étendus tandis que sa diminution à des doses plus élevées a été liée à la création des états accepteurs intrinsèques [19]. Dans une autre étude utilisant la microscopie électronique à haute résolution (HREM) [20], il a été rapporté que les endommagements provoqués par les ions du xénon sont extensifs. Il a été aussi montré que l'amorphisation ne se produit pas dans les cristaux CuInSe₂ implantés avec du xénon avec l'énergie de 40 keV jusqu'à la dose de 10^{17} ions/cm², mais seulement des défauts d'empilement, de dislocation et de type plane orientée suivant la direction (112) qui ont été observés à une profondeur maximale de 330Å.

Notre principal objectif dans ce travail est de séparer le spectre de la couche implantée de celui du substrat "le massif CuInSe₂" en appliquant la technique (PRM-PAS).

On suppose que le signal PA atteignant le microphone est le résultant de deux vecteurs (celui de la couche implantée et celui du substrat). Le signal de la couche implantée est en phase (angle de phase = 0°) et celui du substrat qui est en quadrature (angle de phase = 90°).

La figure (3.3) illustre les dépendances spectrales de l'amplitude du signal PA normalisé des signaux en-phase (mesuré à 0°), en-quadrature (mesuré à 90°) et de l'échantillon avant son implantation. Les mesures photoacoustiques ont été prises à la température ambiante à la fréquence de modulation de 112 Hz à partir de l'échantillon p-CuInSe₂ implanté avec du xénon (avec une énergie de 40 keV et une dose de 5×10^{16} ions/cm²). Peu de changements sont observés entre le spectre non

implanté (vierge) et celui en-quadrature. Un décalage significatif du maximum du bord fondamental d'absorption (indiqué sur la figure par E_g) est aussi observé, avec sa limite supérieure qui coïncide bien avec la valeur de l'énergie de gap publiée dans la littérature pour les monocristaux CuInSe₂ ($E_g = 1.01 - 1.02$ eV). Cependant dans la région opaque de ce composé (région 3 : région de saturation), le spectre mesuré à un angle de phase de 0° est plus déformé que celui mesuré à un angle de phase de 90°. Cette région décrit généralement la surface de l'échantillon et donne des informations sur l'effet des réflexions dans l'échantillon [21]. Dans la région de faible absorption (région 1), les spectres présentent les cinq principaux pics (défauts), ceux-ci ont été associés à des transitions entre les états de défauts et les bandes de conduction/valence [18-22].

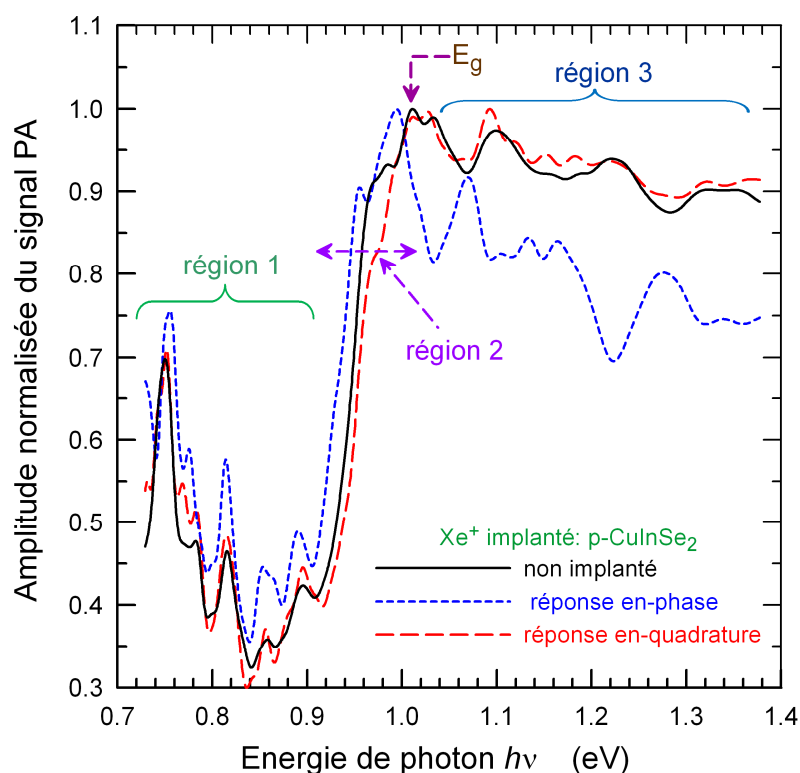


Figure (3.3). Dépendance spectrale de l'amplitude du signal PA normalisé en fonction de l'énergie de photon des trois signaux vierge, en phase et en quadrature mesurés à la température ambiante d'un échantillon CuInSe₂ implanté avec du xénon.

Afin d'extraire le spectre de la couche implantée de celui du spectre du substrat, on procède à l'application du logiciel que l'on a développé en jouant sur l'angle de phase et des signaux mesurés à 0° et 90°. On commence avec celui de la surface, c'est-à-dire de la couche implantée. Généralement, celui qui se rapproche à décrire l'état de surface est mesuré à 0°. En conséquence, la première couche a été résolue à un angle de phase de -36° représentant le comportement spectral de l'échantillon proche à sa surface tandis que la deuxième couche, qui a été résolue à un angle de 75°, représentant la couche qui vient juste après. La méthode a été décrite en détails dans la référence [23].

La figure (3.4) illustre la dépendance spectrale du signal PA normalisé en fonction de l'énergie de photon pour les spectres résolus à -36° et 75° en comparaison avec le spectre mesuré de l'échantillon avant le processus d'implantation.

On remarque que la forme du spectre obtenu à un angle -36° est complètement différente de celui de l'échantillon avant son implantation. Il est déformé et ne contient aucune information sur le bord fondamental de CuInSe₂, sa caractéristique d'un semiconducteur. Par conséquent, ce n'est plus un spectre d'un échantillon CuInSe₂, mais plutôt d'une autre structure différente.

Ce résultat va en accord avec le travail publié par Zegadi et ses coéquipiers [24] ou ils ont montré que la surface de l'échantillon implanté à de telles énergies et doses est affectée d'une manière significative suite à l'introduction du xénon (avec une énergie de 40 keV et une dose de 5×10^{16} ions/cm²).

En ce qui concerne le spectre du substrat, la contribution de l'absorption est résolue à un angle de phase de 75°. Le spectre résolu ressemble à celui de l'échantillon non-implanté.

L'étude de la morphologie de la surface de l'échantillon CuInSe₂ avant et après son implantation avec le xénon a été vérifiée en utilisant un microscope électronique de balayage (MEB).

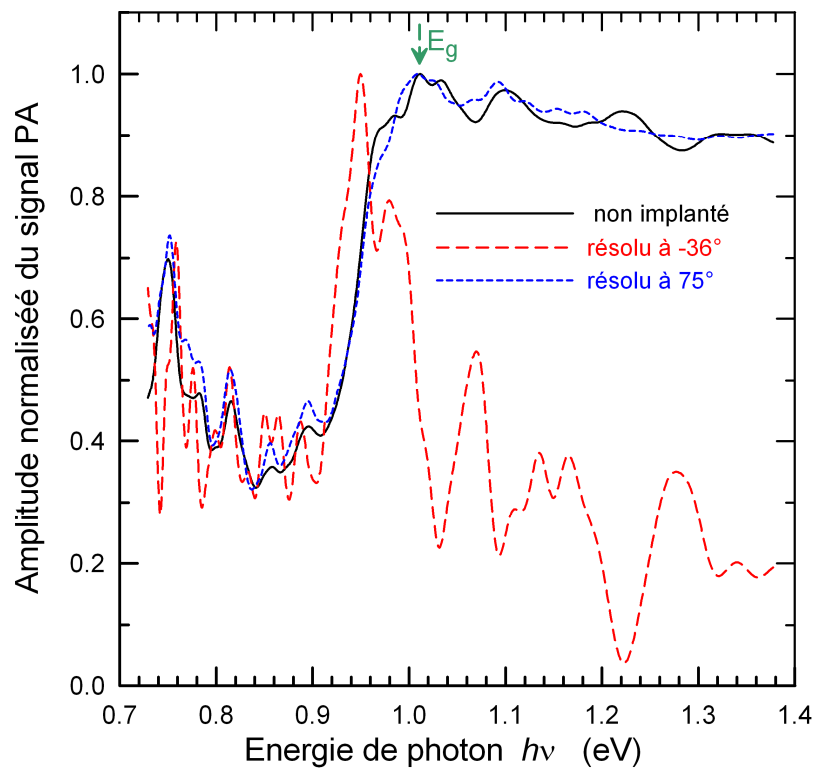


Figure (3.4). Dépendance spectrale du signal d'amplitude PA normalisé montrant la comparaison entre le spectre de l'état vierge, le spectre de la couche implantée résolu à -36° et celui du substrat résolu à 75°.

La figure (3.5) montre la morphologie de la surface de l'échantillon avant son implantation, mais juste après les processus de polissage mécanique et de traitement chimique. Malgré le fait que la surface avait à vue d'œil un aspect brillant, on voit clairement dans cette image que des traces dues au polissage mécanique restent évidentes malgré le traitement chimique dans la solution (0.5 - 1 % de brome dans du méthanol). Néanmoins, ces caractéristiques n'affectent pas la réponse PA [14].

Les figures 3.6 (a et b) montrent des images de morphologie de la surface de l'échantillon implanté au xénon de CuInSe₂. La figure 3.6 (a) (au centre de la zone implantée de l'échantillon) elle indique des processus de pulvérisation et d'érosion ayant lieu. Par contre dans la figure 3.6 (b) (loin du centre de l'implantation), elle

indique la formation de soufflures dans la surface. La pulvérisation de la surface est généralement observée dans le cas d'implantation à de hautes doses. La formation de soufflures est due au fait que l'implantation du xénon a menée à la création de bulles de gaz (précipités) juste au-dessous de la surface de l'échantillon (dans la région implantée de l'échantillon) [22]. Ayant arrivé a leurs seuil de saturation, les bulles ont explosées laissant derrière des creusets.

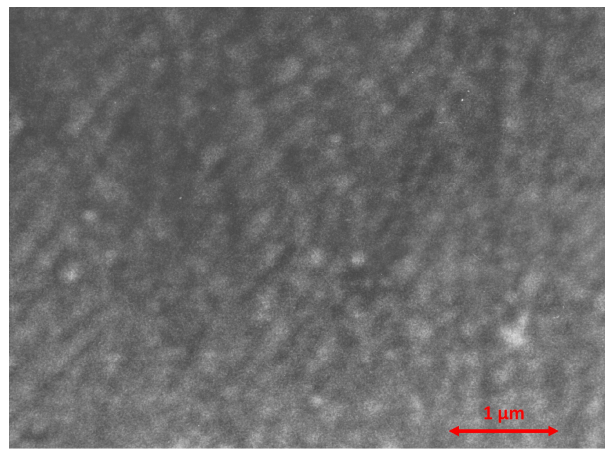
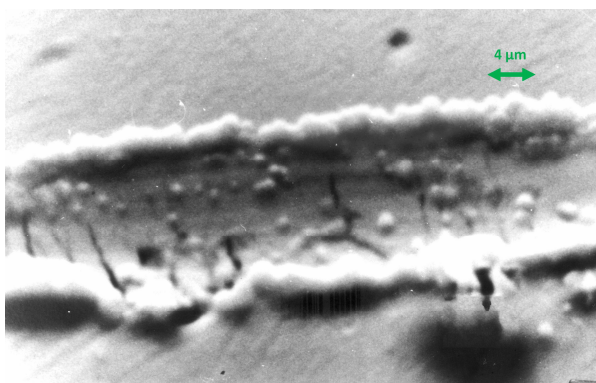


Figure (3.5). Morphologie de la surface de l'échantillon CuInSe_2 avant son implantation.



(a)



(b)

Figure (3.6). Morphologie de la surface de CIS après l'implantation avec du xénon
(a) (au centre d'implantation), (b) (loin de centre d'implantation).

Une simulation du profil de l'implant Xe⁺ avec une énergie de 40 keV dans CuInSe₂ est montrée dans la figure (3.7). Ce profil est généré en utilisant le logiciel **SRIM-2010** [25]. La simulation a été réalisée pour 10000 ions sur une épaisseur de 600 Å. La simulation a donné une gamme moyenne de désordre cristallin de 168 Å une gamme moyenne projetée de 77 Å. La forme de la distribution des ions implantés peut être divisée en deux régions. Le premier est près de la surface dans laquelle la densité des ions implantés croît très rapidement avec la profondeur. Celle-ci s'étend jusqu'à 140 Å où la densité des ions atteint son maximum. La deuxième région s'étend de ce maximum à la profondeur 450 Å. Dans cette région on observe une diminution de la densité des ions avec un ralentissement dans la pente.

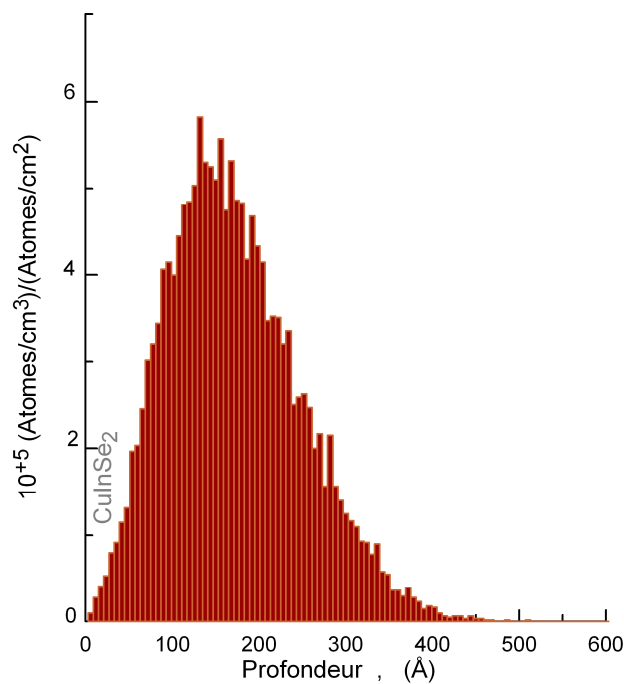


Figure (3.7). Simulation de profil en fonction de profondeur pour 40 KeV des ions du xénon dans un substrat de CuInSe₂.

Maintenant, étant donné que la couche implantée ait subie en sa structure un changement signifiant, la question qui se pose est "est-ce qu'il y'a des variations par rapport aux défauts au niveau du substrat ?".

Le but de cette partie est de suivre l'évolution des défauts par rapport aux originaux après l'introduction des ions du xénon dans le substrat. Pour cela, on compare le spectre d'absorption photoacoustique résolu à un angle de phase $\theta = 75^\circ$ (celui du substrat obtenu par la résolution de phases) par rapport au spectre d'absorption obtenu de l'échantillon avant son implantation.

La dépendance spectrale du coefficient d'absorption $\alpha(h\nu)$ dans la région du bord fondamental calculée à partir des spectres d'amplitude du signal est illustrée dans la figure (3.8).

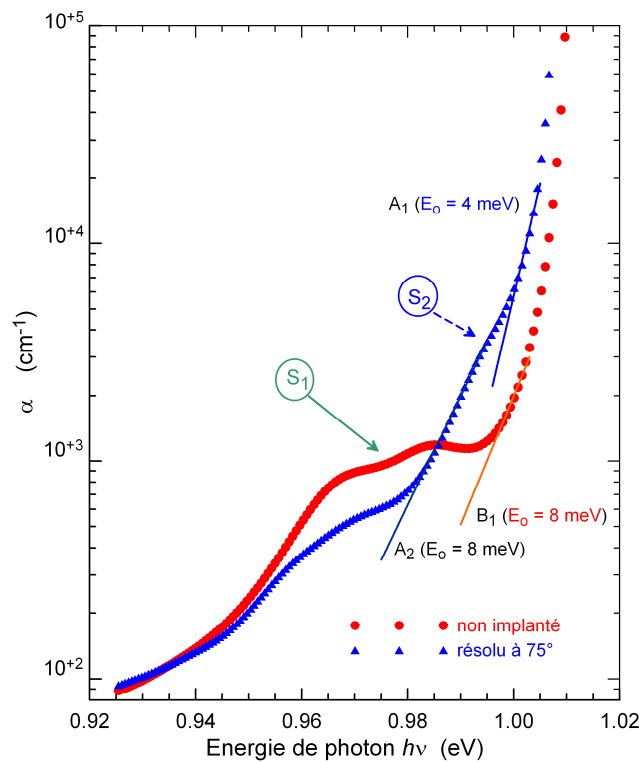


Figure (3.8). Dépendance spectrale du coefficient d'absorption des spectres (avant implantation, substrat coté implanté résolu à 75°).

L'implantation des ions du xénon a affecté d'une manière significative l'épaule qui apparaît auprès du maximum du bord fondamental (indiquée par S₁), celui-ci

peut être du à un défaut superficiel accepteur (un défaut de niveau), ce genre de défaut contrôle le type de conductivité électrique de l'échantillon [22].

A des énergies plus élevées nous remarquons l'apparition d'une nouvelle épaulement, indiquée par S₂. Au dessus de S₁ et S₂, les spectres d'absorption exposent plusieurs lignes droites indiquant la présence des états de défauts qui ont une dépendance exponentielle sur l'énergie de photon de la forme [26] :

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 e^{h\nu / E_0} \quad (3-3)$$

où E_0 est un paramètre d'énergie qui caractérise l'extension de la densité d'état dans la bande interdite. L'analyse des données dans cette région particulièrement du spectre de l'échantillon non implanté, indique la présence d'un niveau B₁ ayant une énergie d'ionisation de 8 meV caractéristique d'un défaut léger. Dans la littérature, celui-ci est attribué au V_{Se}, un niveau donneur [27].

En ce qui concerne le spectre du substrat du côté implanté et qui est résolu à un angle de phase de 75°, on remarque la présence de deux défauts superficiels ayant des énergies d'ionisation entre 4 et 8 meV, ils ont été attribués au défaut donneur V_{Se} [27]. Aux énergies de photon ($h\nu > 1$ eV), les spectres d'absorption augmentent rapidement vers 10⁺⁵ cm⁻¹ indiquant la nature du bord fondamental d'absorption.

Les positions énergétiques des centres des pics S₁ et S₂ sont trouvées lorsqu'en fait la soustraction de spectre concerné de celle de la pente linéaire se situant au-dessous du pic [28]. Les résultats sont montrés dans la figure (3.9).

En ce qui concerne le spectre de substrat (côté implanté résolu à 75°), on constate la disparition du niveau S₁₂, et l'apparition d'un nouveau pic de défaut S₂ avec une position énergétique à $h\nu = 0.994$ eV.

Le paramètre essentiel pour caractériser un semiconducteur ternaire CuInSe₂ est la quantité d'énergie maximum nécessaire pour 'briser' une liaison de valence, c'est bien évidemment dans le modèle des bandes, la distance en énergie entre le

sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, cette quantité est appelée largeur de bande interdite ou bande de gap E_g .

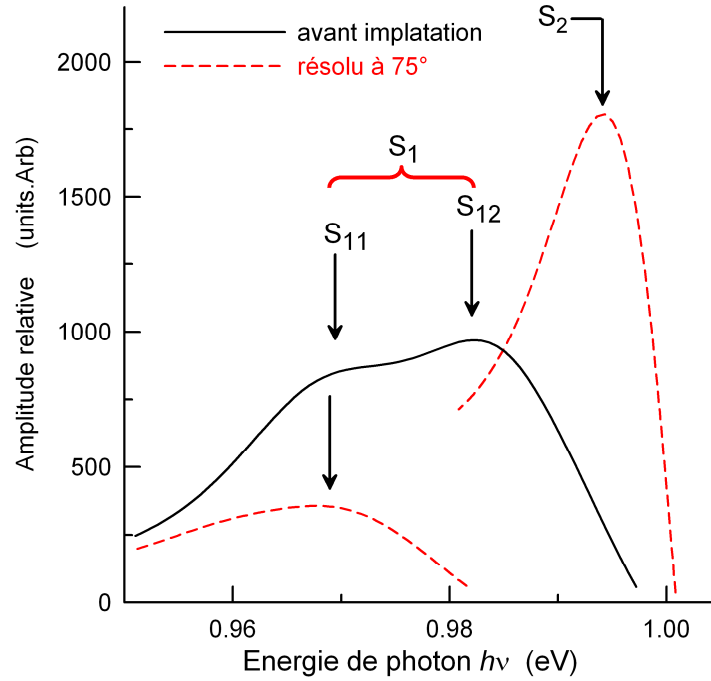


Figure (3.9). Distributions spectrales des épaules S_1 et S_2 .

La figure (3.10) montre la distribution spectrale de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de photon ($h\nu$) déterminée à partir du spectre PA mesuré de l'échantillon avant son implantation.

L'analyse des données expérimentales montre que pour $h\nu \geq E_g$ (la hauteur de gap), le spectre d'absorption peut être décrit par la relation suivante :

$$(\alpha h\nu) = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3-4)$$

où A est une constante.

Ceci implique que CuInSe₂ est un semiconducteur à bande directe, la valeur d'énergie de gap E_g est obtenue en extrapolant la courbe montrée sur la figure (3.9) à 0, on a trouvé $E_g = 1.001$ eV.

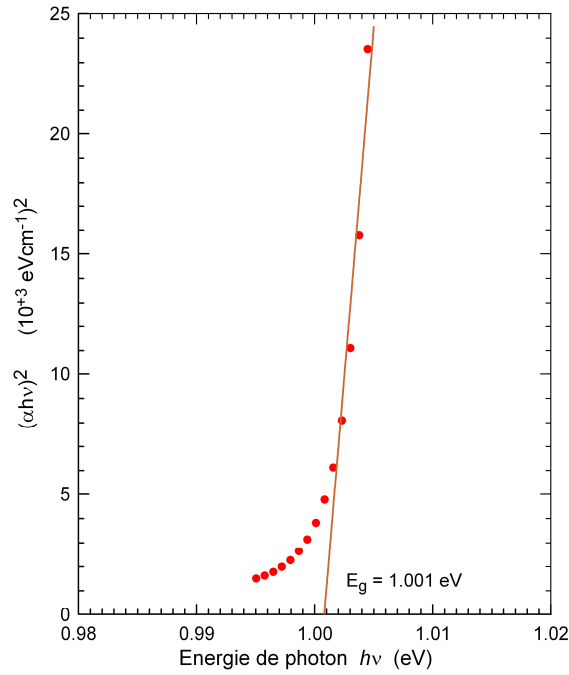


Figure (3.10). Détermination de la bande interdite E_g de l'échantillon avant qu'il soit implanté.

L'énergie de gap déterminée à partir de spectre résolu à l'angle de phase de 75° de l'échantillon implanté est trouvée très proche de celle de l'échantillon non-implanté. Par conséquent, on peut dire que l'implantation du xénon ne crée pas des couches amorphes.

Les énergies d'ionisation des états de défauts S_{11} , S_{12} , et S_2 sont déterminées à partir de la différence entre l'énergie de gap et la position énergétique des centres des pics S_{11} , S_{12} et S_2 . Ceux sont 34, 20, et 7 meV, respectivement. Les premiers défauts 20 et 34 meV ont été attribués au V_{Cu} , c'est un niveau accepteur, alors que le troisième défaut a été attribué à V_{Se} , un niveau donneur.

Dans la figure (3.11), on montre les pics observés dans la queue du spectre d'absorption. Chaque pic reflète un défaut. Cinq de ces défauts sont toujours présents dans les spectres d'échantillons vierges. On remarque l'apparition de deux nouveaux défauts supplémentaires E_{Xe1} et E_{Xe2} . En considérant ces résultats, il est évident que

les propriétés électriques et photoconductrices d'un monocristal de CuInSe_2 implanté avec du xénon sont essentiellement déterminées par les changements de l'équilibre de défauts intrinsèques [29]. Malheureusement, la technique de la spectroscopie de photoacoustique n'est pas suffisante pour déterminer l'activité électrique du défaut qu'il soit de type donneur ou bien de type accepteur.

On détermine l'énergie d'ionisation de chaque centre du pic (représentant un défaut). Le pic E_5 peut être attribué soit à un défaut donneur soit à un défaut accepteur, mais aucune décision finale n'est prise jusqu'à maintenant, même dans la littérature. Des mesures électriques sur des cristaux de CuInSe_2 de type p [30] ont révélé la présence d'un défaut accepteur intrinsèque avec une énergie d'ionisation située dans la gamme 110- 120 meV, alors qu'un défaut donneur ayant presque la même énergie d'ionisation 115 meV a été détecté par la mesure de photoluminescence [31].

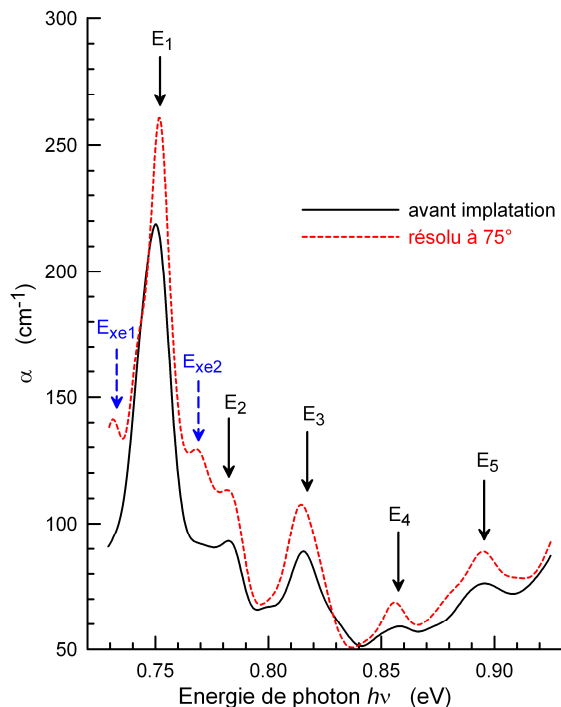


Figure (3.11). Dépendance spectrale du coefficient d'absorption des deux spectres (avant implantation, et du substrat coté implanté résolu à 75°).

Le défaut E_4 a été attribué à un accepteur, son énergie d'ionisation est en accord avec celle d'un défaut accepteur de 160 meV déterminé dans le composé CuInSe_2 , mais qui était riche en indium en utilisant la technique de la spectroscopie d'admittance [32]. Par ailleurs, un défaut ayant une énergie située dans la gamme 140-160 meV a été aussi observé dans les spectres de photoconductivité [33].

L'affectation du défaut E_3 reste jusqu'à maintenant indéterminée. On rappelle que la technique spectroscopique de photoacoustique détecte les processus non radiatifs, alors que les techniques de mesures utilisées ailleurs mesurent en majorité les processus radiatifs. Donc, ce n'est pas étonnant de détecter un nouveau défaut.

Un défaut accepteur avec une énergie d'ionisation de 190 meV a été observé dans le CuInSe_2 en couches minces de type p [34]. Mais des mesures DLTS (Deep Levels Transient Spectroscopy) récentes [35] confirment non seulement la présence d'un défaut comme un dépiégeage de trous avec une énergie d'activation de 186 meV, mais en plus, révèlent aussi un dépiégeage des électrons avec une énergie d'activation de 182 meV [33].

Finalement, les défauts E_2 et E_1 peuvent être attribués à des défauts donneur et accepteur, respectivement. Un défaut donneur intrinsèque avec une énergie d'activation située dans la gamme 220-225 meV a été identifié dans les monocristaux de CuInSe_2 par des mesures électriques et des études d'absorption optique [30]. Tandis que, E_1 peut être attribué à un défaut de type accepteur lequel a été détecté en utilisant DLTS sur des monocristaux de CuInSe_2 ayant une énergie d'activation de 250 meV [35] et dans des couches minces ayant 260 meV [36].

L'implantation du xénon a introduit des défauts additionnels $E_{\text{Xe}1}$ et $E_{\text{Xe}2}$ dans le spectre d'absorption de CuInSe_2 du côté implanté (c-à-d dans le spectre résolu à un angle de phase de 75°) aux énergies de photon 0.731 et 0.768 eV, respectivement.

Il existe deux interprétations possibles. Dans l'analogie des modèles de la formation des défauts particulièrement appliqués au cas de l'effet d'implantation du xénon sur les propriétés du monocristal de CuInSe_2 , Tomlinson et ses co-équipiers

[19] ont proposé que des défauts de type accepteur sont créés pendant l'implantation du xénon. Donc ces ions diminuent la concentration des électrons, les électrons d'un niveau donneur E_D remplissent les trous d'un niveau accepteur, alors il y a un dépiégeage des accepteurs. Cependant, on ne peut exclure que ces défauts sont aussi de nature intrinsèque et leur origine se situe dans les réseaux cristallins endommagés et qui sont produits suite à l'implantation du xénon. En effet un défaut accepteur intrinsèque avec une énergie d'activation variant selon les données existantes dans la littérature [35-36] entre 250 à 260 meV a été déduit des mesures DLTS. Donc, on peut dire que les défauts détectés par la technique de la spectroscopie photoacoustique sont des défauts accepteurs [38].

Maintenant on se pose la question : est-ce qu'il est possible d'avoir un changement dans les propriétés électriques des cristaux CuInSe_2 suite à l'implantation avec du xénon. Les spectres photoacoustiques montrent que l'intensité des défauts $E_2 - E_1$ se réduit après l'implantation. En revanche, la concentration de ces défauts est complètement reconstituée. Ces deux défauts suggèrent qu'en conclusion qu'il y'a ici un système de compensation, et delà on parle de passivation. D'autres défauts y contribuent aussi au processus de passivation. Donc aucune prédiction ne peut être faite quand à l'influence de cet effet sur les propriétés électriques particulièrement sur la concentration des défauts. La situation devient plus compliquée si les défauts E_5 , E_4 et E_3 sont tenus en compte. A partir des spectres photoacoustiques, il est évident que la concentration de ces défauts est distinctement augmentée après l'implantation du xénon.

L'augmentation dans la concentration des défauts est due aux endommagements produits dans le réseau cristallin pendant l'implantation du xénon. Si cette supposition est vraie, donc on peut dire que les changements dans les concentrations des défauts E_5 à E_3 , en particulier le défaut E_5 , provoquent une augmentation nette dans la concentration des accepteurs, en analogie à l'effet d'implantation des gaz nobles sur les propriétés électriques de CuInSe_2 de type n et p

[19]. En se basant sur les arguments discutés jusqu'à présent, nous arrivons à la conclusion que la conversion du type de la conductivité électrique n à p [19] suite à l'implantation du xénon ne peut être produite qu'après la création de défauts additionnels ayant une haute concentration.

Les concentrations de cinq défauts intrinsèques (donneur et accepteur) $E_5 - E_1$ dont les énergies d'ionisation sont situées dans la gamme 104 à 259 meV ont été affectées sous l'effet de l'implantation du xénon. Des défauts additionnels se sont créés comme résultat de l'introduction des ions du xénon. A priori, ces défauts sont de type accepteur ayant des énergies d'ionisation $E_{Xe1} = 270$ meV et $E_{Xe2} = 233$ meV en tenant compte de la valeur de l'énergie de gap ($E_g = 1.001$ eV). En effet, plusieurs défauts intrinsèques avec des énergies d'ionisation proches des valeurs déduites de ce travail ont été rapportés dans la littérature, en particulier pour les niveaux profonds E_{Xe1} , E_{Xe2} [27-37]. Les origines de E_{Xe1} et E_{Xe2} peuvent être dus au dépiégeage des électrons au niveau accepteur, ou bien à des lacunes de cuivre V_{Cu} ou à des atomes de cuivre en des sites interstitiels Cu_i .

3.7 Conclusion

Dans ce chapitre, on a montré l'utilité de la méthode de résolution de phase de la technique spectroscopique de photoacoustique dans la caractérisation du semiconducteur CuInSe₂ implanté avec des ions d'un gaz noble qui est le xénon. En utilisant pour la première fois dans son genre cette méthode on a pu séparer le spectre de la couche implantée de celle du substrat. Ceci nous a permis de suivre l'évolution de la population des défauts et d'étudier les effets produits sur les propriétés optiques du composé CuInSe₂ suite à son implantation avec des ions du xénon (avec une énergie de 40 keV et dose de 5×10^{16} ions/cm²). Les résultats révèlent la création de deux nouveaux défauts, le plus probable c'est des défauts accepteurs.

La morphologie de la surface de CuInSe₂ a été étudiée en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB) et a révélé que les ions du xénon mènent à

un changement tout à fait drastique de la couche implantée suite à la formation des bulles de gaz (précipités). L'implantation du xénon a mené également à l'érosion et à la pulvérisation de cette couche de CuInSe₂. Ce résultat met en doute tout ce qui se dit sur la dureté de ce composé vis-à-vis les radiations.

Références

- [1] M. Malinski, L. Chrobak, *Opto-Electron. Rev.* 19 (2011) 46–50.
- [2] H. Benamrani, F.Z. Satour, A. Zegadi, A. Zouaoui, *J. Lumin.* 132 (2012) 305–312.
- [3] J.W. Nery, O. Pessoa, H. Vergas, F.A. de Reis, A.C. Gabrielli, L.C.M. Miranda, C.A. Vinha, *Analyst* 112 (1987) 1487–1490.
- [4] José W. Nery, Osvaldo Pessoa and Helion Vergas, *Analyst* 12 (1987) 541.
- [5] G.A.R. Lima, M.L. Baesso, Z.P. Arguello E.C. daSilva and H. Vergas, *Phys. Rev.* B36 (1987) 9812.
- [6] D. Betteridge, T. Lilley, P.J. Meyler, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 296 (1979) 28–31.
- [7] C.L. Cesar, H. Vergas, J. Pelzi et L.C.M. Miranda, *J. Appl. Phys.* 55 (1984) 3460.
- [8] C.L. Cesar, H. Vergas and L.C. Miranda, *J. Phys. D* 18 (1985) 599.
- [9] M.J. Adams and G.F. Kirkbright, *Analyst* 102 (1977) 281.
- [10] M.J. Adams and G.F. Kirkbright, *Analyst* 102 (1977) 678.
- [11] Ellen. P. O'Hara, R.D. Tom and T.A. Moore, *Photochemistry and Photobiology* 36 (1983) 83.
- [12] M. Morita, *Jpn. J. Appl. Phys* 20 (1981) 835.
- [13] T.L. Cottrel, I.M. Macfarlane, A.W. Read and A.H. Young, *Trans. Fraday. Soc.* 62 (1966) 2655.
- [14] A. Zegadi, M.A. Slifkin and R.D. Tomlinson, *Rev. Sci. Instrum.* 65 (1994) 2238–2243.
- [15] R.D. Tomlinson, *Solar Cells* 16 (1986) 26.
- [16] H. Du, C.H. Champness, I. Shih and T. Cheung, *Thin Sol. Films* 481 (2005) 42.
- [17] R.D. Tomlinson, M.V. Yakushev, H. Neumann, *Cryst. Res. Technol.* 28 (1993) 267–272.
- [18] A. Zegadi, I.S. Al-Saffar, M.V. Yakushev, R.D. Tomlinson, *Rev. Sci. Instrum.* 66 (1995) 4095–4111.
- [19] R.D. Tomlinson, M.V. Yakushev and H. Neumann, *Cryst. Res. Technol.* 28 (1993) 267.
- [20] C.A. Mullan, C.J. Keily, M.V. Yakushev, M. Imanieh, R.D. Tomlinson and A. Rockett, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 134 (1993) p. 547.
- [21] A. Zegadi, 'Photoacoustic Study of Single Crystal', Thèse de PhD, Université de Salford (Grande Bretagne), 1992.

- [22] A. Zegadi, M.A. Slifkin, M. Djamin, R.D. Tomlinson, H. Neumann, Sol. Stat. Commun. 83 (1992) 587–591.
- [23] F.Z. Satour, 'Application de la technique spectroscopique de photoacoustique par résolution de phase dans l'analyse d'un échantillon CuInSe₂ implanté avec Xe⁺', Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2007.
- [24] A. Zegadi, A. Belatter, C.A. Faunce, E. Ahmed, S. Anwar, M.V. Yakushev, M. Imanieh, M.A. Slifkin, A.E. Hill and R.D. Tomlinson, Nuc. Instrum. and Methods in Phys. Res. B94 (1994) 429.
- [25] J.F. Ziegler, SRIM-2010, srim.org.
- [26] H. Neumann, R.D. Tomlinson, Sol. Cells 28 (1990) 301–313.
- [27] S.B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida, Phys. Rev. B 57 (1998) 9642–9655.
- [28] P. Lange, H. Neff, M. Fearheiley, K.J. Bachmann, Phys. Rev. B 31 (1985) 4074–4076.
- [29] M.V. Yakushev, A. Zegadi, H. Neumann, P.A. Jones, A.E. Hill, R.D. Pilkington, M.A. Slifkin, R.D. Tomlinson, Cryst. Res. Technol. 29 (1994) 427.
- [30] H. Neumann, Solar Cells 16 (1986) 317.
- [31] C. Rincon and J. Gonzalez, Phys. Stat. Sol. (b) 118 (1983) k21.
- [32] C. Qiu and I. Shih, J. Appl. Phys. 64 (1988) 758.
- [33] M.A. Slifkin, A. AL- Rahmani, M. Imanieh, R.D. Tomlinson and H. Neumann, Cryst. Res. Technol. 26 (1991) 109.
- [34] S. Bacewicz, R. Filipowicz and J. Trykozko, Phys. Stat. Sol. 84 (1984) K89.
- [35] A.L. Li, and I. Shih, J. Electron. Mater. 22 (1993) 195.
- [36] M. Igalson, R. Bacewicz, Proc. 11th E. C. Photovolt. Solar Energy Conf., Montreux (Suisse) (1992) p. 874.
- [37] S. Siebentritt, M. Igalson, C. Persson, S. Lany, Prog. Photovolt. Res. Appl. 18 (2010) 390–410.
- [38] S.E. Donnelly, J.A. Hinks, P.D. Edmondson, R.D. Pilkington, M.V. Yakushev, R.C. Birtcher, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 242 (2006) 686–689.



Chapitre 4

*Etude photoacoustique des propriétés optiques des solides
implantés : Application au CuInSe_2 implanté au xénon*

Chapitre 4

Etude Photoacoustique des propriétés optiques des solides implantés :

Application au CuInSe₂ implanté au xénon

Une relation théorique pour l'amplitude du signal photoacoustique normalisé à base d'une cellule couplée à gaz est développée pour l'étude d'échantillons solides composés de deux couches. Son principal intérêt est pour être appliquée dans l'analyse des solides implantés. Des estimations numériques pour le cas d'une cellule solaire du type CdS/CuInSe₂ basé sur des données expérimentales mesurées de ces deux composés sont présentées pour illustrer l'effet photoacoustique provenant d'échantillons constitués de deux couches. Une fois appliquée aux semiconducteurs implantés, on montre que le coefficient d'absorption de la couche implantée peut être extrait en utilisant la spectroscopie photoacoustique si le coefficient d'absorption du substrat non-implanté est connu. On présente également les résultats obtenus des propriétés optiques de l'analyse de l'effet de l'implantation du xénon dans le monocristal CuInSe₂ avec l'énergie de 40 keV et une dose de 5×10^{16} ions/cm².

4.1 Introduction

La spectroscopie photoacoustique, dénotée PAS, est une technique importante pour l'étude des semiconducteurs. Il est sans contact et donc non-destructive, et offre par conséquent des avantages distincts sur de nombreuses techniques classiques

[1-4]. En outre, les spectres peuvent être obtenus rapidement à partir de cristaux ou de films. PAS donne des informations directes sur l'absorption dans les états non-radiatifs qui sont habituellement associés à la structure de bande et des défauts liés aux mécanismes de perte d'énergie des dispositifs [1]. Cette information est essentielle pour les matériaux qui pourraient trouver des applications dans des dispositifs électroniques. La technique offre également la possibilité pour l'analyse de profils en profondeur [3, 5-6], le chapitre précédent donne un exemple de son potentiel.

Le principe de base de cette technique est le suivant : la lumière absorbée par un échantillon enfermé dans une cellule résulte en une expansion et une relaxation du gaz qui entoure l'échantillon qui se traduit par une libération de chaleur, cette source de chaleur provoque les variations de la température et de la pression de la couche surfacique de l'échantillon. Ces changements en pression et en température peuvent être détectés soit par un mécanisme thermique ou acoustique ou les deux à en même temps [1].

Aujourd'hui, l'implantation ionique est une technique de choix pour l'introduction de quantités contrôlées d'impuretés dans les solides d'une manière uniforme et fiable. Pourtant, cette technique n'est pas sans inconvénients. Le principal est dû aux endommagements de radiation, qui peuvent conduire à la création de couches amorphes aux doses d'ions suffisamment élevées [7].

A ce jour, il y'a peu de données publiées sur l'utilisation de la spectroscopie photoacoustique dans l'étude des semiconducteurs implantés [8]. Ceci est dû au manque d'un modèle théorique, en particulier pour l'amplitude du signal photoacoustique, qui peut être utilisé dans l'extraction des propriétés de la couche implantée de celle du substrat (le massif) [8-11]. Contrairement aux autres techniques spectroscopiques, la spectroscopie photoacoustique offre l'avantage d'être capable de séparer la contribution d'absorption de la couche implantée (qui en général d'une

épaisseur de quelques nanomètres) de celle du substrat (ayant une épaisseur de quelques centaines de micromètre).

Ceci est particulièrement important dans la gamme des coefficients d'absorption faibles. Cette région du spectre est d'une importance considérable en raison de l'information qu'elle contient sur les états de défauts qui existent dans les semiconducteurs, et qui sont connus pour affecter de manière significative leurs propriétés.

La détection de niveaux d'impuretés dans les semiconducteurs en utilisant la spectroscopie photoacoustique est compliquée par le fait qu'il ne dépend pas seulement sur les densités de concentrations de défauts, mais aussi sur la sensibilité du système, la résolution du système, la source de rayonnement d'excitation et la configuration géométrique de la cellule photoacoustique.

Les spectres d'absorption photoacoustiques du composé semiconducteur ternaire CuInSe₂ existent déjà dans la littérature [2, 12-14]. Ce composé est d'intérêt en recherche en raison de sa potentielle application dans le domaine photovoltaïque. Il a été rapporté que ce composé a une résistance exceptionnellement élevée aux dégâts de radiation [15], et que sa surface est connue pour sa faible réactivité avec l'oxygène et des contaminants à la température ambiante [16]. Nos précédentes mesures photoacoustiques de ce composé ont montré l'existence de plusieurs états d'impuretés intrinsèques connus pour être provoqués principalement par les écarts à la stœchiométrie idéale de la composition élémentaire du matériau. Ici, on est beaucoup plus intéressé par les changements induits sur ces états de défauts après l'implantation de xénon dans CuInSe₂ avec une énergie de 40 keV et une dose de 5×10^{16} ions/cm².

Dans ce chapitre, on modélise l'effet photoacoustique généré dans les échantillons semiconducteurs composés de deux couches. Notre objectif est de l'appliquer aux semiconducteurs implantés. Par conséquent, une relation est dérivée donnant l'amplitude normalisée de signal photoacoustique en fonction des

coefficients d'absorption des deux couches. Le modèle est appliqué à l'extraction de la distribution spectrale de la couche implantée.

4.2 Résultats et discussion

La figure (4.1), montre l'effet de l'implantation des ions du xénon dans CuInSe₂ en comparant les spectres photoacoustiques mesurés avant et après l'implantation. La réponse mesurée de l'échantillon après l'implantation représente celle de l'ensemble de deux couches (c-à-d la couche implantée et une partie du substrat). Des variations sont observées sur toute la gamme spectrale de mesure.

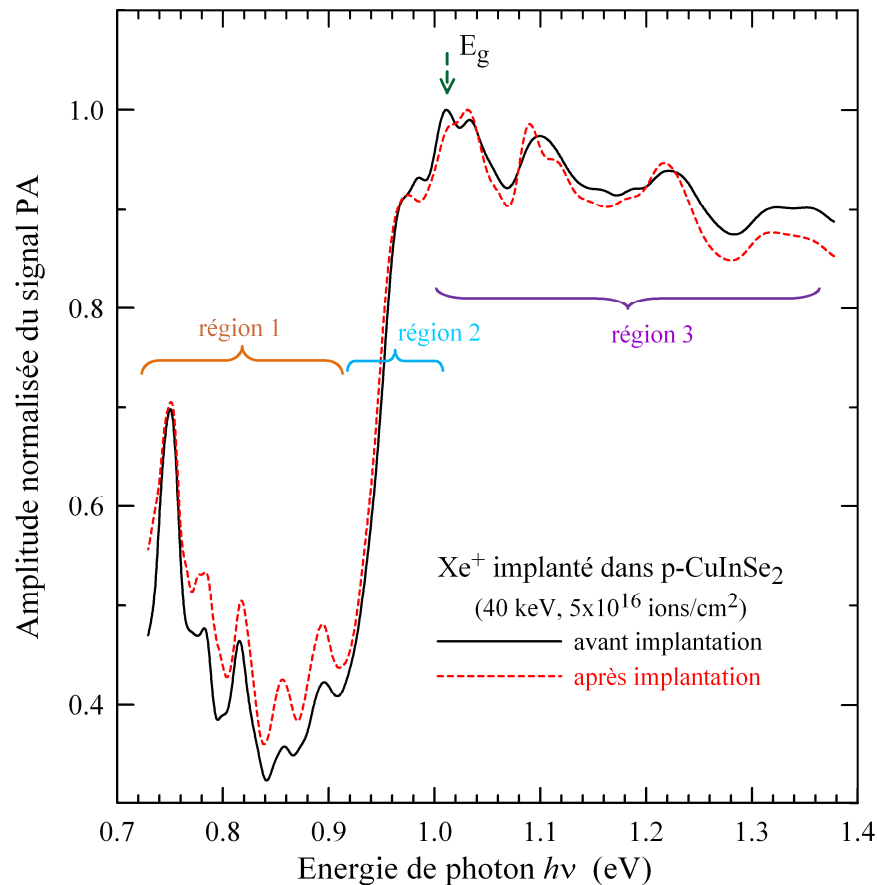


Figure (4.1). Dépendance spectrale de l'amplitude normalisée du signal photoacoustique mesuré de l'échantillon avant et après son implantation.

Trois régions distinctes sont observées:

- Région 1 ($0,7 \leq h\nu \leq 0,92$ eV) : la région de transparence dans laquelle plusieurs pics sont observés. Ceux-ci ont été associés à des transitions entre les états de défauts et les bandes de conduction ou de valence [2].
- Région 2 ($0,92 \leq h\nu \leq 1,02$ eV): la région du bord fondamental, elle donne l'indication sur la nature du bord. Ici, on remarque clairement la nature directe de la transition principale de CuInSe₂. Le maximum de la limite d'absorption, indiqué par E_g et la flèche dans la figure, coïncide bien avec la valeur rapportée de l'énergie de gap pour les monocristaux de CuInSe₂ [19-20], $E_g = 1,01-1,02$ eV. L'introduction du xénon a affecté l'épaule proche à la limite maximale de l'absorption. Par ailleurs, aucune conversion de types de conductivité électrique ne s'est produite après l'implantation.
- Région 3 ($1,02 \leq h\nu \leq 1,4$ eV): c'est la région de saturation où le faisceau lumineux incident est absorbé dans une couche très mince d'une épaisseur de la longueur de diffusion optique, c'est-à-dire de l'ordre de $l_a = 1/\alpha$, qui est d'environ 0.1 μm . Cette région donne des informations sur l'état de surface comme déterminée par les effets de réflexion [21]. Les pics observés dans les spectres photoacoustiques dans cette région sont dues à des effets d'absorption supplémentaires [22]. On remarque que dans cette région il n'y a pas de significantes variations entre les spectres mesurés avant et après l'implantation du xénon.

Pour pouvoir interpréter l'effet apporté par l'implantation de Xe⁺ sur les propriétés optiques de CuInSe₂, nous avons besoin d'extraire le spectre d'absorption de la couche implantée de celle du substrat.

4.3 Le modèle double-couches

Selon Rosencwaig et Gersho [1], la source principale du signal acoustique dans une cellule photoacoustique est produite par le flux de chaleur périodique transporté du solide vers le gaz lorsque ce solide est périodiquement chauffé par la lumière modulée, seule une couche fine du gaz remplissant la cellule (0.2 cm pour une fréquence de modulation de 100 Hz, dans le cas où le gaz est de l'air) située à l'interface gaz- échantillon qui répond thermiquement. Son principe de fonctionnement peut être vu comme un piston vibratoire créant ainsi le signal acoustique qui est détecté par le microphone. On développe un modèle unidimensionnel du flux de chaleur dans une cellule contenant un matériau de fond, un gaz et un échantillon composé de deux couches selon la figure (4.2).

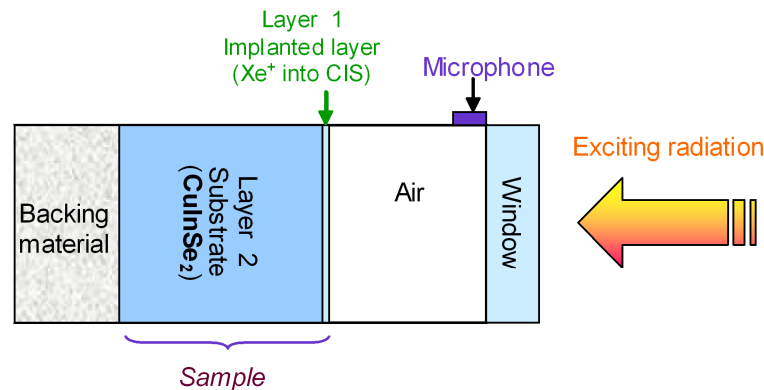


Figure (4.2). Chambre photoacoustique de l'échantillon composé de deux couches.

On définit les paramètres suivants, comme dans le modèle de Rosencwaig et Gersho [23]: ω , la pulsation de modulation du faisceau lumineux (rad/sec); κ , la conductivité thermique du matériau (cal/cm.sec.°C); ρ , densité du matériau (g/cm³); C_i , la chaleur spécifique du matériau (cal/g.°C); $\beta = \kappa / \rho C_i$, la diffusivité thermique du matériau (cm²/sec); $a = (\omega / 2\beta)^{1/2}$, le coefficient de diffusion thermique (cm⁻¹); $\mu_i = 1/\beta_i$, la

longueur de diffusion thermique (cm); α , le coefficient d'absorption optique (cm⁻¹). i peut prendre l'indice s , g , ou b , qui représente, respectivement, l'échantillon, le gaz, ou le matériau de fond.

On utilise une source de lumière monochromatique, de longueur d'onde λ , de forme sinusoïdale modulée avec une fréquence angulaire ω et incidente sur le solide avec une intensité :

$$I_1 = \frac{1}{2} I_0 (1 + e^{j\omega t}), \quad \text{à } x=0 \quad (4-1)$$

et sur la couche (2) avec une intensité :

$$I_2 = \frac{1}{2} I_0 e^{-\alpha_1 l_1} (1 + e^{j\omega t}), \quad \text{à } x=l_1 \quad (4-2)$$

avec I_0 qui est le flux lumineux monochromatique incident, son unité est (W/cm²). On suppose que les coefficients des deux couches sont α_1 et α_2 à la longueur d'onde λ . La densité de chaleur produite en un point x de l'échantillon, suite à l'absorption de la lumière en ce point dans la couche (1) est donnée par :

$$\frac{1}{2} I_0 \alpha_1 e^{-\alpha_1 x} (1 + e^{j\omega t}), \quad 0 \leq x \leq l_1 \quad (4-3)$$

et

$$\frac{1}{2} I_0 \alpha_2 e^{-\alpha_2 (x-l_1)} e^{-\alpha_1 l_1} (1 + e^{j\omega t}), \quad l_1 \leq x \leq l_1 + l_2 \quad (4-4)$$

Les équations de diffusion thermique dans les différentes parties de la cellule sont [4,24]:

- Dans la colonne de gaz :

$$\frac{\partial^2 \phi_g(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\beta_g} \frac{\partial \phi_g(x,t)}{\partial t} = 0, \quad -l_g \leq x \leq 0 \quad (4-5)$$

- Dans la couche 1 :

$$\frac{\partial^2 \phi_1(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\beta_1} \frac{\partial \phi_1(x,t)}{\partial t} + A e^{-\alpha_1 x} (1 + e^{j\omega t}) = 0, \quad 0 \leq x \leq l_1 \quad (4-6)$$

- Dans la couche 2 :

$$\frac{\partial^2 \phi_2(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\beta_2} \frac{\partial \phi_2(x,t)}{\partial t} + B e^{-\alpha_1 l_1} e^{-\alpha_2(x-l_1)} (1 + e^{j\omega t}) = 0, \quad l_1 \leq x \leq l_1 + l_2 \quad (4-7)$$

- Dans le matériau de fond:

$$\frac{\partial^2 \phi_b(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\beta_b} \frac{\partial \phi_b(x,t)}{\partial t} = 0, \quad l_1 + l_2 \leq x \leq l_b + l_1 + l_2 \quad (4-8)$$

où:

$$A = \eta_1 \frac{\alpha_1 I_o}{2 \kappa_1} \quad \text{et} \quad B = \eta_2 \frac{\alpha_2 I_o}{2 \kappa_2}$$

η_i ($i = 1$ ou 2), étant l'efficacité avec laquelle la lumière absorbée est convertie en chaleur par les processus de dé-excitation non radiatifs. η_i est généralement égal à 1 à la température ambiante dans la majorité des semiconducteurs.

Les solutions générales des équations (4-5) jusqu'à (4-8) dans la cellule sont comme suit :

Dans la colonne du gaz :

$$\phi_g(x,t) = \left(1 + \frac{x}{l_g}\right) \theta_o + \theta e^{\sigma_g x} e^{j\omega t}, \quad -l_g \leq x \leq 0 \quad (4-9)$$

Dans la couche 1 du solide :

$$\phi_1(x,t) = e_1 - e_2 x - d e^{-\alpha_1 x} + [U e^{-\sigma_1 x} + V e^{\sigma_1 x} - E e^{-\alpha_1 x}] e^{j\omega t}, \quad 0 \leq x \leq l_1 \quad (4-10)$$

Dans la couche 2 du solide :

$$\phi_2(x,t) = f_1 + f_2(l_1 - x) + h e^{\alpha_2(l_1 - x)} + [X e^{\sigma_2(l_1 - x)} + Y e^{-\sigma_2(l_1 - x)} - Z e^{\alpha_2(l_1 - x)}] e^{j\omega t}, \quad l_1 \leq x \leq l_1 + l_2 \quad (4-11)$$

et dans le matériau de fond :

$$\phi_b(x,t) = \frac{1}{l_b} (l_1 + l_2 + l_b - x) W_o + W e^{\sigma_b(l_1 + l_2 - x)} e^{j\omega t}, \quad l_1 + l_2 \leq x \leq l_2 + l_1 + l_b \quad (4-12)$$

où θ , U , V , W , X , Y et Z sont des valeurs constantes complexes. e_1 , e_2 , d , W_o , f_1 , f_2 et θ_o sont des valeurs réelles constantes, et $\sigma = (1+j)a_i$ est la valeur complexe du coefficient de diffusion thermique.

Pour trouver exactement les solutions des équations (4-5) aux (4-8), les conditions aux limites appropriées sont obtenues à partir des exigences de

température et de la continuité du flux de chaleur dans les limites de $x=0$, $x=l_1$ et $x=l_1+l_2$, et du fait que la température au niveau des parois cellulaires $x = -l_g$ et $x = l_1+l_2+l_b$ est ambiante.

En supposant que $m=\kappa_g\sigma_g/\kappa_1\sigma_1$, $b=\kappa_b\sigma_b/\kappa_2\sigma_2$, $s=\kappa_2\sigma_2/\kappa_1\sigma_1$, et $r_i=\alpha_i/\sigma_i$ avec $i=1$ ou 2 , la solution explicite pour θ , l'amplitude complexe de la température périodique à la limite ($x=0$), est donnée par :

$$\theta = \frac{I_o}{2\kappa_1 C} \left\{ \frac{\alpha_1}{\alpha_1^2 - \sigma_1^2} f n_1(\alpha_1) + \frac{2\alpha_2}{\alpha_2^2 - \sigma_2^2} \frac{\sigma_2}{\sigma_1} e^{-\alpha_1 l_1} f n_2(\alpha_2) \right\} \quad (4-13)$$

où:

$$\begin{aligned} f n_1(\alpha_1) = & -2e^{-\alpha_1 l_1} \{ (r_1 - s)(b+1)e^{\sigma_2 l_2} - (r_1 + s)(b-1)e^{-\sigma_2 l_2} \} \\ & + (r_1 - 1)(s+1)(b+1)e^{\sigma_1 l_1} e^{\sigma_2 l_2} - (r_1 + 1)(s+1)(b-1)e^{-\sigma_1 l_1} e^{-\sigma_2 l_2} \\ & - (r_1 + 1)(s-1)(b+1)e^{-\sigma_1 l_1} e^{\sigma_2 l_2} + (r_1 - 1)(s-1)(b-1)e^{\sigma_1 l_1} e^{-\sigma_2 l_2} \end{aligned} \quad (4-14)$$

$$f n_2(\alpha_2) = (r_2 - 1)(b+1)e^{\sigma_2 l_2} - (r_2 + 1)(b-1)e^{-\sigma_2 l_2} + 2(b - r_2)e^{-\alpha_2 l_2} \quad (4-15)$$

$$\begin{aligned} C = & (m+1)(s+1)(b+1)e^{\sigma_1 l_1} e^{\sigma_2 l_2} - (m-1)(s+1)(b-1)e^{-\sigma_1 l_1} e^{-\sigma_2 l_2} \\ & - (m-1)(s-1)(b+1)e^{-\sigma_1 l_1} e^{\sigma_2 l_2} + (m+1)(s-1)(b-1)e^{\sigma_1 l_1} e^{-\sigma_2 l_2} \end{aligned} \quad (4-16)$$

On rappelle que l'équation (4-13) que nous avons obtenu est similaire à celle obtenue par Morita [9].

L'application du modèle du piston vibratoire de RG pour une seule couche [23], mène à la détermination de la variation de la pression :

$$Q = \frac{\gamma P_o \theta}{\sqrt{2} l_g a_g T_o} e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad (4-17)$$

où γ est le rapport des chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant (pour l'air $\gamma = 1.4$). T_o and P_o sont la température et la pression ambiante, respectivement.

La figure (4.3) montre les résultats de modélisation de l'amplitude du signal photoacoustique en fonction de la fréquence de modulation pour différentes valeurs des coefficients d'absorption α et α des couches (1) et (2). Les paramètres utilisés

sont ceux d'une structure bien connue d'une cellule solaire CdS/CuInSe₂. Donc on suppose que α_1 est le coefficient d'absorption de CdS et α_2 celui de CuInSe₂. Les énergies de gap rapportées des monocristaux CuInSe₂ et CdS sont 1.01 eV et 2.42 eV, respectivement. On distingue que plus α_1 est grand, l'amplitude du signal PA devient importante, cette dernière décroît avec l'augmentation dans la fréquence. Ceci peut se justifier par le fait que lorsque α_1 est grand, la lumière est absorbée par la couche (1), et rien n'est transmis à la seconde couche. Donc, seule la couche (1) est responsable de la production du signal PA.

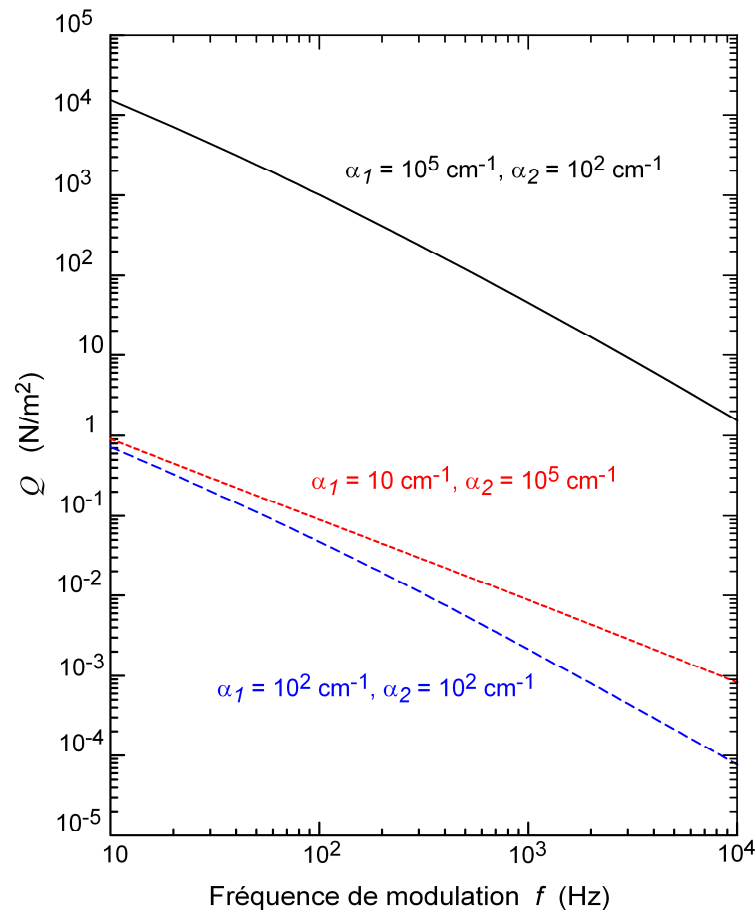


Figure (4.3). Amplitude du signal PA en fonction de la fréquence de modulation pour différentes valeurs des coefficients d'absorption des deux couches.

(Les paramètres de la cellule sont : $I_0 = 390 \text{ W/m}^2$; CdS pour la couche (1) avec $l_1 = 1 \text{ } \mu\text{m}$, CuInSe₂ pour la couche (2) avec $l_2 = 1 \text{ mm}$.)

4.4 Application aux semiconducteurs implantés

Pour trouver l'amplitude normalisée du signal photoacoustique de l'échantillon composé de deux couches on suppose que la première couche est très mince et la deuxième plus épaisse, c-à-d que la 2^{ème} couche soit optiquement opaque, et satisfaisant la condition $l_2 \gg \mu_2$. Ceci implique que $\exp(-\sigma l_2) \approx 0$ et $\exp(\pm \sigma l_1) \approx 1$. En outre, lorsque l'air soit utilisé comme gaz dans la cellule PA nous mène à $m \ll 1$. On obtient la relation suivante réduite pour θ ,

$$\begin{aligned} \theta = \frac{I_o \mu}{2\kappa} \{ & \frac{x_1^2}{x_1^2 + (x_1 + 2)^2} (1 - e^{-y_1(x_1+1)} \cos y_1) + \frac{x_1(x_1 + 2)}{x_1^2 + (x_1 + 2)^2} e^{-y_1(x_1+1)} \sin y_1 + \\ & \frac{x_2^2}{x_2^2 + (x_2 + 2)^2} e^{-y_1(x_1+1)} \cos y_1 - \frac{x_2(x_2 + 2)}{x_2^2 + (x_2 + 2)^2} e^{-y_1(x_1+1)} \sin y_1 + \\ & j [\frac{x_1^2}{x_1^2 + (x_1 + 2)^2} e^{-y_1(x_1+1)} \sin y_1 - \frac{x_1(x_1 + 2)}{x_1^2 + (x_1 + 2)^2} (1 - e^{-y_1(x_1+1)} \cos y_1) - \\ & \frac{x_2^2}{x_2^2 + (x_2 + 2)^2} e^{-y_1(x_1+1)} \sin y_1 - \frac{x_2(x_2 + 2)}{x_2^2 + (x_2 + 2)^2} e^{-y_1(x_1+1)} \cos y_1] \} \end{aligned} \quad (4-18)$$

Cette relation de θ est alors substituée dans la relation de l'équation (4-17) afin de trouver le signal photoacoustique complexe (Q) détecté par le microphone. Par la suite, nous calculons l'amplitude du signal photoacoustique $|Q| = (Q Q^*)^{1/2}$, et on normalise par rapport à l'amplitude $|Q_o|$ correspondant à la saturation de la réponse photoacoustique aux coefficients d'absorption élevés [25]. L'amplitude normalisée du signal photoacoustique, q , est donnée par:

$$q = \frac{|Q|}{|Q_o|}$$

On obtient :

$$\begin{aligned} q = \{ & \frac{1}{(x_1^2 + 2x_1 + 2)(x_2^2 + 2x_2 + 2)} [x_2^2(x_1^2 + 2x_1 + 2)e^{-2y_1(x_1+1)} + \\ & x_1^2(x_2^2 + 2x_2 + 2)(1 - 2e^{-y_1(x_1+1)} \cos y_1 + e^{-2y_1(x_1+1)}) + \\ & 2x_1x_2(x_1x_2 + x_1 + x_2 + 1)(e^{-y_1(x_1+1)} \cos y_1 - e^{-2y_1(x_1+1)}) + \\ & 2x_1x_2(x_2 - x_1)e^{-y_1(x_1+1)} \sin y_1] \}^{1/2} \end{aligned} \quad (4-19)$$

avec

$$Q_o = \frac{\gamma P_o}{\sqrt{2} l_g a_g T_o} \frac{I_o \mu}{2 \kappa}$$

La figure (4.4) représente la dépendance de l'amplitude normalisée du signal PA sur le coefficient d'absorption optique, α (coefficient d'absorption de la couche implanté), pour différentes valeurs de α (coefficient d'absorption du massif- le substrat), obtenu à partir d'un échantillon CuInSe₂ implanté.

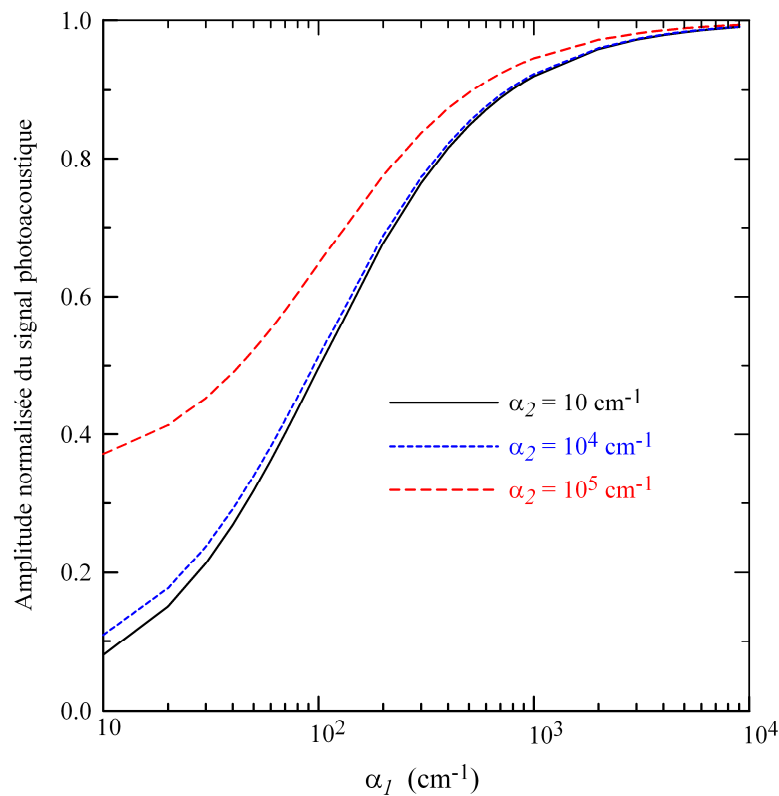


Figure (4.4). Dépendance de l'amplitude normalisée du signal PA en fonction du coefficient d'absorption α de la couche 1 pour différentes valeurs du coefficient d'absorption α .

Enfin, un programme informatique en langage de FORTRAN a été développé dans lequel une fois que l'on connaît la distribution spectrale de l'échantillon avant son implantation, l'épaisseur de la couche implantée, et à partir des mesures de l'amplitude normalisée du signal photoacoustique de l'échantillon implanté, c-à-d le signal combiné

de la couche implanté et du substrat, nous pouvons très facilement extraire uniquement le spectre d'absorption de la couche implantée.

4.5 L'implantation du xénon dans le CuInSe₂

Avant d'exécuter le programme informatique dans le but de séparer la distribution spectrale de la couche implantée de celle du substrat, nous devons d'abord déterminer l'épaisseur de celle-ci. Comme dans le chapitre précédent, on a procédé à une simulation du profil pour l'implant de 40 keV Xe⁺ dans CuInSe₂. Le résultat est le même qu'auparavant, il est montré dans la figure (4.5). On remarque que la queue de concentration des implants s'étend à une profondeur de 400 Å. Par conséquent, une épaisseur de $l_1 = 400 \text{ Å}$ a été supposée.

Afin de déterminer le spectre du coefficient d'absorption $\alpha(h\nu)$ de l'échantillon avant qu'il ne subit le processus d'implantation à partir du spectre photoacoustique d'amplitude, Neumann [25] a indiqué que pour le cas où l'amplitude normalisée du signal PA (q) est inférieur à 0.2, les réflexions aux interfaces de l'échantillon doivent être tenues en compte. Pour des valeurs de $q \geq 0.2$, ces effets sont négligeables. Pour ce dernier cas, le coefficient d'absorption suit la relation donnée par :

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{\mu} \frac{q(h\nu)^2 + q(h\nu)\sqrt{2 - q(h\nu)^2}}{1 - q(h\nu)^2} \quad (4-20)$$

où μ est la longueur de diffusion thermique de l'échantillon.

La figure (4.6) montre le résultat du spectre du coefficient d'absorption résolu de la couche implantée ensemble avec celui de l'échantillon avant son implantation dans la région de faible absorption. Les régions 1 et 2 montrent, respectivement, la région de transparence et celle du bord fondamental. On remarque une légère augmentation dans les valeurs minimales détectables du coefficient d'absorption à la suite du processus d'implantation dans la région de transparence avec les principaux pics présents dans les deux spectres. La résolution de l'épaule proche à la limite d'absorption maximale est ici très apparente (la région 2).

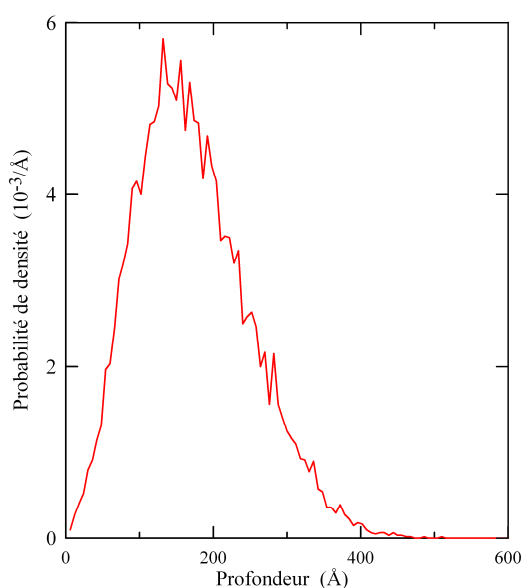


Figure (4.5). Profil en fonction de la profondeur pour 40 keV des ions de xénon dans un substrat de CuInSe₂.

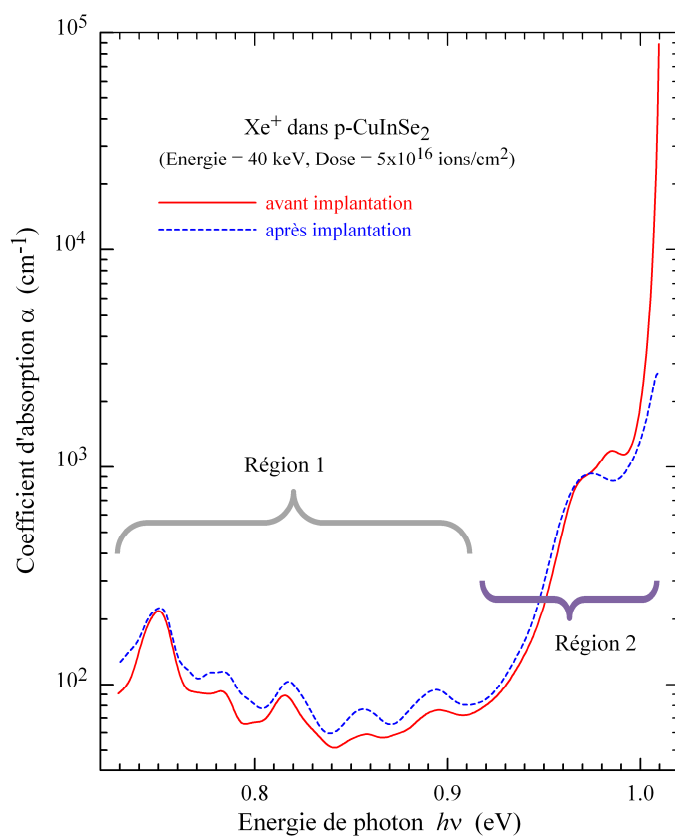
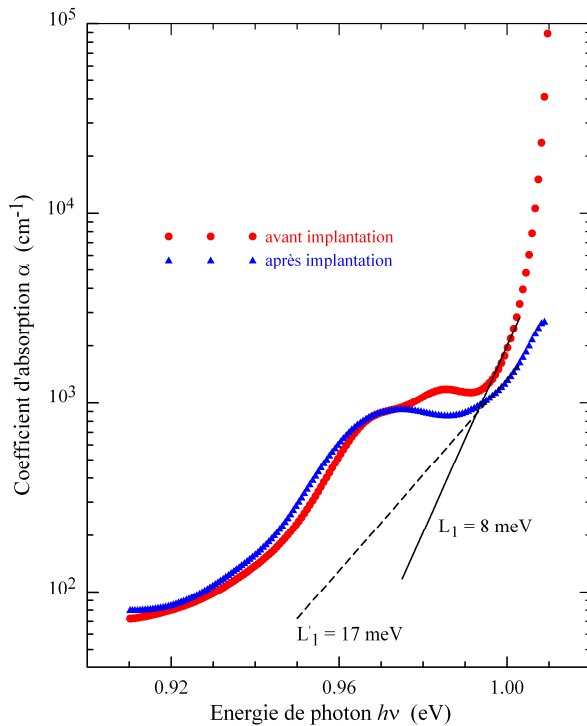
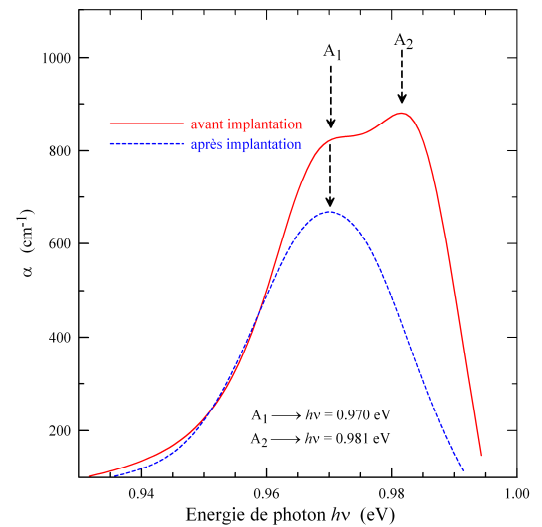


Figure (4.6). Comparaison entre les spectres du coefficient d'absorption avant et après l'implantation de Xe⁺ dans la couche implantée de CuInSe₂.

Dans la figure (4.7) (a) on montre des courbes comparatives entre les spectres du coefficient d'absorption à proximité du bord fondamental. L'épaule qui apparaît auprès du maximum du bord fondamental dans les deux spectres est due à un défaut superficiel. Ce genre de défaut contrôle la conductivité électrique de l'échantillon. Les positions énergétiques des centres des épaules sont déterminées à partir des courbes d'absorption en utilisant la méthode décrite par Lange et ses coéquipiers [27] et que l'on a améliorée, puisque dans leur cas la méthode n'a été qu'approximative. Elle est basée sur la soustraction des données de la pente de la ligne droite qui se trouve au-dessous de l'épaule de celle du spectre concerné dans la région d'intérêt. Le résultat est montré dans la figure (4.7) (b).



(a)



(b)

Figure (4.7). (a) Dépendance spectrale du coefficient d'absorption sur l'énergie de photon, (b) Distribution spectrale des épaules avant et après l'implantation.

Au-dessus de ces épaules, les spectres d'absorption présentent une dépendance exponentielle sur l'énergie des photons de la forme [28]:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 e^{\frac{h\nu}{E_0}} \quad (4-21)$$

où E_0 est un paramètre d'énergie qui caractérise l'extension de la densité d'état dans la bande interdite. Au-dessus des épaules, les spectres d'absorption montrent une croissance abrupte envers 10^5 cm^{-1} pour le cas du spectre d'absorption avant implantation et 10^4 cm^{-1} pour le cas du spectre d'absorption après implantation. Cette faible valeur du coefficient d'absorption est acceptable en raison de l'épaisseur de la couche implantée. Par contre, ceci va contrairement avec ce qui a été rapporté par Tomlinson et ses co-équipiers [30] en ce qui concerne l'implantation du xénon qui fait augmenter l'absorption. Il convient de noter la disparition du pic A₂ résolu à la suite du processus d'implantation.

Afin de déterminer les énergies d'ionisations des états d'impuretés, on a besoin de la valeur de l'énergie de gap de l'échantillon, E_g . La nature directe de la transition fondamentale du composé CuInSe₂ est confirmée en traçant la distribution spectrale de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$). Ceci est montré dans la figure (4.8).

L'analyse des données expérimentales montre que pour $h\nu \geq E_g$ (la hauteur de gap) le spectre d'absorption peut être décrit par la relation suivante :

$$\alpha(h\nu) = \frac{A}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_g} \quad (4-22)$$

où A est une constante.

En extrapolant la courbe à $\alpha = 0$, on trouve la valeur de l'énergie de gap, qui est 1.001 eV. Cette valeur est très proche de celle rapportée dans la littérature pour les monocristaux de CuInSe₂.

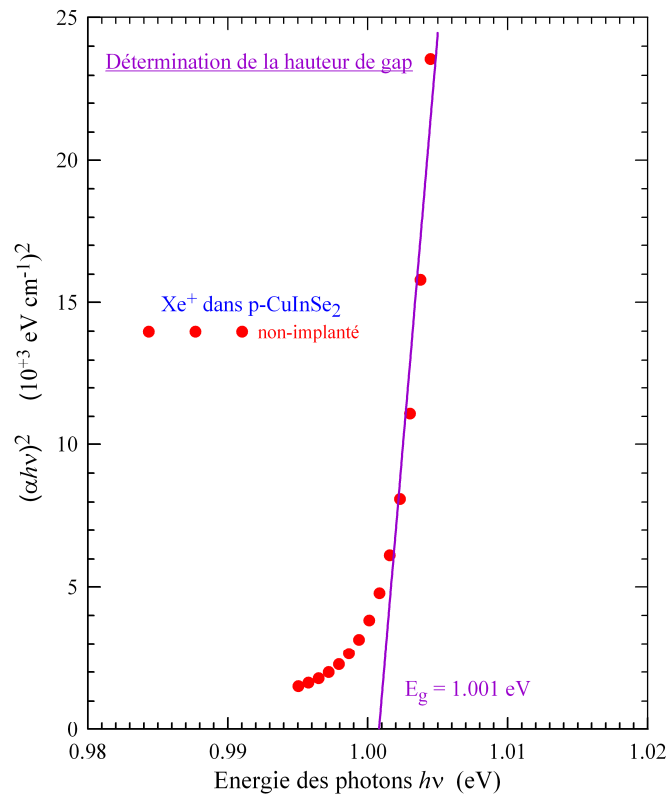


Figure (4.8). Détermination de la hauteur de gap E_g de l'échantillon avant qu'il soit implanté.

La figure (4.9) montre les courbes du coefficient d'absorption (α) dérivées à partir des sections du spectre photoacoustique au-dessous du gap de l'échantillon avant et après le processus d'implantation afin de fournir une base de comparaison. Les cinq pics majeurs, habituellement observés dans la queue d'absorption de CuInSe₂, sont présents dans les spectres d'absorption avec de variables intensités. Ils sont associés à des transitions entre les états de défauts et les bandes de conduction / valence. Le tableau (4.1) résume les énergies d'ionisations, dérivées de la valeur déterminée de manière appropriée de la hauteur de gap ainsi déterminée, de ces états de défauts ainsi que leurs activités possibles en comparaison avec la littérature [29] de l'échantillon avant qu'il soit implanté. Les états de charge pour les transitions qui

sont donnés entre les parenthèses sont tels que définis par Zhang et ses co-équipiers [29].

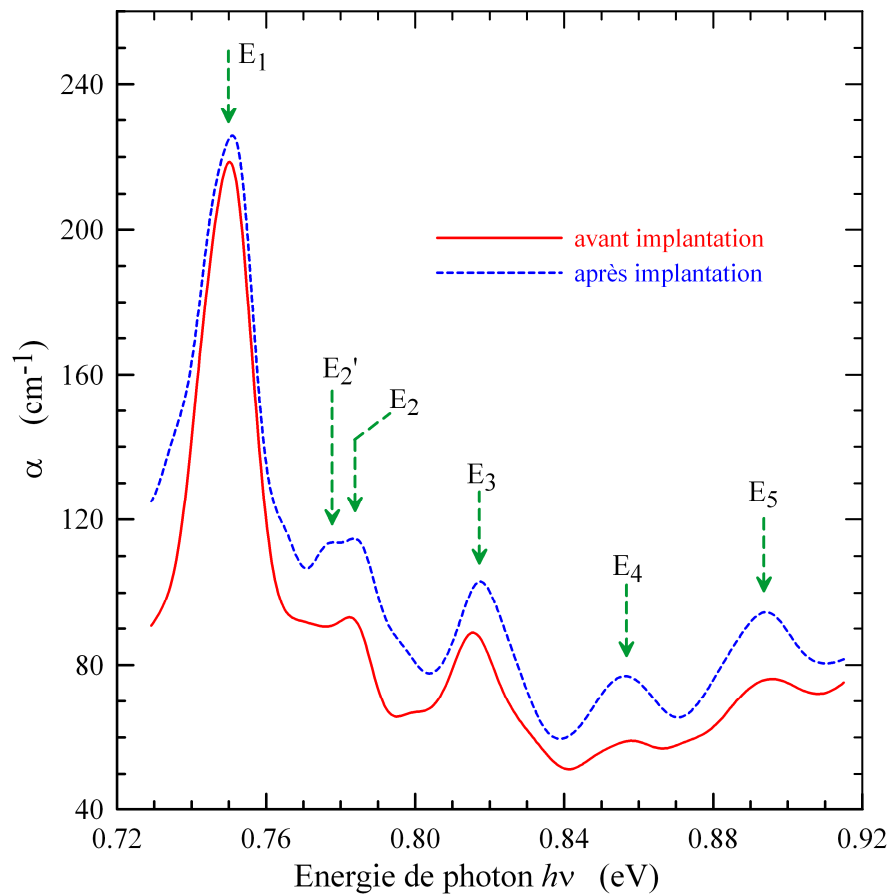


Figure (4-8). Dépendance spectrale du coefficient d'absorption des signaux avant et après l'implantation du xénon dans le CuInSe₂ à des énergies de photon ($h\nu \leq E_g$).

Il est à noter que l'introduction du xénon dans CuInSe₂ a créé trois principaux changements.

- La première concerne le niveau superficiel L_1' , ayant l'énergie d'ionisation de 17 meV, attribué à un défaut accepteur, V_{Cu} (lacune de cuivre), et qui apparaît proche au bord fondamental, a été remplacé par le niveau superficiel L_1 , qui a une énergie d'ionisation de 8 meV et qui est attribué dans la littérature [17-18] au défaut V_{Se} (lacune de sélénium).

- ✚ Au fait, c'est le deuxième changement à noter, cet état de défaut pourrait être le même que A₂ qui a disparu du spectre de l'échantillon implanté.
- ✚ Le troisième changement est le nouveau état de défaut détecté à $h\nu = 0,778$ eV ayant une énergie d'ionisation de 223 meV. Il s'agit d'un niveau d'impureté profond. Elle coïncide bien avec celui qui a été détecté par des mesures électriques et rapporté par Tomlinson et ses coéquipiers [30]. Cet état de défaut a été attribué au défaut accepteur Cu_{In}.

Tableau (4.1). Etats de défauts ainsi que leurs énergies d'ionisation détectés dans l'échantillon de CuInSe₂ avant son implantation.

	Défauts		Activité électrique et affectation [29]
	Position du pic <i>hν</i> (eV)	Energies d'ionisation (meV)	
E _g = 1.001 eV			
L ₁		8	D → V _{Se}
A ₂	0.981	20	A → V _{Cu} (-/0)
A ₁	0.970	31	A → V _{Cu} (-/0)
E ₁	0.750	251	A → Cu _{In} (-/0)
E ₂	0.782	219	D → Cu _i (0/+) or In _{Cu} (0/+)
E ₃	0.816	185	A → V _{In} (-/0)
E ₄	0.858	143	D → Cu _i (0/+) ou In _{Cu} (0/+)
E ₅	0.896	105	A → Cu _{In} + Cu _i (-/0)

* A: Accepteur ; D: donneur.

Un modèle sur la formation de défauts tenant compte du cas de l'implantation du xénon dans les monocristaux de CuInSe₂ a été proposé par Tomlinson et ses coéquipiers [30] ou ils proposent que les défauts créés dans la plupart des cas sont de

nature accepteur et qu'ils seraient créés vers le milieu de la bande interdite. Selon Donnelly et ses coéquipiers [15], les défauts détectés pourraient avoir leur origine dans la migration de certains des niveaux de défauts comme cuivre interstitiel (Cu_i) et les lacunes de cuivre (V_{Cu}). Pourtant, nous ne pouvons pas exclure le fait que l'échantillon contenait déjà de nombreux défauts (voir tableau 1), et les nouveaux défauts détectés pourraient être des défauts étendus [29].

Tableau (4.2). Nouveaux états de défauts ainsi que leurs énergies d'ionisation détectée dans l'échantillon après son implantation.

Défauts	Position du pic $h\nu$ (eV)	Energies d'ionisation (meV)	Activité électrique et affectation [29]
L_1'		17	$\text{A} \rightarrow \text{V}_{\text{Cu}} (-/0)$
E_2'	0.778	223	$\text{A} \rightarrow \text{Cu}_{\text{In}} (-/0)$

* A: Accepteur; D: donneur.

4.6 Conclusion

Une relation théorique pour l'amplitude normalisée du signal photoacoustique spécifiquement applicable dans l'analyse des propriétés optiques des solides implantés a été développée. Cette relation permet l'extraction uniquement du coefficient d'absorption de la couche implantée de celui du substrat. Pour illustrer l'utilité de la relation que nous avons développée, nous l'avons appliquée dans l'analyse des propriétés optiques de l'effet implantation des ions du xénon dans le semiconducteur ternaire CuInSe₂ dans sa région de faible absorption. Les résultats ont révélé que le xénon crée un défaut profond ayant une énergie d'ionisation de 223 meV, qui est en accord avec celui rapporté par Tomlinson et ses coéquipiers [30]. Il affecte également la région proche au bord fondamental en créant un défaut superficiel à 17 meV . Il a fait disparaître le défaut superficiel de 20 meV qui était

Etude Photoacoustique des propriétés optiques des solides implantés : Application au CuInSe₂ implanté au xénon

présent dans le spectre de l'échantillon avant l'implantation. Les résultats obtenus ici ont été comparés aux données publiées dans la littérature et un bon accord a été trouvé. Il est démontré que la spectroscopie photoacoustique est une technique puissante dans l'évaluation de la structure des défauts des semiconducteurs implantés.

Références

- [1] A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*, Wiley, New York, 1980.
- [2] A. Zegadi, M.A. Slifkin, M. Djamin, R.D. Tomlinson, H. Neumann, Sol. Stat. Commun. 83 (1992) 587.
- [3] J. Zakrzewski, N. Chigarev, V. Tournat, V. Gusev, Int. J. Thermophys. 31 (2010) 199.
- [4] M. Malinski, L. Chrobak, Opto. Electron. Rev. 19 (2011) 46.
- [5] F.Z. Satour, A. Zegadi, Proc. 25th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf., 5th World Conf. Photovolt. Energy Conv., Valencia (Spain), 6 – 9 Sept. 2010, (2010) p. 3418–3421.
- [6] H. Benamrani, F.Z. Satour, A. Zegadi, A. Zouaoui, J. Lumin. 132 (2012) 305.
- [7] J. F. Ziegler (Ed.), *Ion Implantation: Science and Technology*, Academic, Boston, 1988.
- [8] A. Zegadi, I.S. Al-Saffar, M.V. Yakushev, R.D. Tomlinson, Rev. Sci. Instrum. 66 (1995) 4095.
- [9] M. Morita, Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) 835.
- [10] N. Takabatake, T. Kobayashi, Y. Show, T. Izumi, Mater. Sci. Eng. B 91-92 (2002) 186.
- [11] Y. Akaki, N. Ohryoji, A. Fukuyama, K. Yoshino, S. Kawakita, M. Imaizumi, S. Niki, K. Sakurai, S. Ishizuka, T. Ohshima, T. Ikari, Thin Sol. Films 480-481 (2005) 250.
- [12] A. Zegadi, H. Neumann, M.A. Slifkin, R.D. Tomlinson, Cryst. Res. Technol. 28 (1993) 83.
- [13] A. Zegadi, M.V. Yakushev, E. Ahmed, R.D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 41-42 (1996) 295.
- [14] A. Zegadi, Abdelouaheb Zegadi, E. Ahmed, R.D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson, Cryst. Res. Technol. 31 (1996) 247.
- [15] S.E. Donnelly, J.A. Hinks, P.D. Edmondson, R.D. Pilkington, M.V. Yakushev, R.C. Birtcher, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 242 (2006) 686.
- [16] L. Kazmerski, Vacuum 43 (1992) 1011.
- [17] A. Zegadi, M.A. Slifkin, R.D. Tomlinson, Rev. Sci. Instrum. 65 (1994) 2238.

- [18] R.D. Tomlinson, Sol. Cells 16 (1986) 17.
- [19] H. Neumann, R.D. Tomlinson, Sol. Cells 28 (1990) 301.
- [20] A. Rockett, F. Abou-Elfotouh, D. Albin, M. Bode, J. Ermer, R. Klenk, T. Lommasson, T.W.F. Russell, R.D. Tomlinson, J. Tuttle, L. Stolt, T. Walter, T.M. Peterson, Thin Sol. Films 237 (1994) 1.
- [21] H. Tokumoto, M. Tokumoto, T. Ishiguro, J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 602.
- [22] K.T.R. Reddy, M.A. Slifkin, A.M. Weiss, Opt. Mater. 16 (2001) 87.
- [23] A. Rosencwaig and A. Gersho, J. Appl. Phys. 47 (1976) 64.
- [24] Y. Fujii, A. Moritani, J. Nakai, Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) 361.
- [25] H. Neumann, Cryst. Res. Technol. 28 (1993) 73.
- [26] J.F. Ziegler, SRIM-2010, <http://srim.org>.
- [27] P. Lange, H. Neff, M. Fearheiley, K.J. Bachmann, Phys. Rev. B 31 (1985) 4074.
- [28] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York, 1971.
- [29] S.B. Zhang, Su-Huai Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida, Phys. Rev. B 57 (1998) 9642.
- [30] R.D. Tomlinson, M.V. Yakushev, H. Neumann, Cryst. Res. Technol. 28 (1993) 267.



Chapitre 5

*Etude comparative sur les effets induits aux défauts
chimiques de CuInSe_2 par les implants du néon et du xénon*

Chapitre 5

Etude comparative sur les effets induits aux défauts chimiques de CuInSe_2 par les implants du néon et du xénon

Ce chapitre présente pour la première fois une étude comparative sur l'impact causé par les implants du néon et du xénon sur les propriétés optiques du monocristal de CuInSe_2 en utilisant la spectroscopie de photoacoustique. La relation théorique basée sur la configuration à deux couches d'un échantillon solide composite, qui a été discutée dans le chapitre précédent, est utilisée pour extraire la dépendance spectrale du coefficient d'absorption de la couche implantée de celle du massif substrat. Les endommagements induits sur la structure des défauts chimiques suite à l'implantation ionique avec l'énergie de 40 keV des implants du néon et du xénon avec différentes doses sont étudiés. Nous comparons également les résultats obtenus ici avec ceux obtenus par la méthode de la spectroscopie photoacoustique par résolution de phase. Enfin, les résultats obtenus sont discutés à la lumière de la littérature publiée.

5.1 Introduction

Parmi les principaux candidats montrant beaucoup de promesse de nos jours dans la recherche de l'énergie solaire sont le composé chalcopyrite CuInSe_2 , dénoté CIS, et ses alliages Cu(In,Ga)Se_2 , dénotés CIGS. Les progrès récents dans la recherche

en laboratoire des cellules solaires basées sur ces matériaux en tant que couche absorbante ont atteint une efficacité de rendement en excès de 20% [1]. Ces matériaux sont connus pour avoir une résistance exceptionnellement élevée aux dégâts d'irradiation et leur surface est connue pour sa relativement faible réactivité aux contaminants à la température ambiante [2]. Les dispositifs basés sur ces matériaux sous forme de couches minces ont montré une grande stabilité. Il est reconnu que l'amélioration de la performance des cellules à base de ces matériaux ne peut être réalisée que sur la base d'une meilleure compréhension du matériau et les propriétés du dispositif. Différents types de défauts chimiques intrinsèques électriquement actifs associés aux rapports des écarts stœchiométriques sont considérés d'être responsables de ne pas permettre aux dispositifs basés sur ces matériaux d'atteindre l'efficacité maximale prévue [3], de l'ordre de 25% pour CIS. De toutes les espèces étudiées jusqu'ici, les implants de néon et de xénon sont d'une importance particulière. Ces gaz nobles et inertes ne sont pas électriquement actifs et devraient permettre l'analyse des endommagements induits sans avoir la complication de l'effet de dopage extrinsèque. L'implantation ionique est une technique largement utilisée dans l'introduction d'impuretés à quantité contrôlée dans les régions proches à la surface des semiconducteurs de manières uniforme et fiable. Cependant, l'implantation ionique provoque aussi des endommagements au réseau cristallin, comme on l'a vu dans le troisième chapitre de cette thèse.

Quelques études sur l'effet du xénon dans CuInSe_2 , introduit par implantation ionique, ont été publiées dans la littérature [4-6] et ceci en utilisant différentes techniques de caractérisation. Cependant, en ce qui concerne le néon les données publiées sont rares, voir même inexistantes. On fait remarquer aussi que jusqu'à maintenant et en dehors de nos articles parus dans la littérature, on ne trouve pas d'études approfondies sur les propriétés optiques de CuInSe_2 implanté. Par ailleurs, les données publiées sur l'effet de l'implantation des solides on a toujours dans la réponse enregistrée la contribution à la couche mince implantée un résidu de la

réponse du substrat massif. Ces dernières années, la spectroscopie photoacoustique, notée PAS, est apparue comme une technique fiable pour étudier les propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs. Le PAS est pratiquement unique dans l'observation des populations de défauts non radiatifs dans les semiconducteurs, connues pour être associées aux mécanismes de pertes d'énergie dans les dispositifs [7].

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats d'une étude sur les propriétés optiques du néon et du xénon implantés dans le monocristal de CuInSe₂. Les échantillons utilisés dans cette étude sont de conductivité électrique de type p. C'est avec différentes doses : 5×10^{15} , 10^{16} et 5×10^{16} ions/cm² et avec une énergie de 40 keV que ces implants du néon et du xénon ont introduit dans CuInSe₂. Notre objectif est de comparer les effets induits par ces implants sur la structure de défauts chimiques intrinsèques observée dans la région au-dessous du bord fondamental de CuInSe₂.

5.2 Partie pratique

Le spectromètre de photoacoustique a été décrit précédemment. Les échantillons monocristallins de CuInSe₂ de conductivité électrique p, d'épaisseurs variant de 450 à 1300 μm , de hautes qualités fabriquées en utilisant la technique de Bridgman à translation verticale ont été utilisés dans cette étude. Les surfaces des échantillons ont été préparées en utilisant les techniques standards (polissage et décapage) [5]. La composition des échantillons est dans la gamme de 22.5 à 23.5% de cuivre, de 26.5 à 27.5% d'indium et de 49.5 à 50.5% de sélénium. La composition a été déterminée à l'aide des mesures de spectroscopie de fluorescence à rayons X. Il a été constaté que ces cristaux ayant ce genre de composition peuvent avoir la conductivité électrique que ce soit n ou p dépendant sur l'équilibre des défauts spécifiques intrinsèques [6].

Les spectres photoacoustiques mesurés avant et après l'implantation ont été corrigés en tenant compte de la distribution spectrale du système optique, le

microphone, et la cellule en normalisant les réponses des échantillons à celle de particules fines de carbone noir. Tous les spectres ont été obtenus à la température ambiante à une fréquence de modulation de 112 Hz (les longueurs de diffusion thermique dans le composé ternaire CuInSe₂ est de $\mu_s = 120 \mu\text{m}$).

5.3 Résultats et discussion

Les résultats des mesures de la résistivité des échantillons utilisés dans cette étude en utilisant la sonde à quatre points, qui sont donnés dans le tableau 1, avant et après le processus d'implantation), montrent une augmentation de la résistivité par un facteur de plus de 120 pour toutes les doses qui ont été implantés indépendamment de l'implant. Ce résultat n'est pas en accord avec ceux rapportés par Tomlinson et ses co-équipiers [14], où la résistivité a été observée de diminuer avec l'augmentation dans les doses du xénon. On n'en a détecté aucun changement dans la conductivité électrique après le processus d'implantation à part le cas de l'échantillon CIS-3, implanté au xénon avec la plus faible dose et qui s'est converti en n indiquant une variation dans l'équilibre des défauts intrinsèques de l'échantillon. Le tableau (5.1) donne quelques caractéristiques des échantillons utilisés dans cette étude.

Table (5.1) : Caractéristiques des échantillons utilisés dans cette étude.

Echantillons	Epaisseur (μm)	Type de Conductivité (avant implantation)	Résistivité (avant implantation) ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$)	Implants 40 keV	Dose (ions/ cm^2)	Type de Conductivité (après implantation)	Résistivité (après implantation) ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$)
CIS-1	1080	p	0.73	Ne ⁺	10^{16}	p	84
CIS-2	990	p	0.63	Ne ⁺	$5 \cdot 10^{16}$	p	128
CIS-3	470	p	1.05	Xe ⁺	$5 \cdot 10^{15}$	n	138
CIS-4	1280	p	0.63	Xe ⁺	10^{16}	p	108
CIS-5	490	p	0.63	Xe ⁺	$5 \cdot 10^{16}$	p	260

Les figures (5.1) (a) et (b) montrent l'effet de l'implantation ionique du néon dans CuInSe₂ en comparant les spectres photoacoustiques mesurés avant et après l'implantation avec les doses 10^{16} et 5×10^{16} ions/cm², respectivement. On rappelle que la réponse mesurée de l'échantillon après l'implantation représente la résultante des réponses générées par la couche implantée et celle d'une partie située au-dessous de la couche implantée du substrat. On rappelle aussi que le signal photoacoustique que l'on détecte dans ce cas se génère à partir de la source de chaleur produite le long de la longueur de diffusion thermique, c-à-d $\mu_s = 120 \mu\text{m}$.

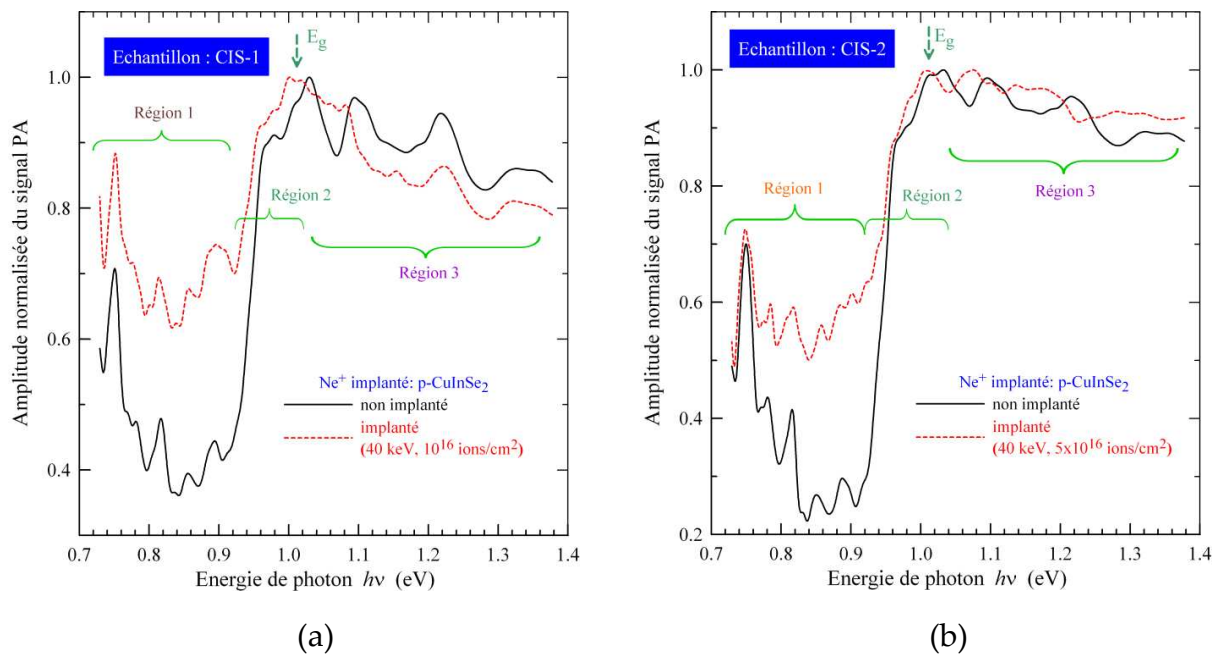


Figure (5.1). Dépendance spectrale de l'amplitude normalisée du signal PA mesurée avant et après l'implantation des échantillons avec Ne⁺ avec 40 keV et des doses de : **(a)** 10^{16} ions/cm², **(b)** 5×10^{16} ions/cm².

Les figures (5.2) (a), (b) et (c) montrent l'effet d'implantation des ions du xénon dans CuInSe₂ en comparant les spectres photoacoustiques mesurés avant et après l'implantation avec les doses : 5×10^{15} , 10^{16} et 5×10^{16} ions/cm², respectivement. Des changements sont observés sur toute la gamme spectrale pour les deux types d'implants (Ne⁺ et Xe⁺). Le changement le plus remarqué est la différence entre le minimum et la limite supérieure du signal photoacoustique qui est observée de se

réduire avec l'augmentation dans les doses implantées aussi bien qu'avec la croissance dans le poids de l'implant.

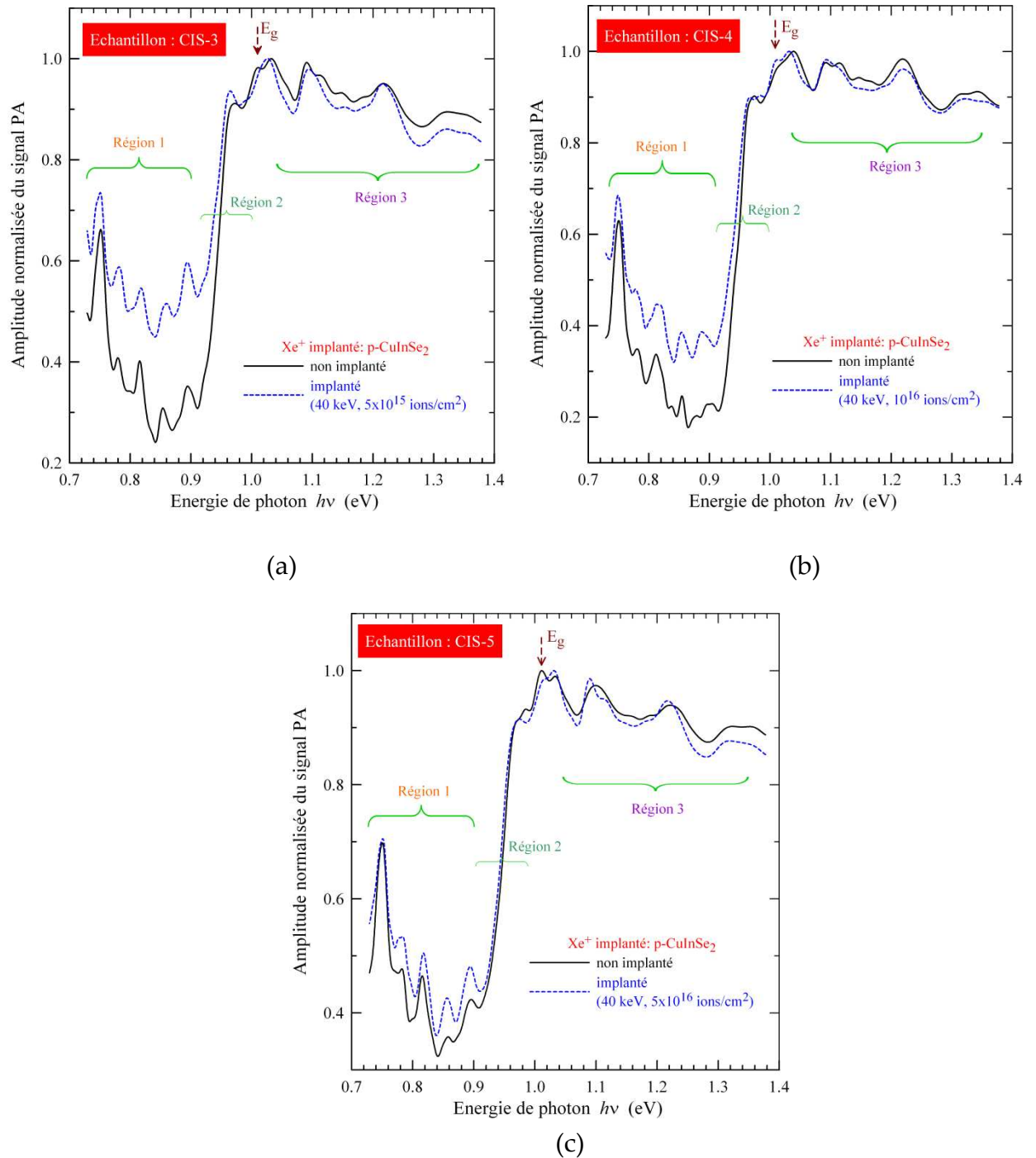


Figure (5.2). Dépendance spectrale de l'amplitude normalisée du signal PA mesurée avant et après l'implantation avec Xe⁺ avec 40 keV et les doses : (a) 5x10¹⁵, (b) 10¹⁶ et (b) 5x10¹⁶ ions/cm².

Tous les spectres présentent les trois habituelles régions distinctes de CuInSe₂:

- Région 1 ($0.7 \leq h\nu \leq 0.92$ eV) : c'est la région de transparence dans laquelle on remarque la présence de plusieurs pics. Ils sont dus à des transitions entre les états de défauts et les bande de conduction ou de valence [4-6].
- Région 2 ($0.92 \leq h\nu \leq 1.02$ eV): c'est la zone du bord fondamental d'absorption, donnant l'indication sur la nature du bord. Ici, on note clairement la nature directe de la transition fondamentale bande à bande de ce composé ternaire CuInSe₂. Le maximum de l'absorption coïncide bien avec la valeur publiée de la hauteur de gap pour les monocristaux massifs de CuInSe₂, $E_g = 1.01$ eV, et qui indiqué par une flèche dans les figures. Dans certains spectres des échantillons implantés on note un petit décalage énergétique dans la limite supérieure du signal photoacoustique. La question qui se pose ici est es-ce que l'implantation a créé une couche amorphe s'il y'a un changement dans la hauteur de gap après le processus d'implantation.
- Région 3 ($1.02 \leq h\nu \leq 1.4$ eV): c'est la région de saturation dans laquelle toute la lumière incidente est absorbée dans une couche très mince proche à la surface de l'échantillon d'une épaisseur de l'ordre de la longueur de diffusion optique. Quelques variations sont observées dans cette région suite au processus d'implantation des différents implants.

Une image plus claire des effets produits suite à l'introduction des implants du néon et du xénon dans les monocristaux CuInSe₂ est obtenue lorsque la dépendance spectrale du coefficient d'absorption est considérée. L'extraction du spectre d'absorption de la couche implantée de celui du massif substrat est accompli en utilisant la relation que l'on développé pour l'amplitude normalisée du signal photoacoustique résultant d'un échantillon constitué de deux couches [6], voir le chapitre 4. Afin d'appliquer notre modèle, on a d'abord besoin de déterminer les épaisseurs des couches implantées, celles pour les cas du néon et du xénon. Celle-ci

ont été obtenues à partir de la simulation à l'aide du logiciel SRIM-2010 [11-12] pour 40 keV implants du Ne⁺ et du Xe⁺ dans CuInSe₂. Les profils des ions sont montrés dans la figure (5. 3). La simulation a été réalisée en considérant 10000 ions dans les profondeurs de 2000 Å pour le Ne⁺ et 600 Å pour le Xe⁺.

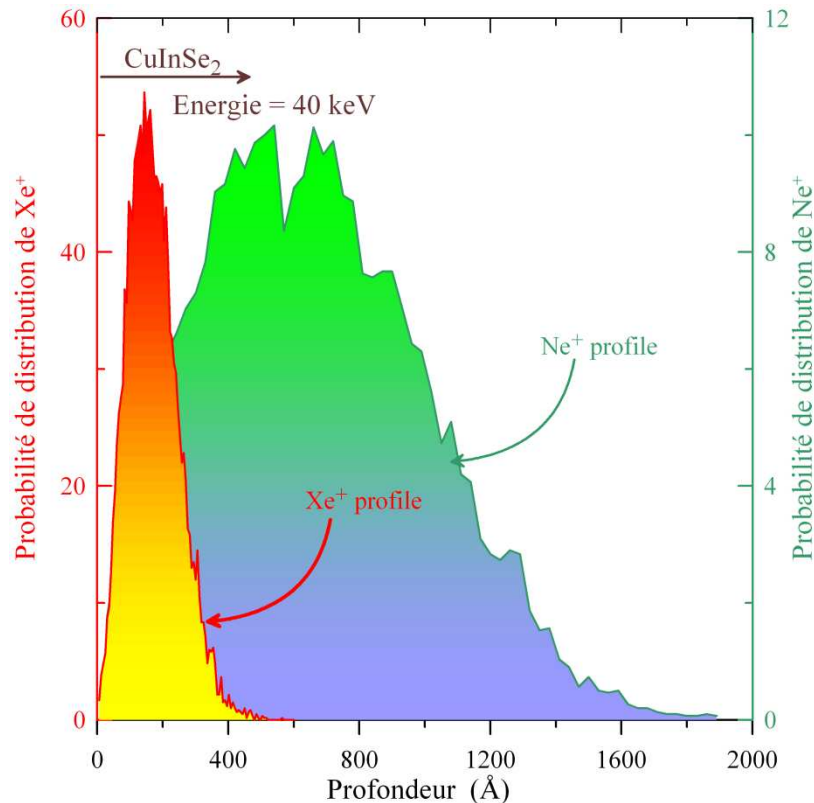


Figure (5.3). Profils de distribution des implants du Ne⁺ et du Xe⁺ dans un substrat massif de CuInSe₂.

Afin de déterminer le spectre du coefficient d'absorption des échantillons vierges (c-à-d avant le processus d'implantation) à partir de l'amplitude normalisée du signal photoacoustique, Neumann [13] a indiqué que pour le cas où l'amplitude normalisée du signal PA est inférieure ou égale à 0.2, les réflexions du rayonnement incident aux interfaces de l'échantillon doivent être prises en compte. En ayant pris cela en compte aussi bien que la géométrie de la cellule photoacoustique, montrée dans la figure (5.4) ou l'on considère un échantillon constitué de deux couches ou la première est très mince par rapport à la seconde, on montre sur les figures (5.5) (a) et

(b) les spectres résolus résultants du coefficient d'absorption de la couche implantée (40 keV implants de Ne⁺ avec les doses 10¹⁶ et 5x10¹⁶ ions/cm², respectivement) ensemble avec les spectres de l'échantillon dans la région de faible absorption avant son implantation.

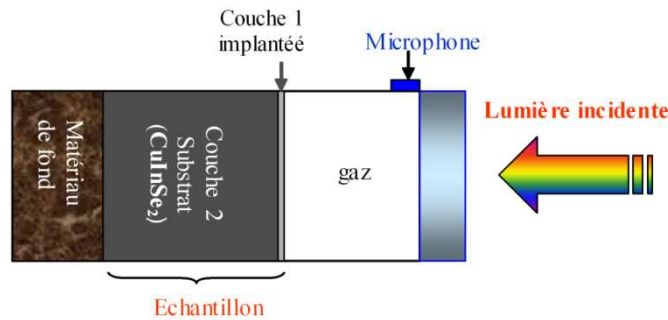


Figure (5.4). Schéma de la cellule photoacoustique.

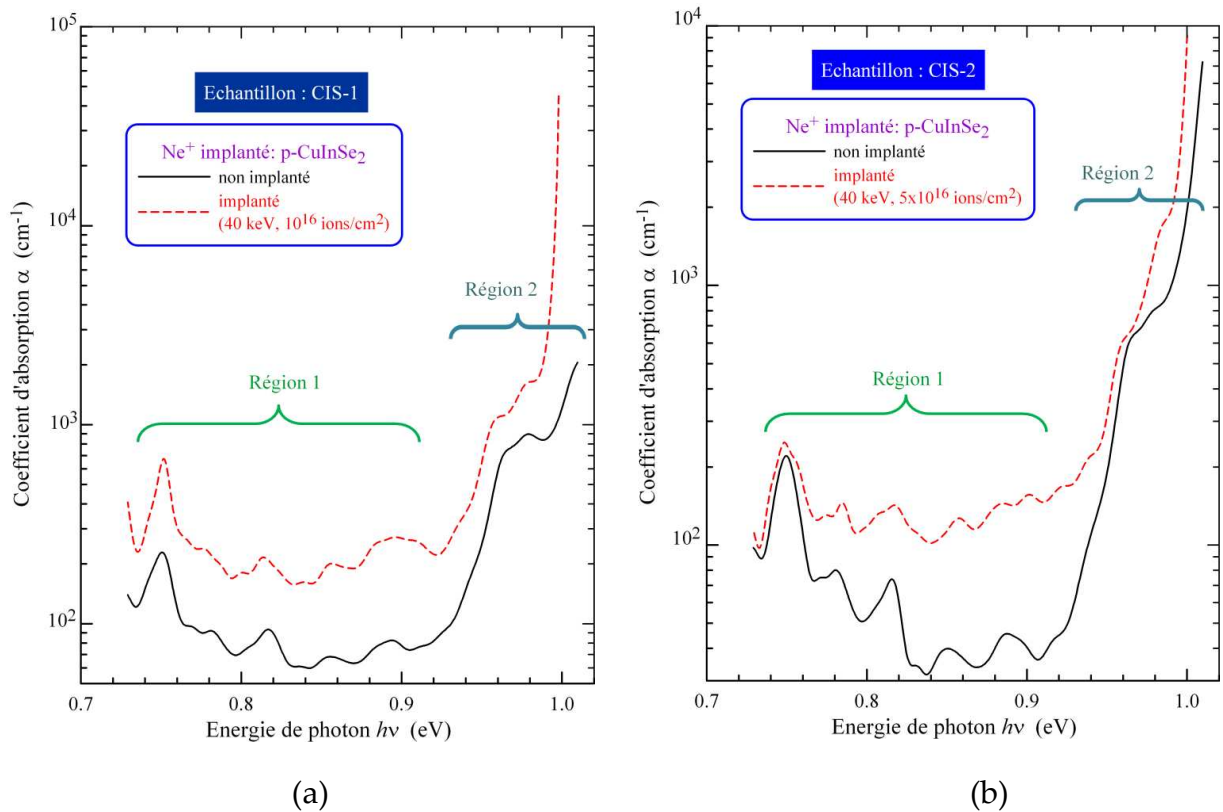


Figure (5.5). Dépendance spectrale du coefficient d'absorption des échantillons implantés avec le néon avec les doses: (a) 10¹⁶ ions/cm² et (b) 5x10¹⁶ ions/cm².

On montre sur les figures (5.6) (a), (b) et (c) les spectres résolus résultants du coefficient d'absorption de la couche implantée (40 keV implants du Xe⁺ avec les doses 5x10¹⁵, 10¹⁶ et 5x10¹⁶ ions/cm², respectivement) ensemble avec les spectres de l'échantillon avant son implantation dans la région de faible absorption.

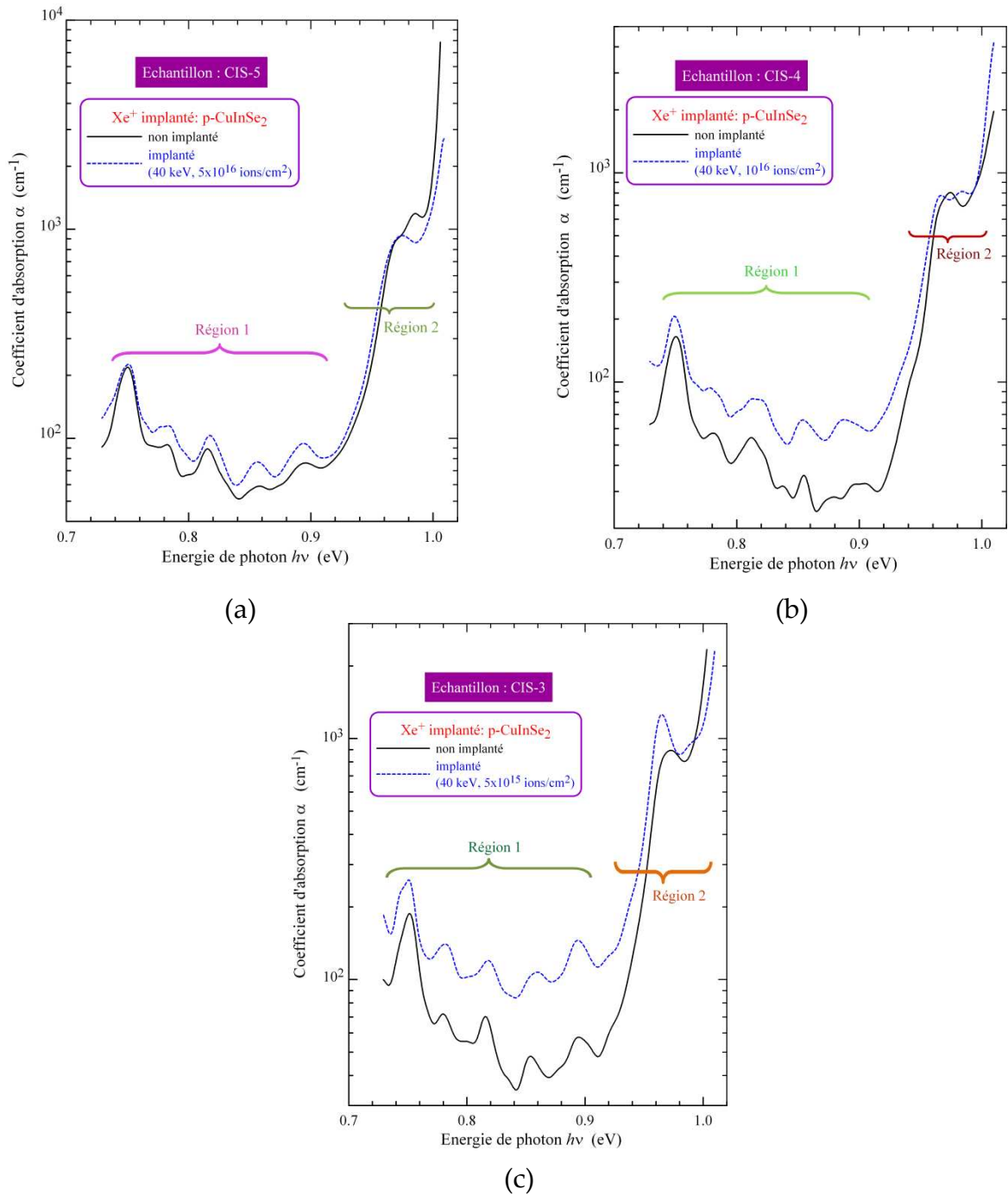


Figure (5.6). Distribution spectrale du coefficient d'absorption des échantillons implantés avec 40 keV Xe⁺ avec les doses: **(a)** 5x10¹⁵ ions/cm²; **(b)** 10¹⁶ ions/cm² and **(c)** 5x10¹⁶ ions/cm².

Dans le cas des substrats de CuInSe₂ implantés avec le néon, il est intéressant de mentionner que nous avons noté une augmentation significative du coefficient d'absorption particulièrement proche de la limite supérieure de l'absorption, c-à-d au voisinage de (E_g). Il serait donc intéressant dans la fabrication d'une cellule solaire à base de couche absorbante de Cu(In,Ga)Se₂ d'incorporer du Néon dans cette couche pour améliorer le rendement de la cellule. Ce n'était pas le cas pour les implants du Xe⁺, ou on voit plutôt une diminution du coefficient d'absorption. Tous les spectres sont observés entrain d'exposer deux régions distinctes: la région de transparence et celle du bord fondamental. Un examen plus attentif de la région de bord fondamental donne une image plus claire sur l'impact de l'introduction des implants du néon et du xénon dans les monocristaux CuInSe₂.

Les figures (5.7) (a) et (b) montrent le voisinage du bord fondamental des spectres du coefficient d'absorption de la couche implantée avec 40 keV des implants du néon avec les doses 10^{16} et 5×10^{16} ions/cm², respectivement, ensemble avec les spectres déduits des échantillons avant leur implantation.

Les deux spectres exposent trois régions distinctes. La seconde région montre une épaule. Celle-ci est caractéristique d'un où de plusieurs états de défauts de niveau (shallow defect levels). Sa résolution est illustrée dans la même figure en utilisant la méthode déjà décrite en détail auparavant.

D'une attention particulière est l'intensité du pic autour de $h\nu = 0.98$ eV que l'on observe entrain d'augmenter avec la dose du Ne⁺. Au-dessous et au-dessus de l'épaule, le spectre d'absorption présente une dépendance exponentielle sur l'énergie des photons de la forme [14]:

$$\alpha = \alpha_o e^{\frac{h\nu}{E_o}} \quad (5-1)$$

où E_o est un paramètre d'énergie qui caractérisant l'extension de la densité d'état dans la bande interdite, et α_o est une constante indépendante de l'énergie des photons.

Des variations dans l'intensité de certains niveaux de défauts détectés dans les échantillons avant leur implantation sont observées suite à l'introduction de l'implant Ne⁺ avec différentes doses. Le tableau (5.2) résume les états de défauts détectés, leurs énergies d'ionisation ainsi que leurs affectations possibles. L'affectation proposée et les états de charge pour les transitions donnés entre parenthèses sont selon Zhang et ses co-équipiers [15].

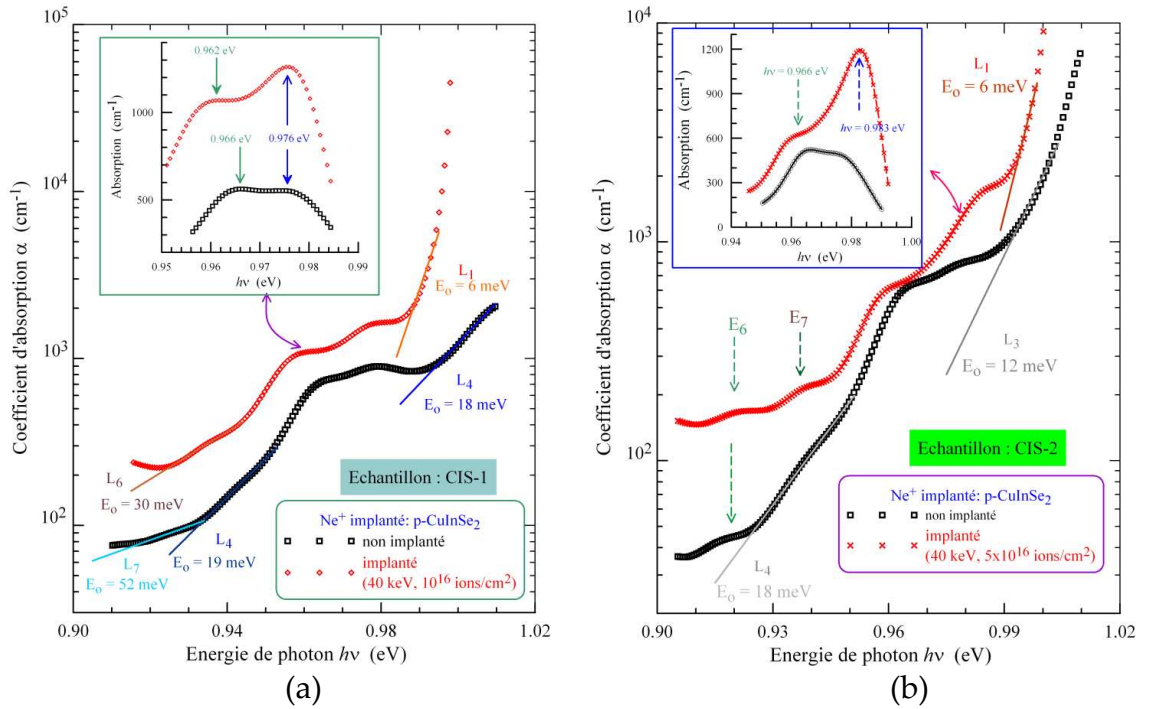


Figure (5.7). Dépendance spectrale du coefficient d'absorption près du bord fondamental des échantillons implantés avec le néon à des doses: **(a)** 10¹⁶ ions/cm² et **(b)** 5x10¹⁶ ions/cm².

En comparaison par rapport aux spectres du coefficient d'absorption déterminés à partir des spectres photoacoustiques mesurés à partir des échantillons non implantés, on note l'apparition de deux nouveaux états suite au processus de l'introduction de l'implant Ne⁺, la disparition des niveaux ayant les énergies d'ionisation de 12, 18 et 52 meV. Le niveau, L₁, d'énergie d'ionisation de 6 meV est présent aux deux doses de Ne⁺, tandis que le niveau, L₆, d'énergie d'ionisation de

30 meV n'est présent que dans la plus faible dose de Ne⁺. Il est important de rappeler que L₁ n'a été observé que dans les échantillons de conductivité électrique de type n, il a été attribué au V_{Se} [15].

Tableau (5.2): les états de défauts superficiels détectés, leurs énergies d'ionisation avant et après le processus d'implantation.

Niveaux de défauts	40 keV Ne ⁺ implanté dans p-CuInSe ₂				40 keV Xe ⁺ implanté dans p-CuInSe ₂						Affectation [15] (A : Accepteur; D : Donneur)
	10 ¹⁶ ions/cm ²		5x10 ¹⁶ ions/cm ²		5x10 ¹⁵ ions/cm ²		10 ¹⁶ ions/cm ²		5x10 ¹⁶ ions/cm ²		
	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	
E _g (eV)	0.996		1.004		1.001		0.998		1.001		
L ₁		6		6							* D → V _{Se}
L ₂							9			8	* D → V _{Se}
L ₃			12		13-15	13		13			* D → V _{Se}
L ₄	18-19		18		19	20			17		A → V _{Cu} (-/0)
L ₅						24		25	24		A → V _{Cu} (-/0)
L ₆		30					31			30	A → V _{Cu} (-/0)
L ₇	52										A → V _{Cu} (-/0)

*Ces états de défauts n'ont été détectés que dans des échantillons de CuInSe₂ ayant une conductivité électrique de type n.

Les figures (5.8) (a), (b) et (c) montrent, respectivement, les parties des spectres résultants résolus du coefficient d'absorption au voisinage du bord fondamental de la couche implantée avec 40 keV d'implants du Xe⁺ avec les doses 5x10¹⁵, 10¹⁶ et 5x10¹⁶ ions/cm² ensemble avec ceux de l'échantillon avant son implantation. Contrairement aux cas du néon, l'introduction du xénon dans le CuInSe₂ n'a pas affecté la magnitude du coefficient d'absorption auprès de la limite supérieure de l'absorption.

Le xénon a aussi affecté l'épaule observée auprès du maximum du bord fondamental. Sa position énergétique précise est résolue en utilisant notre méthode déjà décrite dans les chapitres précédents. Le résultat est également visualisé dans la figure elle-même. Contrairement aux implants du néon, cette fois c'est plutôt le pic situé autour de $h\nu = 0.97$ eV qui semble être affecté par les implants du xénon, on note aussi la disparition du pic qui a été détecté autour $h\nu = 0.98$ eV à la dose la plus

Etude comparative sur les effets induits aux défauts chimiques de CuInSe₂ par les implants du néon et du xénon

élevée. Au-dessus et au-dessous de l'épaule, le spectre d'absorption expose des dépendances exponentielles indiquant la présence de plusieurs états de défauts superficiels dont certains sont dus à l'introduction du xénon.

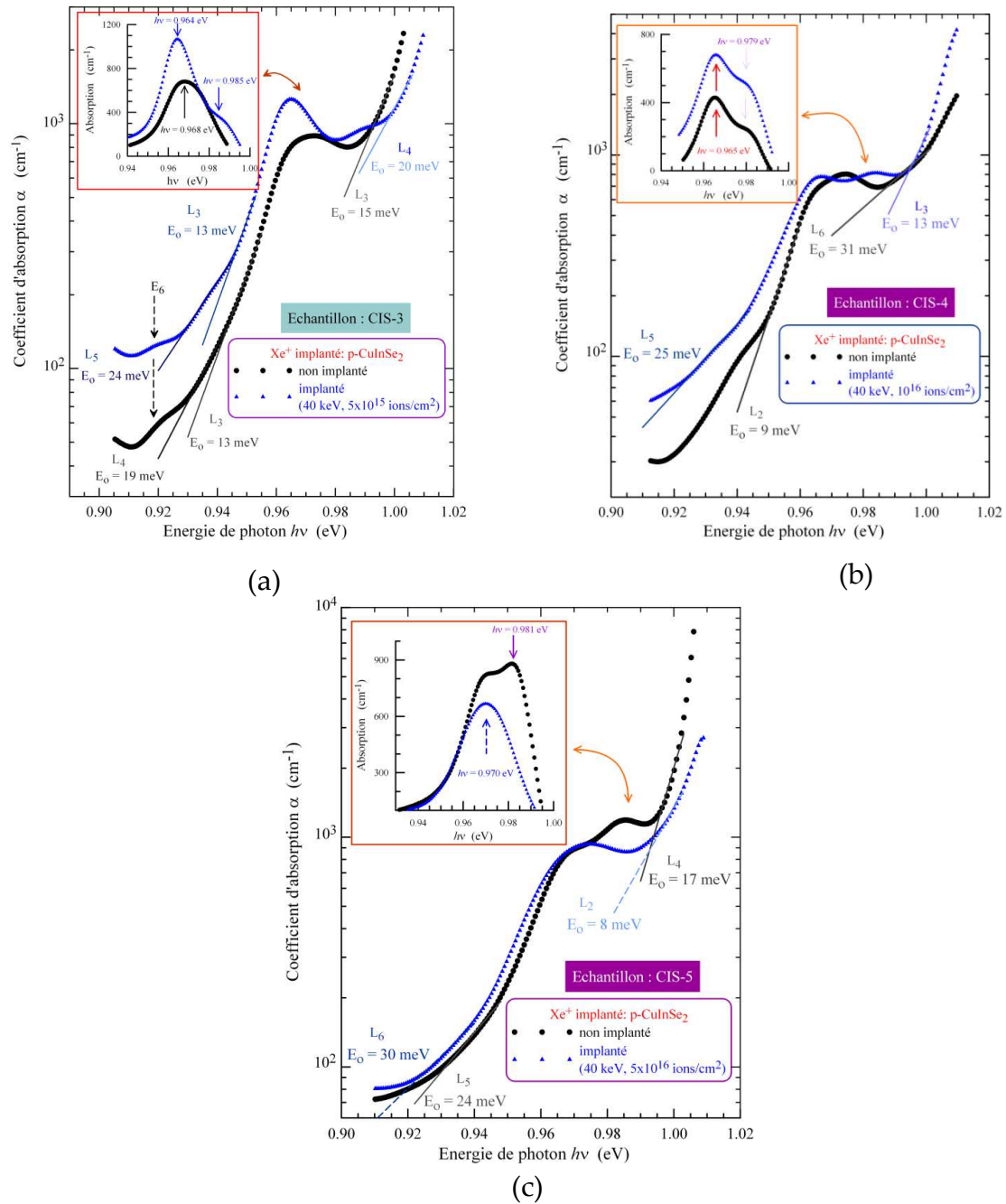


Figure (5.8). Dépendance spectrale du coefficient d'absorption au voisinage du bord fondamental des échantillons de CuInSe₂ avant et après les avoir implantés avec le xénon aux doses: **(a)** 5×10^{15} ions/cm²; **(b)** 10^{16} ions/cm² and **(c)** 5×10^{16} ions/cm².

Les énergies d'ionisation ainsi que leurs affectations possibles des défauts détectées et qui ont été extraits des tendances exponentielles avant et après l'introduction des implants du Xe⁺ sont résumées dans le tableau (5.2). Il existe certaines ressemblances entre les effets produits aux doses de 5×10^{15} et 10^{16} ions/cm².

Pour évaluer les énergies d'ionisation des états de défauts, qui ont été observées sous forme d'épaules (résolus comme des pics), on a besoin de déterminer d'abord la hauteur de gap des échantillons. Des spectres typiques montrant la dépendance de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ sont montrés sur les figures (5.9) (a) et (b) obtenus à partir de l'échantillon CIS-2 avant et après l'introduction des implants du Ne⁺, respectivement. Les figures (5.10) (a) et (b) sont obtenus à partir de l'échantillon CIS-3 avant et après l'introduction des implants du Xe⁺, respectivement. L'extrapolation à $\alpha = 0$ donne la hauteur de gap des échantillons.

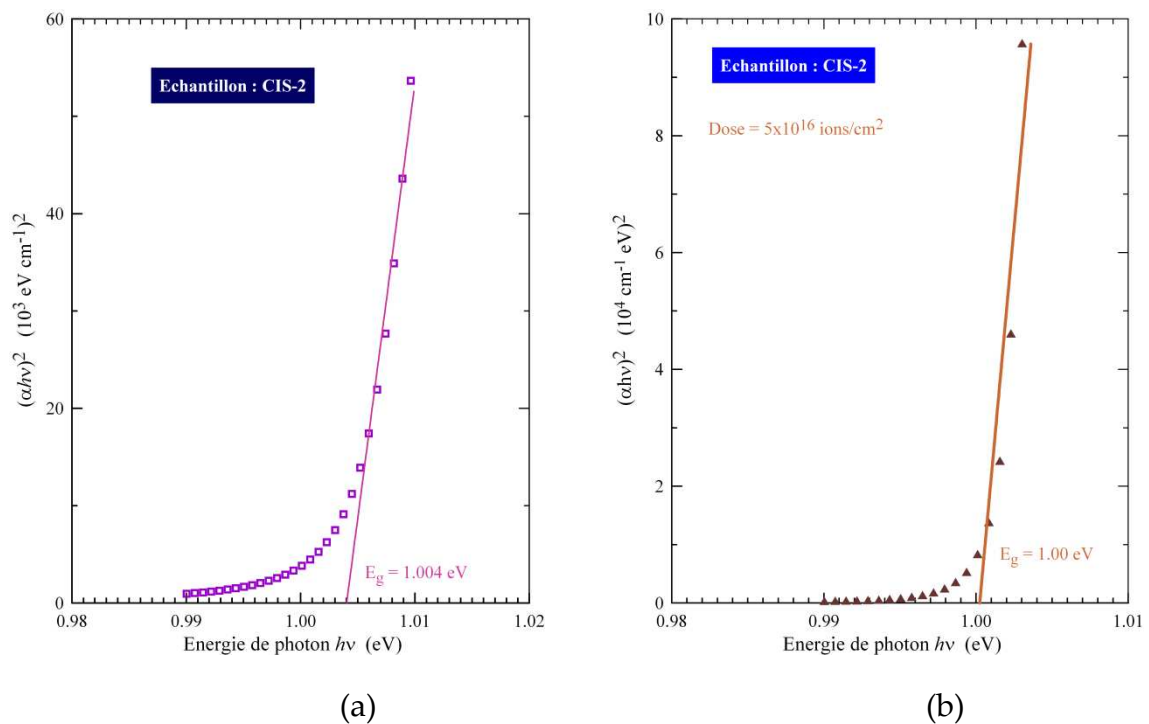


Figure (5.9). Détermination de la hauteur de gap, E_g , de l'échantillon CIS-2 : **(a)** avant l'implantation du Ne⁺, **(b)** après l'implantation du Ne⁺.

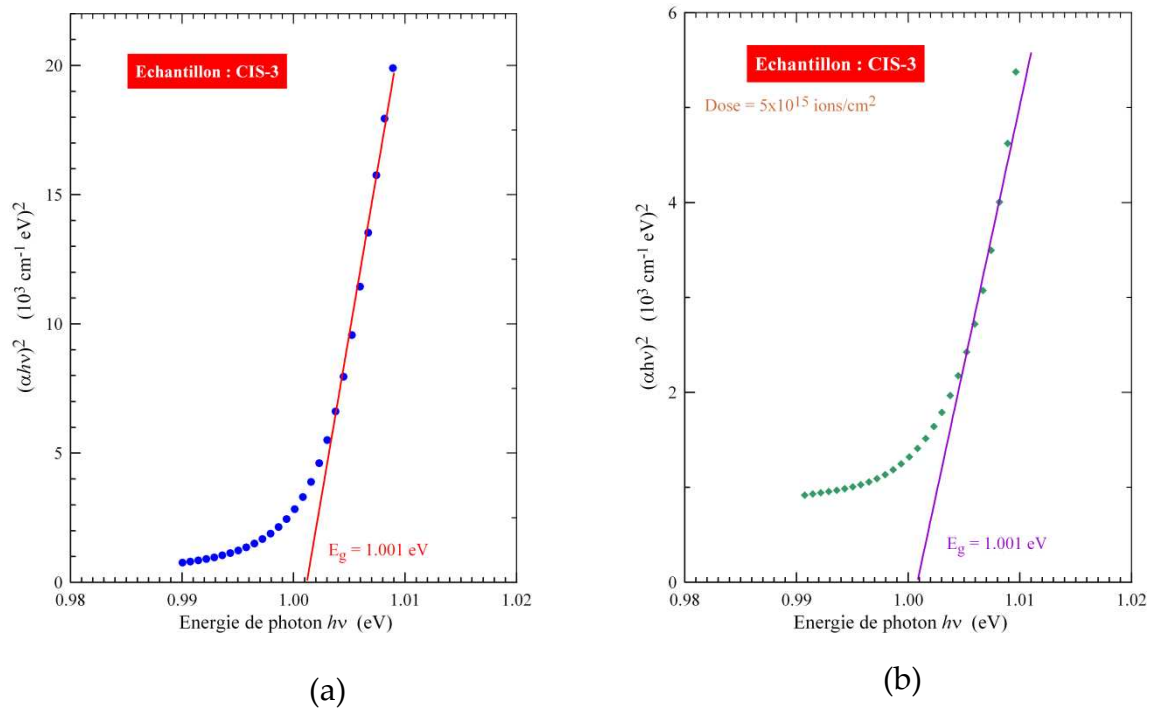


Figure (5.10). Détermination de la hauteur de gap, E_g , de l'échantillon CIS-3: **(a)** avant l'implantation du Xe⁺, **(b)** après l'implantation du Xe⁺.

Le tableau (5.3) résume les résultats obtenus de la détermination de la hauteur de gap des échantillons de CuInSe₂ utilisés dans cette étude avant et après l'implantation avec 40 keV d'implants du Ne⁺ et du Xe⁺. A part l'échantillon CIS-4, où la hauteur de gap mesurée a augmenté après le processus d'implantation, celle-ci est vue entrain de diminuer dans les autres échantillons. De toute manière, un tel changement dans l'énergie de gap ainsi déterminée reste de l'ordre de l'erreur du système de mesure.

Les figures (5.11) (a) et (b) montrent, respectivement, les spectres du coefficient d'absorption dérivés des sections des spectres PA au-dessous de la bande interdite de l'échantillon avant et après le processus d'implantation au néon (avec les doses: 10^{16} et $5 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$) pour fournir une base de comparaison. Les cinq pics majeurs habituellement observés dans les monocristaux de CuInSe₂ [4-6] sont résolus

dans les spectres d'absorption avec des intensités variables. Ceux-ci sont associés à des transitions entre les états de défauts et les bandes de conduction / valence.

Table (5.3) : Energie de gap déterminé des échantillons utilisés dans cette étude avant et après le processus d'implantation.

Echantillon	Implant	Dose (ions/cm ²)	E _g (avant) (eV)	E _g (après) (eV)
CIS-1	Ne ⁺	10 ¹⁶	0.996	0.995
CIS-2	Ne ⁺	5x10 ¹⁶	1.004	1.000
CIS-3	Xe ⁺	5x10 ¹⁵	1.001	1.001
CIS-4	Xe ⁺	10 ¹⁶	0.998	1.002
CIS-5	Xe ⁺	5x10 ¹⁶	1.001	0.999

On note l'apparition d'un nouveau défaut, E₃₋₁, suite à l'introduction des implants du Ne⁺ avec les deux doses. Son énergie d'ionisation est de 200 ± 4 meV. Celui-ci est attribué dans la littérature au défaut accepteur de Cu_{In} [15]. Le défaut indiqué dans la figure par E₂₋₁, qui a une énergie d'ionisation de 224 ± 4 meV, existait déjà dans l'échantillon CIS-2 avant l'implantation est détecté uniquement dans le spectre de l'échantillon CIS-1 et ceci après le processus d'implantation. Ce niveau a été attribué à V_{In} [15]. Un résumé sur tous les défauts détectés dans la queue des spectres avant et après l'implantation est donné dans le tableau (5.4), ainsi que leurs affectations possibles [15].

Les figures (5.12) (a), (b) et (c) montrent les dépendances spectrales du coefficient d'absorption dérivées des sections du spectre PA au-dessous de la bande

interdite de l'échantillon avant et après le processus d'implantation du xénon (avec des doses: 5×10^{15} , 10^{16} et 5×10^{16} ions/cm²) pour fournir une base de comparaison.

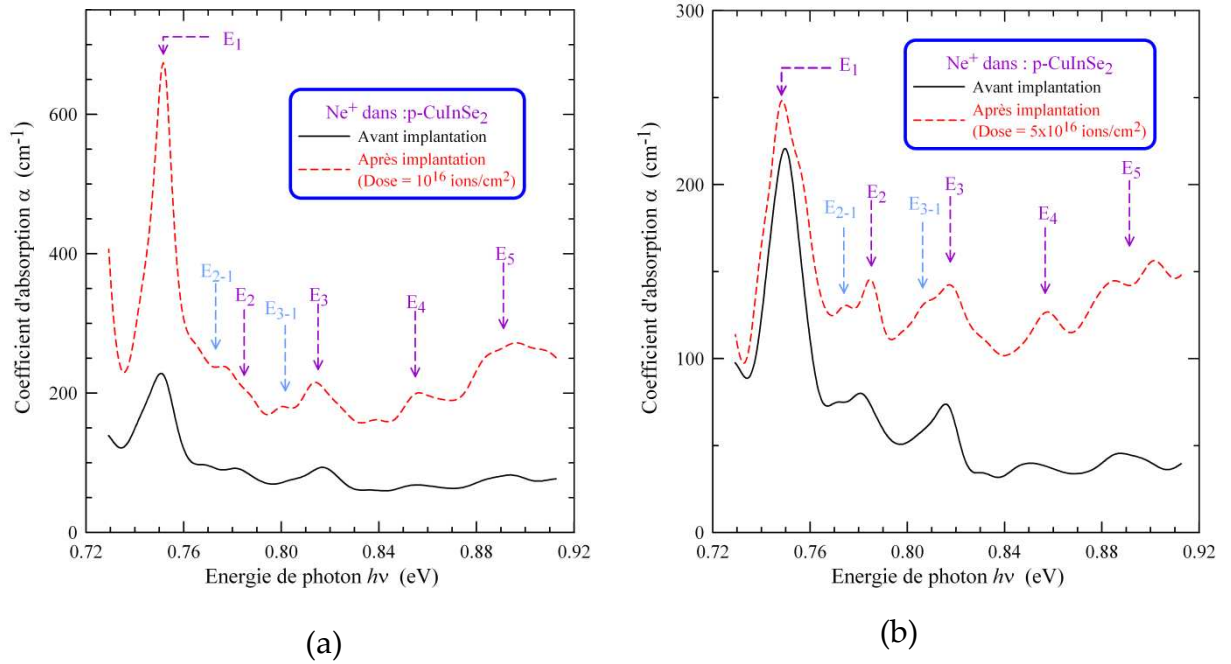


Figure (5.11). Spectres montrant les défauts profonds des échantillons de CuInSe₂ avant et après leur implantation avec Ne⁺ avec les doses: **(a)** 10^{16} ions/cm², **(b)** 5×10^{16} ions/cm².

Pour le cas du xénon, peu de changements sont observés dans cette région particulière du spectre. Seulement un nouveau défaut profond d'énergie d'ionisation de 224 meV est détecté à la dose la plus élevée des implants du xénon (5×10^{16} ions/cm²). C'est le même défaut que E₂₋₁. Celui-ci coïncide bien avec celui rapporté par Tomlinson et ses coéquipiers [14] et qui a été attribué au défaut accepteur Cu_{ln}.

Le tableau (5.4) résume les résultats des défauts obtenus dans CuInSe₂ avant et après l'introduction des implants du xénon.

Etude comparative sur les effets induits aux défauts chimiques de CuInSe₂
par les implants du néon et du xénon

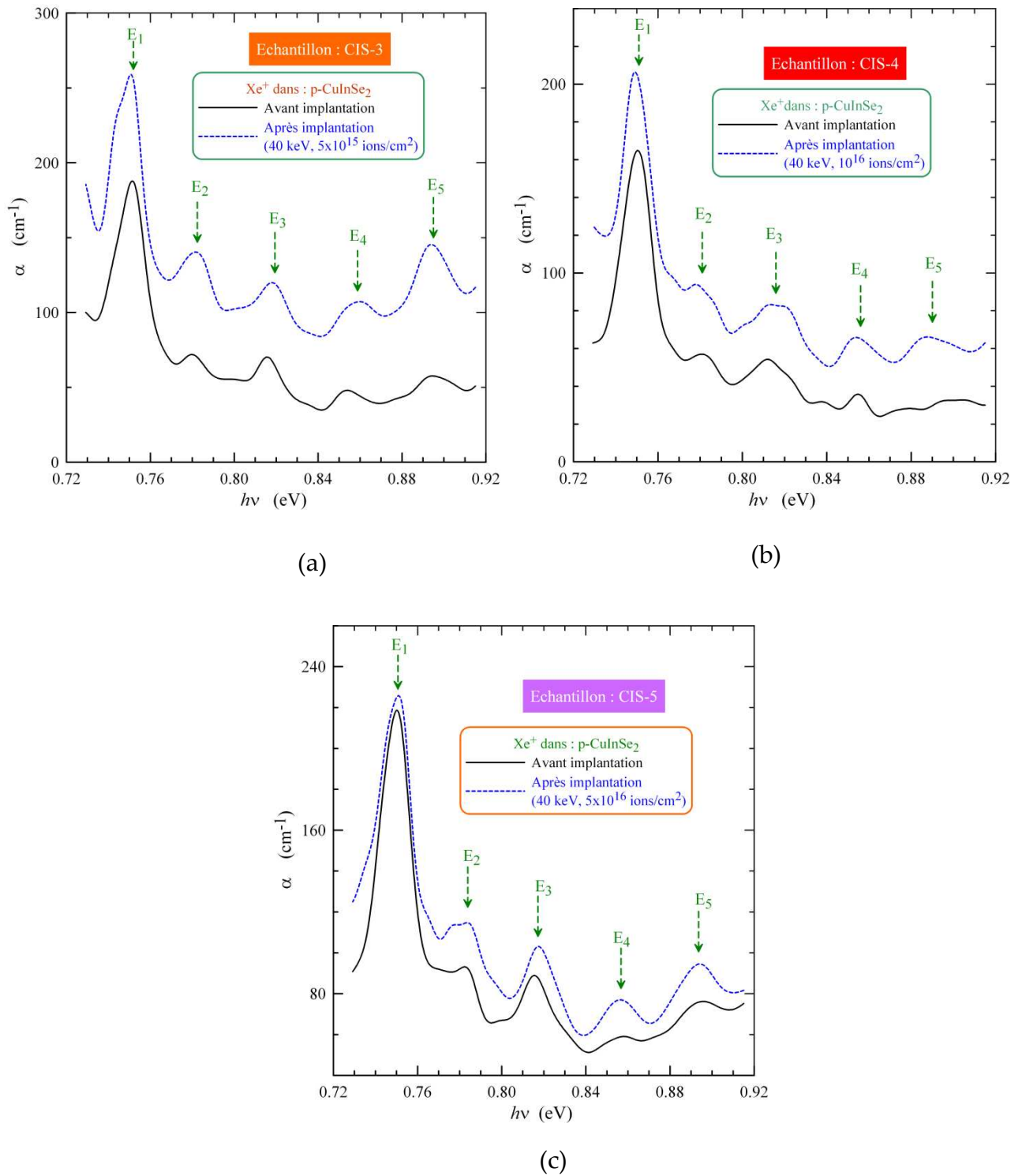


Figure (5.12). Spectres montrant les défauts profonds des échantillons de CuInSe₂ avant et après leur implantation avec Xe⁺ avec les doses : **(a)** 5x10¹⁵ ions/cm², **(b)** 10¹⁶ ions/cm² et **(c)** 5x10¹⁶ ions/cm².

Tableau (5.4): Les états de défauts, leurs énergies d'ionisation. L'affectation proposée et les états de charge pour les transitions entre parenthèses sont selon Zhang et ses co-équipiers [15].

Niveaux des défauts	40 keV Ne ⁺ implanté : p-CuInSe ₂ (position des pics)				40 keV Xe ⁺ implanté : p-CuInSe ₂ (position des pics)						Energie d'ionisation (meV)	Affectation [15] (A: Accepteur; D: Donneur)
	10 ¹⁶ ions/cm ²		5x10 ¹⁶ ions/cm ²		5x10 ¹⁵ ions/cm ²		10 ¹⁶ ions/cm ²		5x10 ¹⁶ ions/cm ²			
	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après		
E _g (eV)	0.996		1.004		1.001		0.998		1.001			
E ₁	0.750	0.751	0.750	0.749	0.751	0.751	0.750	0.749	0.750	0.751	250±5	A → Cu _{in} (-/0)
E ₂₋₁	-	0.776	-	0.775	-	-	-	-	-	0.778	224±4	A → Cu _{in} (-/0)
E ₂	0.781	0.781	0.780	0.784	0.780	0.782	0.781	0.778	0.782	0.784	218±3	D → Cu _i (0/+) or In _{cu} (0/+)
E ₃₋₁	-	0.800	-	0.800	-	-	-	-	-	-	200±4	A → V _{in} (-/0)
E ₃	0.816	0.814	0.816	0.817	0.816	0.818	0.812	0.813	0.816	0.818	184±4	A → V _{in} (-/0)
E ₄	0.856	0.856	0.851	0.858	0.854	0.860	0.855	0.854	0.858	0.856	145±2	D → Cu _i (0/+) or In _{cu} (0/+)
E ₅	0.894	0.896	0.888	0.895	0.895	0.894	0.879 0.898	0.888	0.896	0.894	105±5	A → Cu _{in} + Cu _i (-/0)
E ₆	-	-	0.92	0.92	0.92	0.92	-	-	-	-	82±1	A → Cu _{in} + Cu _i (-/0)
E ₇	-	-	0.936	0.936	-	-	-	-	-	-	68	D → In _{cu} +V _{cu} (0/+) or V _{ss} (+/+2)
A ₁	0.966	0.962	0.966	0.966	0.968	0.964	0.965	0.965	0.970	0.970	33±2	A → V _{cu} (-/0)
A ₂	0.976	0.976	0.983	0.983	-	0.985	0.979	0.979	0.981	-	20±1	A → V _{cu} (-/0)

Enfin, on a effectué une comparaison entre les résultats obtenus de l'effet des implants au xénon en p-CuInSe₂ avec la dose de 5x10¹⁶ ions/cm² et l'énergie 40 keV en utilisant les deux modes de fonctionnement de la technique photoacoustique: la méthode de résolution de phase et celle de l'amplitude du modèle à deux couches. La figure (5.13) montre des spectres comparatifs de l'absorption extraits de l'épaule à proximité du bord fondamental. Les deux modes d'opération indiquent la disparition du niveau A₂ après le processus d'implantation. Toutefois, l'apparition de défaut A₃, qui est détecté par la technique de résolution de phase après le processus d'implantation, n'est pas détectée par la méthode du modèle à double couches.

Entre temps, on a fait une comparaison entre les queues des spectres exposant les défauts profonds que l'on montre dans la figure (5.14). L'accord n'est pas aussi bon qu'avant, et la méthode de résolution de phase est plutôt jugée plus sensible en indiquant la présence des deux nouveaux états de défauts E_{x1} et E_{x2}. Ceux-ci ont des énergies d'ionisation plus élevées que celle de E₂₋₁.

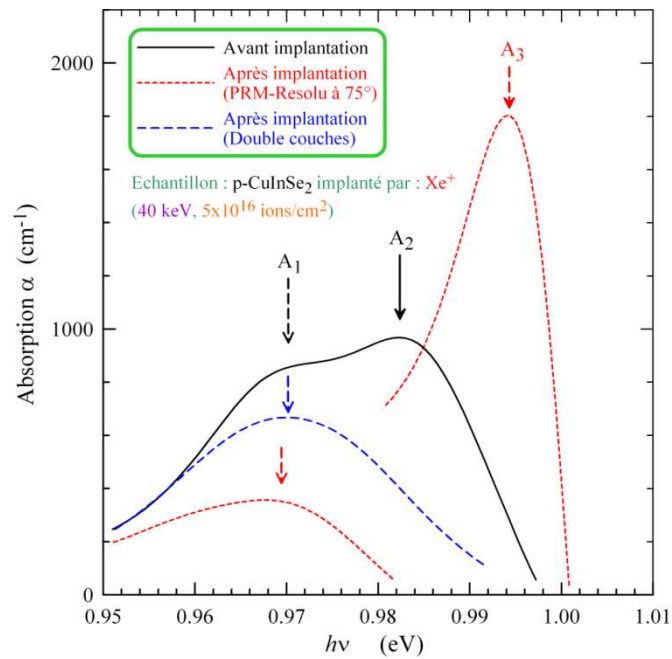


Figure (5.13). Courbes comparatives montrant la résolution spectrale de l'épaule observée auprès du bord fondamental en utilisant les deux modes d'opération de la photoacoustique.

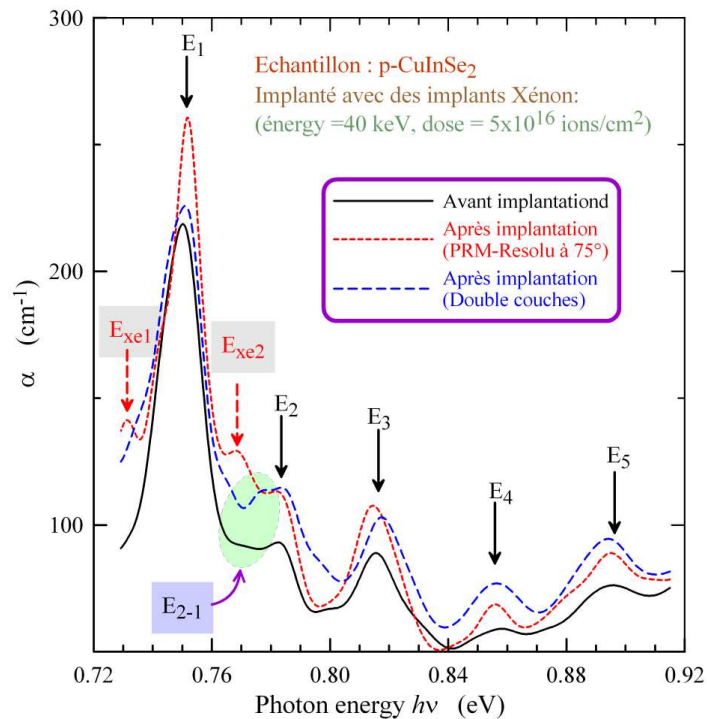


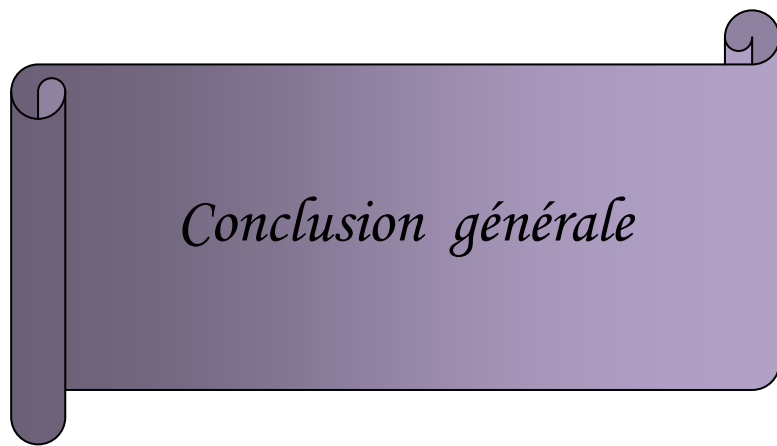
Figure (5.14). Courbes comparatives montrant les défauts profonds avant et après l'implantation de Xe⁺ dans p-CuInSe₂ en utilisant les deux modes d'opération de la photoacoustique.

5.4 Conclusion

Nous avons présenté une étude comparative sur les effets d'implantation du néon et du xénon sur les propriétés optiques du monocristallin de CuInSe₂. Notre modèle théorique sur l'effet photoacoustique émanant d'un échantillon solide constitué de deux couches, dont la première est supposée d'avoir une épaisseur très mince, a été utilisé pour l'extraction du spectre du coefficient d'absorption de la couche implantée. Cela nous a permis de suivre l'évolution des populations de défauts et d'analyser les effets produits sur les propriétés optiques de CuInSe₂ suite de son implantation avec les deux implants. Nous avons également comparé les résultats obtenus ici à ceux obtenus en utilisant la méthode de résolution de phase de la spectroscopie photoacoustique. Les résultats globaux ont été comparés aux données publiées et un bon accord a été trouvé.

Références

- [1] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, Prog. Photovolt. Res. Appl. 19 (2011) 894.
- [2] L.L. Kazmerski, Vacuum 43 (1992) 1011.
- [3] S. Siebentritt, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 95 (2011) 1471.
- [4] F.Z. Satour, A. Zegadi, A. Merabet, Acta Phys. Pol. A 120 (2012) A-31.
- [5] F.Z. Satour, A. Zegadi, Mater. Sci. Eng. B 177 (2012) 436.
- [6] F.Z. Satour, A. Zegadi, J. Lumin. 132 (2012) 1688.
- [7] H. Benamrani, F.Z. Satour, A. Zegadi, A. Zouaoui, J. Lumin. 132 (2012) 305.
- [8] A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*, Wiley, New York, 1980.
- [9] R.D. Tomlinson, Sol. Cells 16 (1986) 17.
- [10] H. Neumann, R.D. Tomlinson, Sol. Cells 28 (1990) 301.
- [11] J.P. Biersack, in : *Beam Modification of Insulators*, Eds. G. Arnold and P. Mazzoldi, Elsevier, Amsterdam, (1987).
- [12] J.F. Ziegler, SRIM-2010, srim.org.
- [13] H. Neumann, Cryst. Res. Technol. 28 (1993) 73.
- [14] R.D. Tomlinson, M.V. Yakushev, H. Neumann, Cryst. Res. Technol. 28 (1993) 267.
- [15] S.B. Zhang, Su-Huai Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida, Phys. Rev. B 57 (1998) 9642.



Conclusion générale

Conclusion générale

CuInSe₂ ne cesse d'attirer beaucoup d'attention dans les applications photovoltaïques terrestre et spatiale. Son haut coefficient d'absorption, sa hauteur de gap et sa tolérance haute aux radiations sont quelques avantages offerts par le CuInSe₂.

La spectroscopie de photoacoustique est unique en son genre dans l'étude du canal non radiatif des semiconducteurs. C'est une technique qui est non-destructive, et offre la possibilité d'analyse en profondeur des échantillons.

Dans ce travail, on a décrit deux modes d'opération de la technique spectroscopique de photoacoustique dans l'étude des effets induits sur les défauts chimiques de CuInSe₂ suite à l'implantation de 40 keV d'implants du néon et du xénon et avec différentes doses.

Une analyse utilisant la méthode de résolution de phase de la technique spectroscopique de photoacoustique (PAS-PRM) a été faite pour étudier l'impact sur les défauts intrinsèques ainsi que les endommagements produits sur la surface d'un échantillon monocristallin de CuInSe₂ suite à son implantation avec des implants du Xe⁺ avec une énergie de 40 keV et une dose de 5×10^{16} ions/cm². On a trouvé que l'implantation du xénon mène à des changements très drastiques à la couche implantée (surfactive) en accord avec les images topographiques prises de la surface en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB). Ces résultats ont été aussi corrélés avec les données obtenues des calculs de SRIM 2010.

La PAS-PRM nous a permis de séparer le spectre optique de la couche implantée de celui du substrat. Une étude approfondie sur les propriétés optiques du semiconducteur ternaire monocristallin CuInSe_2 n'ayant subi aucun traitement préliminaire en utilisant la technique spectroscopique de photoacoustique a montré que le spectre optique résolu de la couche implantée ne ressemble plus à celui de CuInSe_2 . Ceci est dû au changement remarquable de la surface de l'échantillon suite à son implantation (la formation de bulles de gaz – précipités – lesquelles après avoir atteint leurs seuils de saturation elles se sont explosées menant à l'érosion et la pulvérisation préférentielle de la surface de l'échantillon), les images topographiques du MEB confirment ces résultats.

En ce qui concerne le spectre du substrat après implantation, on a trouvé que deux défauts additionnels se sont créés suite à l'introduction des ions du xénon. D'après les résultats publiés dans la littérature ces défauts sont de type accepteur. Ils ont les énergies d'ionisation suivantes 270 et 233 meV. Leurs origines de ces états de défauts peuvent être dans les ions du xénon pris au dé-piégeage des électrons dans un niveau accepteur, ou bien aux lacunes de cuivre ou à des atomes de cuivre dans des sites interstitiels.

Une relation théorique pour l'amplitude normalisée du signal photoacoustique avec l'application spécifique à des ions implantés dans les solides a été développée. Cette relation permet l'extraction uniquement du coefficient d'absorption de la couche implantée de celui du substrat. Pour illustrer l'utilité de la relation que nous avons développée et appliquée dans l'analyse des propriétés optiques de l'effet implantation des ions du xénon dans le semiconducteur composé CuInSe_2 dans la région de faible absorption. Les résultats ont révélé que le xénon a non seulement créé un niveau de défaut profond nouveau avec une énergie d'ionisation de 223 meV, ce qui est en accord avec les données publiées, mais affecte également la région à

proximité du bord fondamental en créant un nouveau état superficiel à 17 meV. Les résultats obtenus ici ont été comparés aux données publiées dans la littérature et un bon accord a été trouvé. Il est démontré que la spectroscopie photoacoustique est une technique puissante dans l'évaluation de la structure des défauts pour les semi-conducteurs implantés.

On a aussi présenté pour la première fois une étude comparative sur l'impact causé par les implants du néon et du xénon sur les propriétés optiques du monocristal de CuInSe_2 en utilisant la spectroscopie de photoacoustique. La relation théorique basée sur la configuration à deux couches d'un échantillon solide a été utilisée pour extraire la dépendance spectrale du coefficient d'absorption de la couche implantée de celle du massif substrat. Les endommagements induits sur la structure des défauts chimiques suite à l'implantation ionique avec l'énergie de 40 keV des implants du néon et du xénon avec différentes doses ont été étudiés. Nous avons comparé les résultats obtenus du modèle à deux couches avec ceux obtenus par la méthode de la spectroscopie photoacoustique par résolution de phase.

Finalement, on a montré l'efficacité de la PAS-PRM par rapport au modèle à double couche dans l'étude des échantillons implantés, sa haute sensibilité à détecter les changements spectraux et son grand potentiel dans la séparation des spectres des différentes couches constituant l'échantillon. Tous ces avantages s'ajoutant à ceux de la spectroscopie de photoacoustique que l'on lui prévoit un avenir très fleurissant.

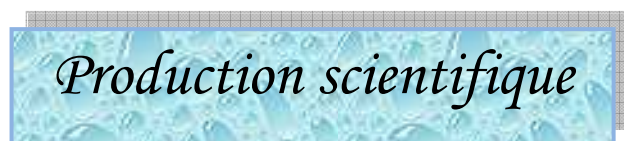
Comme perspectives de travail, on peut citer pas mal de points :

- Comparaison entre la méthode de résolution de phase (PRM) et le modèle d'amplitude de la technique spectroscopique de photoacoustique.
- Développement d'un modèle pour l'étude de l'effet photoacoustique appliqué aux couches minces implantées.

- L'étude des défauts suite à l'implantation des différent ions électriquement actifs dans le CuInSe_2 et ses alliages Cu(In,Ga)Se_2 .
- Dans cette étude, on n'en a considéré que les échantillons de CuInSe_2 ayant une conductivité électrique de type p à l'origine, donc, il reste à voir l'impact de ces implants sur le n-type de ce composé.
- Il y' a aussi l'analyse de l'effet de ces implants lorsqu'ils sont introduits à d'autres énergies (autres que 40 keV).



Annexes



1. Publications Internationales :

- ✚ **F.Z. Satour** and A. Zegadi, "Xe irradiation-induced defects in CuInSe₂ by phase resolved photoacoustic spectroscopy", Mater. Sci. Eng. B **177** (2012) pp. 436 – 440.
- ✚ **F.Z. Satour** and A. Zegadi, "Optical properties of xenon implanted CuInSe₂ by photoacoustic spectroscopy", J. Lumin. **132** (2012) pp. 1688 – 1694.
- ✚ **F.Z. Satour**, A. Zegadi and A. Merabet, "A photoacoustic Study of Xenon implantation in CuInSe₂", Acta Physica Polonica A (2012) vol. 120 N°6-A, pp. A-31 – A-33.
- ✚ H. Benamrani, **F.Z. Satour**, A. Zegadi and A. Zouaoui, "Photoacoustic Spectroscopy Analysis of Silicon Crystals", J. Lumin. **132** (2012) pp. 305 – 312.

2. Communications Internationales:

- ✚ **F.Z. Satour** and A. Zegadi, "Application of PRM photoacoustic spectroscopy in the analysis of a xenon implanted CuInSe₂ sample", Journées Scientifiques des Universités Sétif-Rennes-Strasbourg, Université F.A. Sétif, du 9 au 13 Octobre 2009, Sétif.
- ✚ **F. Z. Satour** and A. Zegadi, "A PRM-Photoacoustic Study on Surface Damage of CuInSe₂ following Xe⁺ Implantation", Proc. 25th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf., 5th World Conf. Photovolt. Energy Conv., Valencia, Espagne, 6 – 9 Sept. 2010, pp. 3418-3421.
- ✚ **F.Z. Satour** and A. Zegadi, "A Comparative study on photoacoustic and photoconductivity spectra of CuInSe₂ single crystals", E-MRS 2011 Spring Meeting IUMRS ICAM 2011 & E-MRS/MRS Bilateral Conf. on Energy, Congress Center , Nice – France, Mai 9 - 13, 2011.
- ✚ A. Zegadi and **F.Z. Satour**, "Properties of CuInTe₂ single crystals by photoacoustic spectroscopy", 1st Int. Conf. New Mater. Active dev. NMCA'2011, Oum El-Bouaghi (Algérie), Mai 23 au 25, 2011.
- ✚ **F. Z. Satour**, A. Zegadi and A. Merabet, "A photoacoustic Study of Xenon Implantation in CuInSe₂", E-MRS 2011 Fall Meeting, Warsaw University of Technology (Pologne), Sep. 19 – 23, 2011.
- ✚ **F.Z. Satour** and A. Zegadi, "Impact of annealing under minimum and maximum Se pressures on the optoelectronic properties of CuInSe₂", 1st Euro-Mediterranean Conf. Mater. Renewable Energies EMCMRE-1, du 21-25 Nov. (2011), Marrakech (Maroc).
- ✚ H. Benamrani, B. Khaniche, **F.Z. Satour**, A. Zouaoui and A. Zegadi, "Deposition and characterization of the composite material p-Si/POLY(PAB)-Cu for photovoltaic applications", 1st Euro-Mediterranean Conf. Mater. Renewable Energies EMCMRE-1, du 21-25 Nov. (2011), Marrakech (Maroc).

3. Communications nationales :

- ✚ **F.Z. Satour** and A. Zegadi, "A surface damage study of CuInSe₂ following Xe⁺ implantation by photoacoustic spectroscopy", 1^{ière} Journée d'Etude des Doctorants 2011 JDoc'11, Université de Sétif, 24 mai 2011.



Annexe N°2



Curriculum Vitae

Curriculum Vitae

RENSEIGNEMENTS GENERAUX

Nom et Prénom : **SATOUR** Fatima Zohra

Date de Naissance : 05 Novembre 1977

Lieu de Naissance : Bougâa, Sétif

Situation Familiale : Mariée avec 01 enfant.

Inscrite en doctorat en Sciences – 5^{ème} Année -

Adresse Personnelle : Chez ZEGADI Ameur, Lot N° 9, Rue Med Salah Ketfi, Cité des 99 Logements, Gasria, 19000 Sétif.

Téléphone/e-mail : 0795188166 ou 0770377327 ou 036918939, fatima_satour@yahoo.fr

Situation professionnelle :

Fonction : Enseignante

Grade : Maître Assistante classe B

Etablissement : Université de M'sila

Département : Electronique

ETUDES ACCOMPLIES:

Primaire : Ecole Primaire Othmane Charrad (Mahdia/Sétif)

Moyen: CEM Bentaleb Ammar (Mahdia/Sétif)

Secondaire : Lycée Fatima Zohra – Khansa (Sétif)

Universitaire : Université Ferhat Abbas - Sétif (Département d'électronique)

DIPLOMES OBTENUS ET PREPARES:

- Baccalauréat / Filière Science
- Ingéniorat d'état en Electronique / Option: Communication.
- Magister / Instrumentation : mémoire soutenu le 27 février 2007.

Titre de Mémoire: "Application de la technique spectroscopique de photoacoustique par résolution de phase dans l'analyse d'un échantillon CuInSe₂ implanté avec Xe⁺".

- Inscrite en doctorat de Sciences au département d'électronique (Université de Sétif) depuis l'année scolaire 2007-2008 et dont le thème est "Application de la spectroscopie de photoacoustique dans l'analyse des propriétés optiques des effets d'implantation de Ne⁺ et de Xe⁺ dans CuInSe₂"

EMPLOI:

- Depuis 1^{er} mars 2012 Enseignante au département d'Electronique, Université de M'sila
- 2007-08 Enseignante vacataire au département de Médecine de l'Université Ferhat Abbas Sétif (Module : Biostatistique).
- 2009-10 Enseignante vacataire au département de Médecine de l'Université Ferhat Abbas Sétif (Module : Biostatistique).
- 2010-11 Enseignante vacataire au Tronc Commun Technologie de l'Université Ferhat Abbas Sétif (Module : Physique TD/TP).
Enseignante vacataire au département de Médecine de l'Université Ferhat Abbas Sétif (Module : Biostatistique).

MAITRISE EN INFORMATIQUE:

- * Languages : Fortran, Pascal, C.
- * Logiciels : Traitement de texte (WordPerfect, Word, etc), graphism (GINO-F, Grapher, Origin, etc), simulation (NAG (numerical algorithm package)), Numerical recipes, Matlab, Mathematica, SRIM, RUMP etc.

Travaux de recherche :

1. Publications Internationales :

- ✚ **F.Z. Satour** and A. Zegadi, "Xe irradiation-induced defects in CuInSe₂ by phase resolved photoacoustic spectroscopy", Mater. Sci. Eng. B **177** (2012) pp. 436 – 440.
- ✚ **F.Z. Satour** and A. Zegadi, "Optical properties of xenon implanted CuInSe₂ by photoacoustic spectroscopy", J. Lumin. **132** (2012) pp. 1688 – 1694.
- ✚ **F.Z. Satour**, A. Zegadi and A. Merabet, "A photoacoustic Study of Xenon implantation in CuInSe₂", Acta Physica Polonica A (2012) vol. 120 N°6-A, pp. A-31 – A-33.
- ✚ H. Benamrani, **F.Z. Satour**, A. Zegadi and A. Zouaoui, "Photoacoustic Spectroscopy Analysis of Silicon Crystals", J. Lumin. **132** (2012) pp. 305 – 312.

2. Communications Internationales:

- ✚ **F.Z. Satour** and A. Zegadi, "Application of PRM photoacoustic spectroscopy in the analysis of a xenon implanted CuInSe₂ sample", Journées Scientifiques des Universités Sétif-Rennes-Strasbourg, Université F.A. Sétif, du 9 au 13 Octobre 2009, Sétif.
- ✚ **F. Z. Satour** and A. Zegadi, "A PRM-Photoacoustic Study on Surface Damage of CuInSe₂ following Xe⁺ Implantation", Proc. 25th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf., 5th World Conf. Photovolt. Energy Conv., Valencia, Espagne, 6 – 9 Sept. 2010, pp. 3418-3421.
- ✚ **F.Z. Satour** and A. Zegadi, "A Comparative study on photoacoustic and photoconductivity spectra of CuInSe₂ single crystals", E-MRS 2011 Spring Meeting IUMRS ICAM 2011 & E-MRS/MRS Bilateral Conf. on Energy, Congress Center , Nice – France, Mai 9 - 13, 2011.
- ✚ A. Zegadi and **F.Z. Satour**, "Properties of CuInTe₂ single crystals by photoacoustic spectroscopy", 1st Int. Conf. New Mater. Active dev. NMCA'2011, Oum El-Bouaghi (Algérie), Mai 23 au 25, 2011.
- ✚ **F. Z. Satour**, A. Zegadi and A. Merabet, "A photoacoustic Study of Xenon Implantation in CuInSe₂", E-MRS 2011 Fall Meeting, Warsaw University of Technology (Pologne), Sep. 19 – 23, 2011.
- ✚ **F.Z. Satour** and A. Zegadi, "Impact of annealing under minimum and maximum Se pressures on the optoelectronic properties of CuInSe₂", 1st Euro-Mediterranean Conf. Mater. Renewable Energies EMCMRE-1, du 21-25 Nov. (2011), Marrakech (Maroc).
- ✚ H. Benamrani, B. Khaniche, **F.Z. Satour**, A. Zouaoui and A. Zegadi, "Deposition and characterization of the composite material p-Si/POLY(PAB)-Cu for photovoltaic applications", 1st Euro-Mediterranean Conf. Mater. Renewable Energies EMCMRE-1, du 21-25 Nov. (2011), Marrakech (Maroc).

3. Communications nationales :

- ✚ **F.Z. Satour** and A. Zegadi, "A surface damage study of CuInSe₂ following Xe⁺ implantation by photoacoustic spectroscopy", 1^{ère} Journée d'Etude des Doctorants 2011 JDoc'11, Université de Sétif, 24 mai 2011.

4. Projet de recherche CNEPRU :

Membre dans un projet de recherche agréé à partir du 01 janvier 2009 sous la direction de Prof. ZEGADI Ameer sous le code : J0201220080057 intitulé **"Etude et Réalisation d'un spectromètre de Photodéflexion pour l'étude des composés A^IB^{III}C^{IV}₂"**.

5. Projet de recherche PNR :

Membre dans le projet de recherche PNR agréé à partir du 02 mai 2011 sous la direction de Prof. ZEGADI Ameer dont l'intitulé est : **Montage d'un spectromètre photoacoustique pour la caractérisation des matériaux destinés pour des applications photovoltaïques et microélectroniques**.

Résumé

Dans ce thèse, on exploite pour la première fois les mesures obtenues de la spectroscopie de photoacoustique dans l'analyse des propriétés optiques des effets d'implanter des ions de néon et de xénon à différentes doses et avec une énergie de 40 keV dans différents échantillons du monocristal CuInSe₂. Une simulation à l'aide de l'outil SRIM-2010 a été faite afin d'optimiser le processus d'implantation aussi bien que d'appréhender la formation des défauts dans le CuInSe₂ suite à l'implantation. Afin de séparer le spectre de la couche implantée de celui du substrat, on a développé deux modèles se basant sur les mesures photoacoustiques : un modèle à deux couches où on a dérivé une relation théorique pour l'amplitude du signal photoacoustique, et l'autre en se basant sur la méthode de résolution de phase. Une fois la séparation des spectres est faite, on étudie les l'effet des implants Ne⁺ et du Xe⁺ sur les propriétés optiques de CuInSe₂. Des mesures de topologie de surface et électriques sont utilisées comme supports. Les résultats obtenus sont comparés à ceux publiés dans la littérature.

Mots clés : Spectroscopie de photoacoustique, Implantation ionique, Propriétés optiques, CuInSe₂, Défauts.

Abstract

In this thesis, we exploit for the first time the measurements obtained from photoacoustic spectroscopy in the analysis of the optical properties on the effects of implanting ions of neon and xenon at different doses and with 40 keV in different samples of CuInSe₂ single crystals. A simulation using SRIM-2010 has been carried out in order to optimize the implementation process as well as to understand the formation of defects in CuInSe₂. In order to separate the spectrum of the implanted layer from that of the substrate, we developed two models based on photoacoustic measurements: a two-layer model in which a theoretical relation has been derived for the photoacoustic signal amplitude, and the other one is based on the phase resolved method. Once the separation of the spectra was made, we study the impact of 40 keV implants of Ne⁺ and Xe⁺ on the optical properties of CuInSe₂. Electrical Measurements of surface topology images are used as arguments. The results obtained here are compared to those published in the literature.

Keywords: Photoacoustic spectroscopy, Ion implantation, Optical properties, CuInSe₂, Defects.

ملخص

في هذه الأطروحة، نستغل لأول مرة القياسات التي تم الحصول عليها من التحاليل المطيافية الضوئية-الصوتية (PAS) في تحليل الخصائص البصرية من آثار زرع الأيونات من النيون والزينون بجرعات مختلفة وذات طاقة (40 keV) في عينات مختلفة من الكريستال CuInSe₂. نقدم محاكاة باستخدام SRIM-2010 لتحسين عملية تنفيذ الزرع، فضلاً عن فهم تشكيل العيوب في CuInSe₂ بعد الغرس الأيوني. من أجل فصل طيف الطبقة المزروعة من الركيزة، طورنا نموذجين تعتمد على القياسات الضوئية-الصوتية: نموذج ثنائي الطبقة المستمدة من العلاقة النظرية للسعة، و الآخر على أساس أسلوب حل الأطوار. بعد أن تم الفصل بين الأطياف، نقدم دراسة حول تأثير عملية زرع Ne⁺ و Xe⁺ على الخصائص البصرية للمركب CuInSe₂. أخيراً، تم مقارنة النتائج التي حصل عليها مع تلك الموجودة في المنشورات العلمية.

الكلمات المفتاحية: المطيافية الضوئية-الصوتية، الغرس الأيوني، الخصائص البصرية، CuInSe₂، العيوب.