

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF
UFAS (ALGERIE)

MEMOIRE

Présenté à la Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département d'Électronique

Pour l'Obtention du Diplôme de

MAGISTER

Option : Instrumentation

Par

M^{elle} : **HADJI Souad**

Thème

**Analyse des défauts profonds dans le CuInSe_2
à l'aide des techniques PAS, PC, DLTS et MCTS.**

Soutenu le : 17/06/2009 devant la commission d'examen :

Mr. T. MOHAMADI	Prof. à l'université de Sétif	Président
Mr. N. KHENFER	Prof. à l'université de Sétif	Examineur
Mr. A. BOULOUFA	MC. à l'université de Sétif	Examineur
Mr. N. BOUROUBA	MC. à l'université de Sétif	Examineur
Mr. A. ZEGADI	Prof. à l'université de Sétif	Rapporteur

Remerciements

Je remercie monsieur **A. ZEGADI**, Professeur à l'université de Sétif, pour avoir dirigé ce travail, pour la confiance et l'intérêt qu'il a témoigné tout au long de la réalisation de ce travail, pour sa disponibilité ainsi de m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques.

Je tiens à remercier Monsieur **T. MOHAMADI**, Professeur à l'université de Sétif, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je tiens à remercier Monsieur **N. KHENFER**, Professeur à l'université de Sétif, pour l'honneur qu'il me fait en participant au jury.

Je tiens à remercier également Monsieur **A. BOULOUBA**, Maitre de Conférences à l'université de Sétif, pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail en participant au jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur **N. BOUROUBA**, Maitre de Conférences à l'université de Sétif, pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail en participant au jury.

Que Monsieur **M. ROUHA**, enseignant à l'université de Béjaia, trouve ici mes remerciements pour m'avoir fait bénéficier de ces connaissances.

Je tiens également à remercier tous ceux qui de près ou de loin ont participé à l'élaboration de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

- ✚ Mes très chers parents qui m'ont soutenu pendant toute la durée de ces longues études.
- ✚ Mon très cher frère, Said.
- ✚ Mon fiancé, Kassa.
- ✚ Toute ma famille.
- ✚ Tout (es) mes amis (es) : smail, Lounes, Djebar, Zahir, Tassadit, Mabrouka, Aida, karima, Lynda, Houda et Rima.

Liste des symboles**Abréviation**

- SPA : Spectroscopie Photoacoustique.
PC : Photoconductivité.
DLTS : Spectroscopie transitoire des niveaux profonds.
MCTS : Capacitance transitoire des porteurs minoritaires.
 e_n : Piège électron.
 e_p : Piège trou.
 e_{\min} : Piège à porteur minoritaire.
 e_{maj} : Piège à porteur majoritaire.
A : Accepteur.
D : Donneur.

Amplitude

- θ : Amplitude complexe.
 W : Amplitude complexe.
 θ_1 : Partie réelle de l'amplitude θ .
 θ_2 : Partie imaginaire de l'amplitude θ .
 q : Amplitude.
 q : *Amplitude du signal PA normalisé.*
 $\Delta\sigma$: Amplitude de la réponse de photoconductivité [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$].

Capacité

- C_s : Capacité [pF].
 ΔC : Variation de capacitance [pF].

Coefficient

- α : Coefficient d'absorption [cm^{-1}].
 α_a : Coefficient d'absorption pour une transition avec absorption d'un phonon [cm^{-1}].
 α_e : Coefficient d'absorption pour une transition avec émission d'un phonon [cm^{-1}].
 k' : Coefficient d'excitation.
 α^a : Coefficient d'expansion thermique.
-

- α^c : Coefficient d'expansion thermique.
 a_i : Coefficient de diffusion thermique [cm].
 D : Coefficient de diffusion des porteurs [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$].

Concentration

- n : Concentration des porteurs [cm^{-3}].
 N_I : Concentration des impuretés ionisées [cm^{-3}].
 N_T : Concentration de piège [cm^{-3}].

Constantes

- h : Constante de Planck [$4,14*10^{-15} \text{ eVs}^{-1}$].
 k_B : Constante de Boltzmann [$8,6*10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$].
 ε : Permittivité du semiconducteur (constante diélectrique).
 N_p : Nombre de phonons.
 Z : Proportion de la vitesse de recombinaison volumique à celle surfacique.
 η : Efficacité de conversion de la lumière en chaleur.
 γ : Rapport des chaleurs spécifiques.
 p_{if} : Probabilité de transition d'électron.

Densité

- ρ_i : Densité du matériau [g / cm^3].
 $P(x,t)$: Densité des porteurs photo excités [cm^{-3}].
 n_i : Densité d'électron dans l'état initial [$\text{cm}^{-1}\text{eV}^{-1}$].
 n_f : Densité d'électron dans l'état final [$\text{cm}^{-1}\text{eV}^{-1}$].
 $N(E_i)$: Densité des états initiaux [$\text{cm}^{-1}\text{eV}^{-1}$].
 $N(E_f)$: Densité des états finaux [$\text{cm}^{-1}\text{eV}^{-1}$].
 N : Densité effective de dopage [cm^{-3}].
 N_v : Densité effective des états dans la bande de valence [cm^{-3}].
 N_C : Densité effective des états dans la bande de conduction [cm^{-3}].

Déviations

- Δm : Déviation à la molécularité.
 Δs : Déviation à la stœchiométrie de valence.
-

Energie

- $h\nu$: Energie du photon [eV].
 E_g : Energie de la bande interdite [eV].
 E_c : Energie de la bande de conduction [eV].
 E_v : Energie de la bande de valence [eV].
 E_i : Energie associé à état initial [eV].
 E_f : Energie associé à état initial [eV].
 E_T : Energie d'activation [eV].
 E_d : Energie d'activation du pic [eV].
 E_{0d} : Energie de formation du défaut [eV].
 E_0 : Energie du photon [eV].
 E_p : Energie du phonon [eV].
 $h\nu_e$: Energie d'émission d'un phonon [eV].
 $h\nu_a$: Energie d'absorption d'un phonon [eV].
 E_T : Niveau profond [eV].
 E_F : Niveau de Fermi [eV].
 N_D : Niveau de donneur [eV].
 E_i : Position énergétique [eV].
 N_i : Position énergétique [eV].
 E_{di} : Energie d'activation [eV].

Fréquence

- ν : Fréquence de propagation de la lumière [Hz].
 f_0 : Fréquence de modulation [Hz].
 ω : Fréquence angulaire de modulation du faisceau lumineux [rd / sec].

Intensité

- I : Intensité du courant [A].
 I_0 : Flux de la lumière incidente [W / cm²].

Indice

- n_c : Indice de réfraction complexe.
 n_r : Indice de réfraction.
 s : Indice de l'échantillon.
-

- g : Indice du gaz.
 w : Indice de la fenêtre optique.
 b : Indice du matériau de fond.

Paramètre

- a : Paramètre du réseau [Å°].
 c : Paramètre du réseau [Å°].
 a : Constante de la maille [Å°].
 E_0^r : Paramètre qui caractérise l'extension de la densité des états.
 D_c : Diamètre de la cellule [cm].
 L : Longueur de la cellule [cm].
 L_s : Epaisseur de l'échantillon [mm].
 L_b : Epaisseur du matériau de fond [mm].
 L_g : Longueur de la colonne du gaz [mm].
 L_w : Longueur de la fenêtre optique [mm].
 λ : Longueur d'onde [cm].
 d_0 : Epaisseur d'une couche d'échantillon [μm].
 W_d : Région de déplétion de la jonction.
 V : Volume du gaz [cm^{-3}].
 k : Moment de l'électron.

Phase

- Ψ : Phase [rad].

Pression

- P : Pression
 $\Delta P(t)$: Variation physique réelle de la pression [bar].

Propriétés thermiques

- k_i : Conductivité thermique en [$\text{cal} / \text{cm s}^\circ\text{C}$].
 B_i : Diffusivité thermique [cm^2 / sec].
 μ_g : Longueur de diffusion thermique [μm].
 L_D : Longueur de diffusion [cm].
-

Propriétés électroniques

- μ : Mobilité des porteurs [$\text{cm}^2\text{Vs}^{-1}$].
 m_e^* : Masse effective des électrons [g].
 m_i^* : Masse effective des trous [g].
 q_e : Charge d'un électron [Coulomb].

Surface

- A_s : Surface du contact de Schottky [mm^2].
 σ_n : Section efficace de la capture d'un électron [cm^2].
 σ_p : Section efficace de la capture d'un trou [cm^2].

Taux

- $g(x,t)$: Taux de génération des porteurs.
 e_n : Taux d'émission thermique d'un électron.
 e_p : Taux d'émission thermique d'un trou.
 C_n : Taux de la capture d'un piège électron.
 C_p : Taux de la capture d'un piège trou.

Temps

- τ : Temps de recombinaison des porteurs photons excités [s].
 τ_{max} : Temps [s].

Température

- T : Température [K].
 T_0 : Température ambiante [$^{\circ}\text{C}$].
 $T(x,t)$: Température réelle dans la cellule.
 $H(x,t)$: Densité de chaleur en un point x.
 C_i : Chaleur spécifique [cal / g. $^{\circ}\text{C}$].

Tension

- V_D : Potentiel de diffusion [V].
-

V_R : Tension inverse [V].

Vitesse

S_0 : Vitesse de recombinaison surfacique [cm s^{-1}].

S_I : Vitesses de recombinaison surfacique [cm s^{-1}].

V_{thn} : Vitesse thermique d'un électron [cm s^{-1}].

V_{thp} : Vitesse thermique d'un trou [cm s^{-1}].

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Résumé sur les propriétés physiques de CuInSe₂	
I. 1. Introduction.....	3
I. 2. Structure cristalline	3
I. 3. Techniques de fabrication	3
I. 3. 1. Synthèse directe à partir des composés binaires	4
I. 3. 2. Technique de Bridgman à croissance verticale.....	4
I. 4. Caractéristiques de CIS	6
I. 4. 1. Propriétés électroniques	6
I. 4. 2. Propriétés optiques	6
I. 4. 3. Propriétés mécaniques.....	7
I. 4. 4. Propriétés thermiques.....	8
I. 5. Défauts intrinsèques dans les monocristaux ternaires.....	8
I. 5. 1. Défauts profonds	8
I. 5. 2. Théorie généralisée des défauts intrinsèques dans le CuInSe ₂	9
I. 5. 3. Activité électrique d'un défaut	11
I. 5. 4. Energie de formation d'un défaut.....	11
I. 5. 5. Energie d'activation d'un défaut.....	12
I. 6. Conclusion	15
Chapitre II : Effet photoacoustique dans les semiconducteurs	
II. 1. Introduction	16
II. 2. Principe de base de l'effet photoacoustique (PA) et applications.....	16
II. 3. Instrumentation.....	17
II. 4. Etude de l'effet PA selon le modèle de Rosencwaig et Gersho (RG).....	17
II. 4. 1. Equations de flux de chaleur	18
II. 4. 2. Production du signal acoustique	21
II. 5. Etude du signal PA	23
II. 5. 1. Influence de la fréquence de modulation sur la réponse PA	24
II. 5. 2. Influence du coefficient d'absorption sur la réponse PA.....	25
II. 6. Effet photoacoustique dans les semiconducteurs	27
II. 6. 1. Modèle de Bandeira – Coloss – Ghizoni (BCG).....	27
II. 6. 2. Application de modèle de Sablikov et Sandomirskii (SS)	32

II. 7. Détermination du coefficient d'absorption	35
II. 8. Conclusion	35

Chapitre III : La spectroscopie de Photoconductivité

III. 1. Introduction	36
III. 2. Absorption optique	36
III. 3. Absorption fondamentale	36
III. 4. Différentes transitions	37
III. 4. 1. Transition directes permises	37
III. 4. 2. Transitions indirectes entre deux bandes indirectes	38
III. 5. Les contacts électriques	41
III. 6. Photoconductivité dans le CuInSe ₂	41
III. 6. 1. Principe de base de la photoconductivité	41
III. 6. 2. Instrumentation	42
III. 6. 3. Modèle théorique	43
III. 7. Conclusion	47

Chapitre IV : La spectroscopie transitoire des niveaux profonds

IV. 1. Introduction	48
IV. 2. Propriétés d'une jonction Schottky	48
IV. 3. Spectroscopie transitoire des niveaux profonds	50
IV. 3. 1. Principe de la DLTS	50
IV. 3. 2. Mode DLTS capacitance des porteurs majoritaires	50
IV. 3. 2. 1. Capacité transitoire	50
IV. 3. 2. 2. Détermination des paramètres du défaut profond	55
IV. 3. 2. 3. Equipement de DLTS	56
IV. 3. 3. Mode DLTS capacitance des porteurs minoritaires (MCTS)	57
IV. 3. 3. 1. MCTS utilisant l'impulsion électrique	57
IV. 3. 3. 2. MCTS utilisant l'impulsion optique	59
IV. 4. Conclusion	60

Chapitre V : Résultats et discussions

V. 1. Introduction	61
V. 2. Présentation des échantillons	61
V. 2. 1. Préparation	61
V. 2. 2. Polissage	61
V. 2. 3. Détermination de la conductivité électrique	62

V. 2. 4. Composition élémentaire des échantillons	63
V. 2. 5. Contacts	63
V. 3. Résultats et discussion.....	64
V. 3. 1. Résultats de la spectroscopie de photoacoustique	64
V. 3. 1. 1. Mesure des spectres PA	64
V. 3. 1. 2. Détermination du coefficient d'absorption.....	67
V. 3. 1. 3. Détermination de la hauteur de gap	71
V. 3. 1. 4. Le résidu de l'absorption au-dessous du gap.....	73
V. 3. 1. 5. Défauts profonds.....	77
V. 3. 2. Résultats de la spectroscopie de photoconductivité	80
V. 3. 2. 1. Spectre de photoconductivité	81
V. 3. 2. 2. Spectre du coefficient d'absorption	82
V. 3. 2. 3. Détermination de la hauteur de gap.....	85
V. 3. 2. 4. Détermination des résidus de l'absorption.....	85
V. 3. 2. 5. Analyse la région de transparence.....	86
V. 3. 3. Spectroscopie transitoire des niveaux profonds	89
V. 3. 3. 1. Procédure de fabrication de la jonction	89
V. 3. 3. 2. Mesures électriques.....	90
V. 3. 3. 3. Comparaison des données avec la littérature.....	94
V. 4. Conclusion.....	96
Conclusion générale	97
Références bibliographiques	98
Annexes.....	102

Introduction générale

Le composé CuInSe_2 , dit CIS, et ses alliages Cu(In,Ga)Se_2 font actuellement le sujet d'un développement rigoureux et de programmes d'étude qui sont simulés par leur potentiel dans des applications de dispositifs photovoltaïques.

Le comportement électronique des couches minces des cellules solaires basées sur ces composés semiconducteurs est principalement influencé par la présence des défauts cristallins [1,2,3]. En dépendance du processus de fabrication, la densité des grains et les dislocations peuvent varier d'une manière considérable. Les propriétés du matériau peuvent être améliorées d'une manière très significative [1]. Les cellules solaires basées sur ce matériau ont atteint des efficacités de conversion excédant 19% [4]. Malgré les améliorations dans les techniques de fabrication, les dispositifs à base de CuInSe_2 ont un long parcours à faire pour pouvoir atteindre leur limite d'efficacité de rendement estimée théoriquement à être proche de 25%. Des difficultés apparaissent lors de la production du matériau avec des propriétés physiques désirées, qui sont dues aux manques d'information concernant les processus fondamentaux actifs durant la production des dispositifs à base de ces matériaux [1].

Les importantes applications du CIS se trouvent limitées par plusieurs problématiques dont la plus importante est la non-compréhension de la structure complexe de ses défauts cristallins. Plusieurs études ont été faites en utilisant différentes techniques de caractérisation afin de comprendre l'origine de ces défauts ainsi que leurs activités électriques.

L'objectif de notre travail est l'analyse des défauts profonds que l'on peut détecter dans ce matériau en utilisant différentes techniques spectroscopiques : la spectroscopie de photoacoustique (SPA), la spectroscopie de photoconductivité (PC), la spectroscopie transitoire des niveaux profonds (DLTS) et la spectroscopie transitoire des porteurs minoritaires (MCTS) afin de gagner une meilleure compréhension de la structure complexe des défauts intrinsèques présents dans le CuInSe_2 .

Le composé CuInSe_2 est un semiconducteur chalcopyrite qui a été étudié par de nombreuses techniques de caractérisation (structurelle, morphologique, électrique, optique, etc...). Il a été trouvé que ses propriétés électriques sont contrôlées par ses défauts intrinsèques. Le premier chapitre résume les propriétés physiques du CIS et présente un état sur les défauts intrinsèques présents dans le matériau ainsi qu'il rappelle les différents modèles théoriques utilisés pour expliquer la formation de ces défauts.

La spectroscopie de photoacoustique (SPA) a émergé comme une technique très puissante dans l'étude des propriétés optiques des semiconducteurs. Elle commence à s'établir

comme une technique fiable dans la détection des défauts (superficiel et profond) existants dans les matériaux. Le deuxième chapitre présente l'étude théorique de la réponse photoacoustique (PA) dans le CIS.

La spectroscopie de photoconductivité (PC) est une technique bien établie qui donne le spectre d'absorption des semiconducteurs. C'est l'une des techniques les plus utilisées pour l'analyse des propriétés optiques des semiconducteurs. Un modèle théorique de la réponse de photoconductivité (PC) dans le CIS est présenté dans le troisième chapitre.

La spectroscopie transitoire des niveaux profonds (DLTS) et la spectroscopie transitoire des porteurs minoritaires (MCTS) sont des techniques puissantes d'analyse de défauts profonds dans les semiconducteurs. Ces deux techniques sont décrites dans le quatrième chapitre.

Le cinquième chapitre est consacré à l'analyse des résultats de mesure obtenus en appliquant ces différentes techniques sur le monocristal de CuInSe_2 . Une comparaison entre les résultats obtenus des différentes techniques est donnée. On compare aussi nos résultats à ceux existants dans la littérature.

Chapitre I : Résumé sur les propriétés physiques de CuInSe_2

I. 1. Introduction

Le diséléniure de cuivre et d'indium (CuInSe_2), dit CIS, est un composé semiconducteur ternaire qui appartient à la famille chalcopyrite I-III-VI₂. Actuellement, il présente un intérêt technologique considérable. Il est utilisé dans une large gamme d'applications en optoélectronique. Il possède une bande interdite d'environ 1.02 eV, qui est optimale pour le spectre solaire, et un coefficient d'absorption très élevé. Ces deux critères sont importants pour que ce matériau soit considéré un concurrent absorbeur dans la fabrication des cellules solaires. Malgré ces avantages, l'efficacité du rendement des cellules solaires basées sur ce matériau est loin de la limite théorique prévue (25% du rendement théorique).

Cette limitation est due aux difficultés rencontrées durant la préparation de ce matériau. Pendant ces deux dernières décennies, il a été montré que les propriétés physiques de ce type de matériau sont contrôlées par des défauts intrinsèques. La formation de ces défauts fait actuellement l'objet de plusieurs recherches intéressantes.

I. 2. Structure cristalline

CIS est l'un des semiconducteurs de la famille chalcopyrite I-III-VI₂ qui a une liaison avec la famille binaire II-VI. Il se cristallise dans une structure en diamant comme un réseau tétragonal de maille unitaire à face centrée. Les paramètres de réseau sont donnés par $a = 5.89 \text{ \AA}$, $c = 11.612 \text{ \AA}$, et $c/a = 2.006$ à la température ambiante. La longueur de la liaison Cu-Se est de 2.43 \AA et celle d'In-Se est de 2.57 \AA , ce qui donne une distorsion tétragonale différente de l'unité et égale à 0.3%. Le point de fusion de CIS a été trouvé proche à 987° C . La figure (I.1) illustre la structure du composé CIS [5].

I. 3. Techniques de fabrication

Les techniques utilisées pour élaborer un lingot monocristallin de CIS sont classées en deux méthodes principales [6].

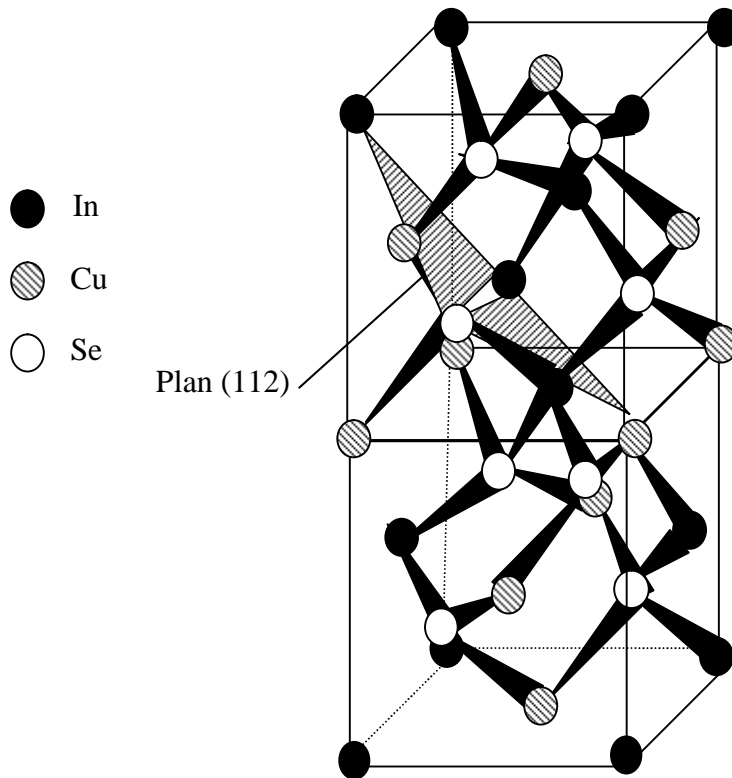


Figure (I.1) : Maille unitaire de CuInSe_2 .

I. 3. 1. Synthèse directe à partir des composés binaires

Cette technique consiste à utiliser des composés binaires tels que Cu_2Se et In_2Se_3 ou CuSe et InSe_2 au lieu d'utiliser les éléments constitutifs [6,7]. Le diagramme de phase de ce composé est donné sur la figure (I.2) [7].

I. 3. 2. Technique de Bridgman à croissance verticale

Cette technique utilise les éléments constitutifs de ce composé. Elle permet d'obtenir des cristaux de haute qualité. La figure (I.3) illustre une image d'un lingot obtenu avec la technique de Bridgman [6].

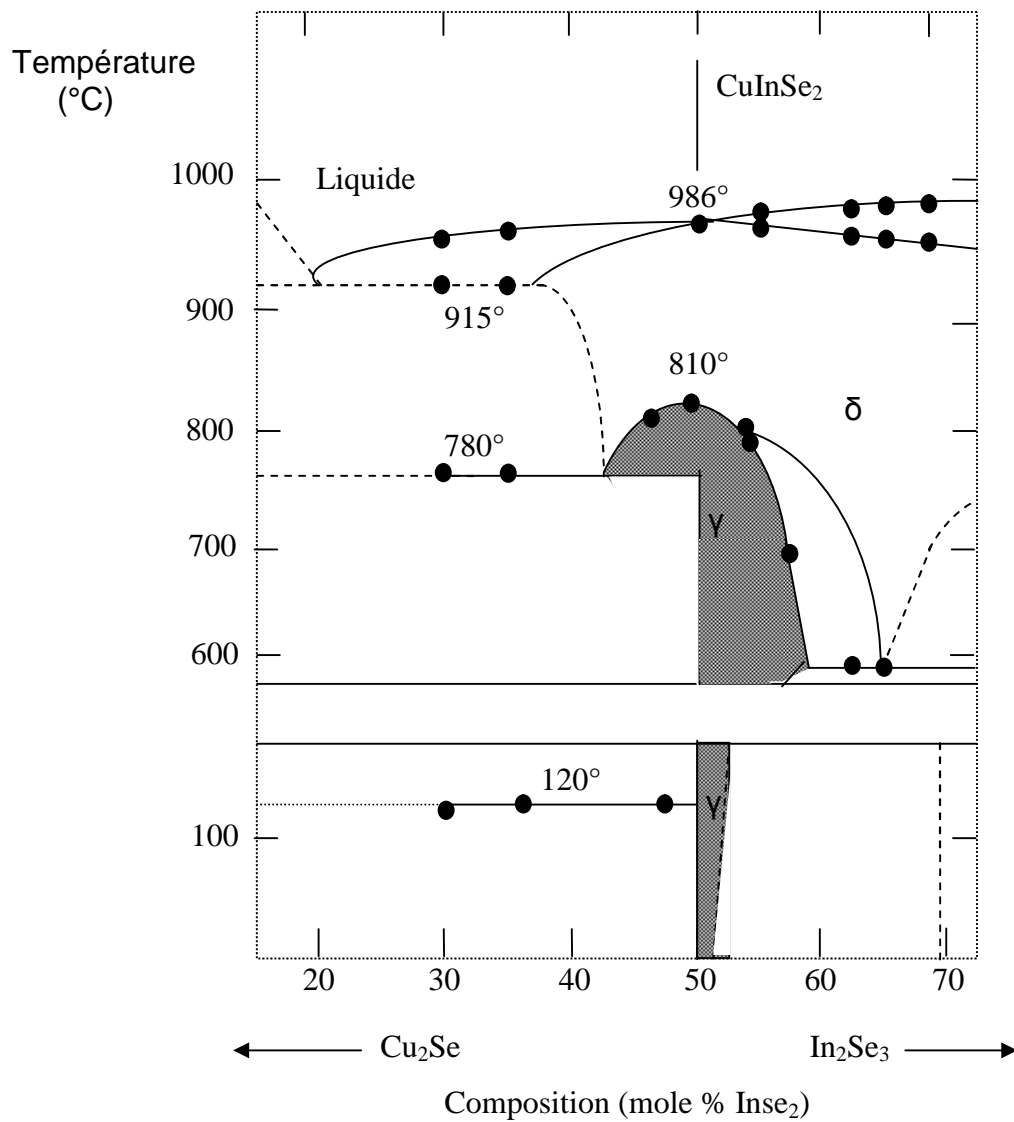


Figure (I.2) : Diagramme de phase pseudobinaire de CuInSe_2 .

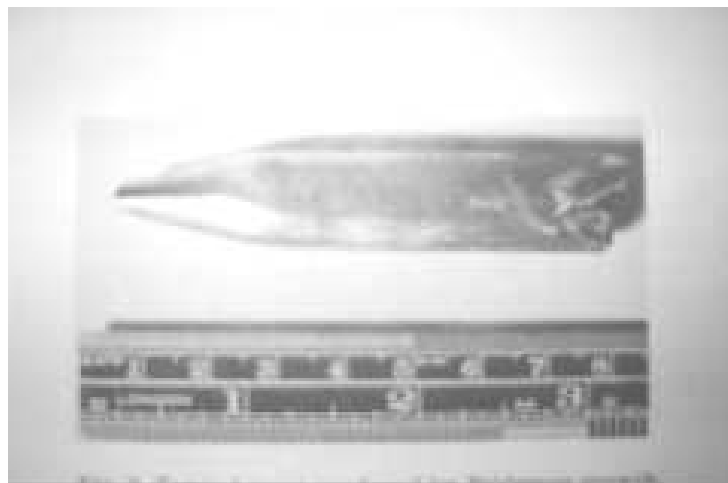


Figure (I.3) : Image d'un lingot de CuInSe_2 obtenu avec la technique de Bridgman.

I. 4. Propriétés de CuInSe_2

Pendant ces deux dernières décennies, les propriétés de CIS ont été étudiées par une variété de techniques : électriques et optiques. Dans certaines techniques de mesure des contacts ohmiques sont nécessaires.

Dans le cas de type n, de différentes méthodes ont été utilisées, parmi elles :

- Evaporation de l'étain ou de l'indium à une température autour de 600°C ;
- Soudage direct avec de l'indium ;
- Electrodeposition de Cu à partir CuSO_4 .
- Récemment, un mélange de Ga et d'In a été utilisé pour avoir des contacts ohmiques sur CIS type n et même pour le type p.

Dans le cas de type p :

- Alliage avec Au ou AuCl_3 ;
- Electrodeposition de Ni ;
- Soudage d'une plaquette mince d'or directement sur l'échantillon avec utilisation d'une décharge électrique brusque [5].

I. 4. 1. Propriétés électriques

Les mesures électriques faites sur le CIS montrent que la concentration des porteurs n et p sont de l'ordre de 5×10^{15} à $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ à la température ambiante. Pour la mobilité électrique à la température ambiante, elle a été trouvée de l'ordre de 140 à $700 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour les échantillons de type n et de 4 à $60 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour les échantillons de type p [5].

I. 4. 2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques sont qualifiées comme une source majeure d'information concernant la structure des bandes et les niveaux d'énergies [5]. Elles ont été étudiées en utilisant l'électrorélectance, la réflexion et la transmission optique, l'absorption, la luminescence, la spectroscopie de la transformée de Fourier photothermique à réflexion, la phototension, la photoconductivité et la spectroscopie photoacoustique [8]. Plusieurs études d'absorption optique montrent que le coefficient d'absorption α comme une fonction de l'énergie du photon $h\nu$, qui est donné par la relation suivante [6,8]:

$$\alpha = A_a \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \quad (\text{I.1})$$

où E_g présente l'énergie de la bande interdite et A_a une constante.

Actuellement, il est établi que CuInSe₂ est un semiconducteur à bande interdite directe (E_g) qui s'étale dans l'intervalle de 0.81 à 1.07 eV à la température ambiante [5]. Le problème de la détermination de la valeur précise de E_g était principalement attribué à la non homogénéité des mesures sur l'échantillon. De plus, il n'était pas facile d'établir des mesures directes de transmission sur des échantillons volumiques car le coefficient d'absorption est très élevé. Le problème a été résolu en réduisant l'épaisseur des échantillons à quelques microns et les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus sur les couches minces, en donnant une valeur de E_g égale à (1.02 ± 0.02) eV à la température ambiante.

La dépendance de E_g sur la température est donnée par l'expression suivante:

$$E_g(T) = E_g(T_0) - \frac{a'T^2}{b' + T} \quad (\text{I.2})$$

avec T_0 qui représente la température ambiante, a' et b' sont des constantes [5].

Les propriétés optiques dépendent généralement de l'indice de réfraction complexe qui est donné par [8] :

$$n_c = n_r - jk' \quad (\text{I.3})$$

avec:

n_r : indice de réfraction et k' : coefficient d'excitation.

Ces paramètres ont été obtenus pour le cas d'un monocristal et en couches minces en utilisant la technique ellipso-métrique d'angle d'indice multiple et les mesures de transmission et réflexion à indice normal [5].

I. 4. 3. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques ont été étudiées par Neumann [5]. Cette étude a permis d'avoir la valeur de la micro-dureté de $3.2 \times 10^{-9} \text{ Nm}^{-2}$ pour le CIS dans la direction (112). La constante élastique n'a pas été déterminée directement, mais elle a été seulement estimée à $(1.4 \pm 0.1) \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$. La vitesse de son longitudinale mesurée sur les couches polycristallines de ce matériau était estimée à $3.43 \times 10^5 \text{ cm s}^{-1}$, alors que l'estimation théorique donne $2.18 \times 10^5 \text{ cm s}^{-1}$.

I. 4. 4. Propriétés thermiques

La structure du composé CuInSe₂ a permis d'avoir deux coefficients d'expansion thermique qui sont en principe indépendants l'un de l'autre. Le premier α^a qui est parallèle à l'axe c et le second α^c qui est perpendiculaire au même axe. La valeur de la conductivité thermique estimée est de $0.86 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à la température ambiante [5].

Le tableau récapitulatif des propriétés du CIS est donné dans l'annexe 1.

I. 5. Défauts intrinsèques dans les monocristaux ternaires

Un monocristal parfait est une répétition périodique d'un ensemble d'atomes appelé motif. Loin du cas idéal on peut avoir des désordres atomiques dans la structure cristalline, en formant ce qu'on appelle des défauts cristallins. Ils sont soumis soit à un déséquilibre thermique, soit à une pression appliquée ou soit à la technique de croissance [9]. Ces défauts se manifestent par des états dont les niveaux d'énergies associés sont localisés dans la bande interdite. Quand ces niveaux sont proches de la bande de conduction ou la bande de valence, ils correspondent à des impuretés dopantes qui établissent une conductivité respectivement de type n ou p . Quand ils sont proches de centre de la bande interdite, ces niveaux sont appelés défauts profonds [10,11].

I. 5. 1. Défauts profonds

Les défauts profonds peuvent être ponctuels qui sont dus essentiellement à un déplacement de leurs positions initiales. On trouve les lacunes, les interstitielles (intersites) et la substitution (antisite) [9,11,12]. Ces défauts peuvent être assez compliqués, une simple complexité est les paires de défauts, tel que deux impuretés dans des sites voisins, une lacune et une impureté dans des sites voisins [9]. Ces défauts existent dans des états localisés dans la bande interdite deviennent des donneurs ou accepteurs. L'activité des impuretés dans les semiconducteurs dépend fortement de type des niveaux localisés dans la bande interdite et de la concentration avec laquelle elles ont été incorporées dans l'échantillon. Le rôle le plus important des niveaux superficiels est de contrôler le type de conductivité du semiconducteur [10]. En plus, ils contribuent à la résistivité comme étant des pièges au centre de la bande interdite [5].

Les niveaux profonds ont un rôle différent, ils contribuent de façon négligeable devant la concentration des porteurs de courant [5]. Leurs rôles intéressants dans la plupart, est d'agir comme des catalyseurs dans le phénomène de recombinaison des électrons et des trous. Généralement, ils sont localisés au centre de la bande interdite et la recombinaison exige une énergie dissipée en petites fractions égale à E_g , par l'intermédiaire de ces niveaux où les électrons

vont cascader à travers ces états excités. Il en résulte avec le temps des pertes d'énergies aux réseaux en petites quantités, ce qui rend la recombinaison transversale plus large [10].

Le rôle le plus important des défauts profonds est de contrôler la durée de vie des porteurs. Si le composant a des porteurs de longue durée de vie, le défaut profond doit être évité. Actuellement, ce n'est pas le cas où les composants exigent une durée de vie des porteurs qui n'est pas tout à fait courte. La cellule solaire est utilisée comme commutateur rapide dans laquelle la conduction de courant doit durer seulement une période très courte. Donc, les centres efficaces de recombinaison sont nécessaires pour déterminer les porteurs plus vite [5].

Il a été cru que les propriétés électroniques des composés ternaires ABC_2 devraient être déterminées par la présence de ces défauts (tels que A, B et C vacants et interstitiels). L'étude des défauts et leurs rôles dans ces composés fait appel à une approche théorique proposée par Groenik et Janse [13]. Cette approche est basée sur la tabulation de tous les défauts intrinsèques électriquement actifs dans les monocristaux. Elle peut analyser les défauts aux termes de la différence d'énergie que doit fournir le cristal pour les générer et l'énergie qu'il gagne lors de leurs interactions [13,14]. Des conditions sont données en fonction des déviations à la molécularité et de la stœchiométrie de valence [14,15].

I. 5. 2. Théorie généralisée des défauts intrinsèques dans le CuInSe_2

Le composé ternaire CuInSe_2 a une structure chalcopyrite ordonnée à une température élevée. Il peut avoir des déviations de l'état idéal de molécularité et de la stœchiométrie de valence [13]. Selon l'approche de Groenik et Janse, l'étude des défauts chimiques concernant un composé ternaire à deux cations et un anion de type $\text{Cu}_{x_1}\text{I}_{x_2}\text{Se}_{x_3}$ ($x_1=1$, $x_2=1$ et $x_3=2$) est décrite par deux paramètres Δm et Δs , qui déterminent respectivement la déviation à la molécularité et la déviation à la stœchiométrie de valence. Ils sont donnés par les relations suivantes [13,16]:

$$\Delta m = \frac{[A]}{[B]} - 1 \quad (\text{I.4})$$

$$\Delta s = \frac{2[C]}{[A] + 3[B]} - 1 \quad (\text{I.5})$$

avec $[A]$, $[B]$ et $[C]$ sont respectivement les concentrations totales des atomes A, B et C dans le composé. $\Delta m > 0$ donne un excès de composé binaire $\text{A}^{\text{I}}_2\text{C}^{\text{VI}}$ sous $\text{B}^{\text{III}}_2\text{C}^{\text{VI}}_3$, alors que $\Delta m < 0$ correspond au contraire. Δs détermine s'il y'a un excès ($\Delta s > 0$) ou un manque ($\Delta s < 0$) d'anions sous les cations.

L'analyse de Δm et Δs donne différentes conditions pour l'existence de toutes les paires de défauts majoritaires possibles dans ce composé. Cette analyse a permis d'avoir neuf états de charges positives et neuf états de charges négatives, se qui donne en les regroupant, quatre-vingt-un paires de défauts majoritaires qui ont été résumés par Groenik et Janse dans le tableau I.1. Ces paires de défauts sont limitées par Δm et Δs qui dépendent des conditions de croissance et ils dépendent pratiquement aussi de la température, la pression et l'enthalpie de formation [13].

Tableau I.1 : Paires de défauts possibles dans le composé CIS en fonction de Δm et Δs , (+,-) signifie ($\Delta m > 0$, $\Delta s < 0$).

	V_{Cu}	V_{In}	$2V_{\text{In}}$	Se_i	2Se_i	Cu_{In}	2Cu_{In}	V_e
Cu_i	0,0	+,+	+,+	+,+	+,0	+,+	+,0	+,-
In_{Cu}	-,-	-,+	-,-	-,0	-,-	0,0	-,-	-,-
2In_{Cu}	-,0	0,+	-,+	-,+	-,0	+,+	0,0	-,-
In_i	-,-	0,0	-,-	-,-	-,-	+,-	0,-	-,-
2In_i	-,-	+,+	0,0	-,+	-,-	+,+	+,-	-,-
3In_i	-,0	+,+	+,+	-,+	-,0	+,+	+,0	-,-
V_{Se}	-,-	+,+	+,-	0,0	0,-	+,0	+,-	0,-
$2V_{\text{Se}}$	-,0	+,+	+,+	0,+	0,0	+,+	+,0	0,-
t_i	-,+	+,+	+,+	0,+	0,+	+,+	+,+	0,0

Les défauts dominants selon le signe de déviations à la moléculaire Δm et à la stoechiométrie de valence Δs sont donnés dans le tableau I.2 [15].

Tableau I.2 : Défauts intrinsèques dominants dans le composé CIS en fonction de Δm et Δs .

Déviati on à la molécul arité Δm	Déviati on à la stoechi o-métri e de valence Δs	Défauts dominants
0	<0	V_{Se}
	>0	Se_i
<0	<0	$\text{In}_i, \text{Cu}_{\text{In}}$
	>0	V_{Cu}
>0	<0	Cu_i
	>0	$V_{\text{In}}, \text{In}_{\text{Cu}}$

I. 5. 3. Activité électrique d'un défaut

L'identification de la nature des défauts intrinsèques électriquement actifs est faite en prenant en considération les deux modèles covalent et ionique. Dans chaque modèle un métal interstitiel et un non métal vacant sont donneurs, un non métal interstitiel et un métal vacant sont accepteurs [1]. Dans ces deux modèles covalent et ionique, l'anion interstitiel (C_i), les cations vacants (V_A , V_B) et l'atome A^I dans le site B^{III} (A_B) sont des accepteurs, alors que, les cations interstitiels (A_i , B_i) et l'atome B^{III} dans le site A^I (B_A) sont des donneurs. La seule différence entre ces deux modèles c'est que l'anion vacant (V_C) est un donneur dans le modèle ionique et accepteur dans le modèle covalent [15,17]. Selon ces deux modèles on peut avoir douze défauts intrinsèques possibles dans le composé CuInSe_2 qui contient trois vacants, trois interstitiels des trois éléments Cu, In et Se_2 et six antisites [18]. L'activité électrique des différents niveaux de défauts dominants est donnée dans le tableau I.3 [18].

Tableau I.3 : L'activité électrique des Défauts intrinsèques dominants dans le composé CIS.

Type de défauts intrinsèques	L'activité électronique du défaut
In_i	Donneur
Cu_i	Donneur
Se_i	Accepteur
In_{Cu}	Donneur
Cu_{In}	Accepteur
V_{Se}	Donneur (modèle ionique) Accepteur (modèle covalent)
V_{Cu}	Accepteur
V_{In}	Accepteur
In_{Se}	Donneur
Se_{In}	Accepteur
Cu_{Se}	Accepteur
Se_{Cu}	Donneur

I. 5. 4. Energie de formation d'un défaut

L'identification des défauts intrinsèques électriquement actifs les plus dominants est un problème très délicat. Sa solution ne se limite pas à la connaissance des déviations Δm et Δs mais

aussi de l'énergie de formation correspondante E_{0d} et du facteur N_0 . Généralement, la concentration d'un défaut est donnée par la formule suivante:

$$N_{def} = N_0 \exp\left(-\frac{E_{0d}}{k_B T}\right) \quad (I.6)$$

où N_0 dépend des déviations à la molécularité Δm et à la stœchiométrie de valence Δs , de la température T , et de la constante de Boltzmann k_B [15].

Parmi les premières études faites sur l'énergie de formation des défauts intrinsèques du composé CuInSe₂ et qui ont aboutit à des résultats un peu concrets sont celles de Neumann [5]. Plusieurs hypothèses étaient proposées sur la présence de ces niveaux profonds, mais la plus probable est celle qui indique que les défauts qui se forment sont ceux qui ont une faible énergie de formation [17]. Le tableau I.4 résume les énergies de formation des différents défauts [13,19].

Tableau I.4 : Les énergies de formation des défauts intrinsèques dominants dans CuInSe₂.

Types de défauts intrinsèques		Energie de formation en (ev)
Vacants	V _{Se}	2.6
	V _{Cn}	2.3
	V _{In}	2.8
Interstitiels	Cu _i	4.4
	In _i	9.1
	Se _i	22.4
Antisites (substitution)	In _{Cu}	1.4
	Cu _{In}	1.4
	In _{Se}	5.0
	Se _{In}	5.5
	Se _{Cu}	7.5
	Cu _{Se}	7.5

I. 5. 5. Energies d'activation des défauts

Des estimations numériques sur les énergies d'activation des niveaux donneurs et accepteurs observés dans le composé CIS étaient rapportées dans la littérature par plusieurs

auteurs. Ces défauts ont été détectés en utilisant plusieurs techniques : électrique (E), optique (absorption optique (A.O), phototension (PV), luminescence (L), photoluminescence (PL) photoconductivité (PC) et la photoacoustique (SPA)), la spectroscopie transitoire des niveaux profonds (DLTS)). Le tableau I.5 résume l'énergie d'activation des différents défauts dominants dans le CIS [13,19].

Il existe des niveaux dont les activités ne sont pas encore identifiées et qui font actuellement l'objet de plusieurs recherches. Parmi les raisons qui rendent l'étude des défauts dans CuInSe_2 compliquée on trouve [5]:

- L'existence d'un grand nombre de défauts intrinsèques ayant une énergie de formation inconnue;
- L'activité électrique donneur/accepteur affectée à l'anion vacant dépend du modèle utilisé (ionique ou covalent);
- La présence du fer (Fe) dans les cristaux non dopés comme un contaminant, qui peut générer des états d'impuretés additionnels dans ce composé et rend l'interprétation très compliquée ;
- La distribution non uniforme des défauts intrinsèques sur toute la longueur du lingot.

Type de conductivité	Niveau donneur	Référence	Type de conductivité	Niveau accepteur	référence
n	5 (E,L)	13,17	p	16(DLTS)	9
n	6 (E,A.O)	13	p	19(SPA)	9
n	7(E,PC)	13,14	p	20(E)	13
n	10(E,L,PL)	13	p	27(SPA)	9
n	11(PV)	13,14	p	28(E)	13
n	12(E,L)	13,17	p	30(E,L)	13
n	19(SPA)	9	n, p	33(PL)	13,14
n	24(SPA)	9	n, p	35(E,L,SPA)	9,13
n	26(A.O)	13	p	39(DLTS)	9
n	27(SPA)	9	n, p	40(L,PC)	17
n, p	35(A.O,PL)	13,14	n	41(A.O)	13,14
n	40(L)	13	n	45(L)	13
P	43(PL)	13	n	49(SPA)	9
n	45(L)	13	n	54(A.O)	13
n	49(SPA)	9	p	72(SPA)	9
p	55(L)	13	n, p	80(L,PC)	21
n, p	60(L,PL)	20	p	85(L,PL)	13,14
n, p	70(L)	17	p	87(DLTS)	9
n	80(SPA,E,L)	13,19	p	89(L)	13
n	90(A.O,L)	13	p	92(DLTS)	9
p	116(SPA)	5,20	n, p	100(E,PL,L)	13
p	117(SPA)	5,20	n	105(E,PL)	13
p	120(SPA)	20	p	116(SPA)	20
n	145(E,PL)	9	p	117(SPA)	20
n	180(E)	13	n, p	120(SPA,DLTS)	20
n	182(DLTS)	9	n, p	130(L,PL)	13,14
n, p	190(DLTS)	9	n, p	150(PL)	14
n	220(E)	13	n, p	154(SPA,A.O,PL)	5,14
n	225(PC)	13	p	162(PL)	14
p	226(SPA)	5,20	p	166(DLTS)	14
n	228(SPA)	5,20	p	186(DLTS)	22,23
n	229(SPA)	20	n, p	190(DLTS,SPA)	9
n, p	232(SPA,A.O)	9	p	191(DLTS)	14
n	335(DLTS)	20	p	200(DLTS)	9
n	350(DLTS)	21	p	220(DLTS)	9
n	370(DLTS)	9	n, p	250(DLTS)	22
n	570(DLTS)	9	n, p	258(SPA)	9
Tableau I.5 : L'énergie d'activation des défauts intrinsèques dominants dans le composé CIS.			p	260(DLTS)	24
			p	270(DLTS)	21
			p	276(DLTS)	9
			p	280(DLTS)	9
			p	320(DLTS)	9
			n, p	400(PC,E)	13,14
			p	490(DLTS)	24
			p	520(DLTS)	22,23
			p	540(DLTS)	9

I. 6. Conclusion

Le composé ternaire CuInSe_2 attire actuellement beaucoup d'intérêts dans le domaine photovoltaïques (terrestre et spatial). Cependant, son état d'avancement s'est vu se ralentir dû à la non-compréhension de sa structure complexe des défauts intrinsèques. Par conséquent, il est impératif de comprendre sa structure des défauts afin d'améliorer les dispositifs à base de ce composé.

Chapitre II : Effet photoacoustique dans les semiconducteurs

II. 1. Introduction

La spectroscopie de photoacoustique (SPA) est devenue une technique importante dans l'étude des propriétés optiques et thermiques des matériaux. La théorie générale de l'effet photoacoustique dans un échantillon solide a été développée par Rosencwaig et Gersho, qui est connue sous le nom du modèle (RG). Les extensions effectuées récemment à ce dernier ont confirmé que cette technique est un outil très puissant dans l'étude des processus non radiatifs dans les solides, les liquides et des gaz. L'effet photoacoustique dans le matériau monocristallin CuInSe_2 fait objet de cette étude.

II. 2. Principe de base de l'effet photoacoustique (PA) et applications

Plusieurs processus thermiques et non thermiques de dé-excitation apparaissent dans l'échantillon quand ses molécules sont excitées de l'état d'énergie bas à un état d'énergie élevé après l'absorption de la lumière modulée [5,25]. Le principe de base de cette technique consiste à émettre un faisceau lumineux modulé sur un échantillon enfermé dans une cellule. L'absorption de cette énergie lumineuse à travers les phénomènes de transition non radiative et l'énergie de chaleur générée dans ce processus, provoque la manifestation d'un signal acoustique [25]. Ce dernier peut être détecté par un détecteur thermique, acoustique ou les deux à la fois [26].

Un des principaux avantages de la photoacoustique est qu'elle est capable d'obtenir un spectre similaire à celui des spectres d'absorption quelque soit le type de matériau étudié : solide et semi-solide. Cette capacité est basée sur le fait que seulement la partie de la lumière absorbée par l'échantillon est convertie en un signal acoustique [25].

Les applications de la spectroscopie photoacoustique sont nombreuses et dans des domaines différents, tels que la physique, la médecine, la chimie et la biologie. Parmi ces applications on peut citer :

- Mesure de faibles absorptions (coefficient d'absorption de l'ordre de 10^{-10} cm^{-1} pour les matériaux condensés et 10^{-6} cm^{-1} pour les liquides) [26] ;
- Caractérisation des couches minces [1] ;
- Mesures des propriétés de transport des semiconducteurs ;
- Analyses en profondeur et microscopique ;
- Caractérisation des cellules solaires et dispositifs [9].

II. 3. Instrumentation

Les principaux éléments constituant un spectromètre photoacoustique sont :

- Une source de radiation périodique ;
- Une cellule photoacoustique ;
- Détecteur du signal PA ;
- Dispositif pour le traitement du signal.

La figure (II.1) montre le schéma bloc d'un spectromètre photoacoustique [27].

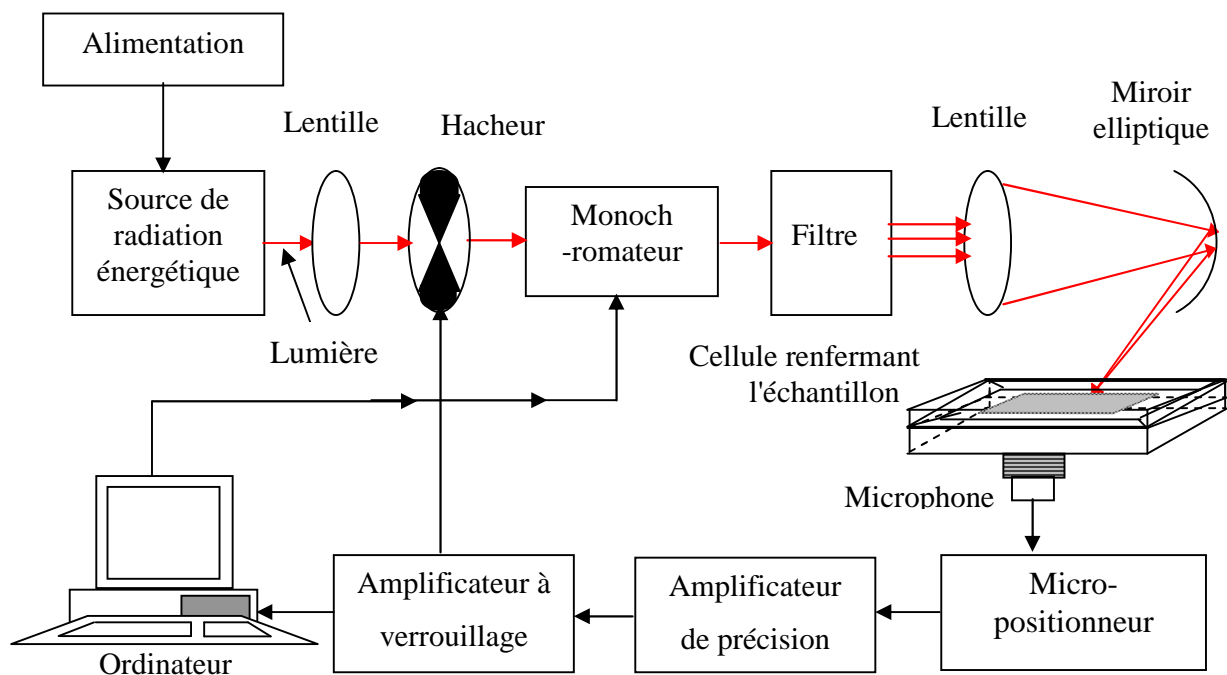


Figure (II.1) : Schéma bloc d'un spectromètre PA.

II. 4. Etude de l'effet PA selon le modèle de Rosenzweig et Gersho (RG)

Une partie ou toute la lumière modulée absorbée par l'échantillon solide est convertie en chaleur par l'intermédiaire du processus non radiatif. Un flux de chaleur périodique se crée dans le volume de l'échantillon, il se diffuse dans la couche mince du gaz (air) adhérente à la surface de l'échantillon. Cette couche agit comme un piston vibratoire créant ainsi un signal acoustique détecté dans la cellule [25].

Pour ce modèle la cellule est considérée de forme cylindrique de diamètre D_c et de longueur L . L'échantillon est considéré de la même forme que la cellule d'épaisseur L_s , sa face frontale est exposée au gaz remplissant la cellule et sa surface arrière est tenue contre un

matériau de conductivité thermique négligeable et d'épaisseur L_b . La longueur L_g de la colonne du gaz dans la cellule est donnée par $L_g = L - (L_s + L_b)$. La cellule est fermée par une fenêtre optique de longueur L_w , voir la figure (II.2).

En supposant que le gaz, le matériau de fond et la fenêtre n'absorbent pas de la lumière [25,26,28].

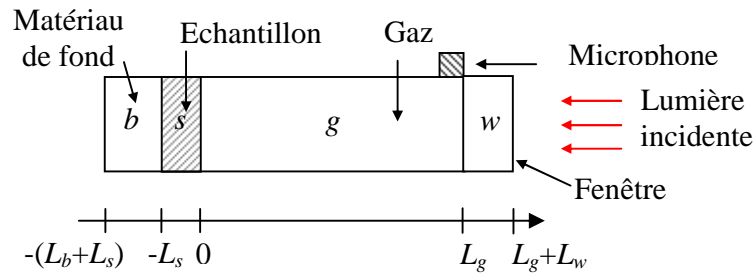


Figure (II.2) : Cellule photoacoustique de forme cylindrique.

II. 4. 1. Equations du flux de chaleur

Dans ce modèle la fenêtre n'est pas prise en considération, on définit les paramètres suivants [25,26] :

$i = b$: matériau de fond, s : échantillon et g : gaz.

k_i : la conductivité thermique en [cal / cm.sec.°C].

ρ_i : la densité du matériau en [g / cm³].

C_i : la chaleur spécifique en [cal / g.°C].

$\beta_i = k_i / \rho_i C_i$: la diffusivité thermique en [cm² / sec].

$a_i = \sqrt{\omega / 2 \beta_i}$: le coefficient de diffusion thermique en [cm].

ω : est la fréquence angulaire de modulation du faisceau lumineux [rd / sec].

La source de la lumière injectée est monochromatique, sinusoïdale, modulée, de longueur d'onde λ et d'intensité :

$$I = \frac{I_0}{2} (1 + \cos \omega t) \quad (\text{II.1})$$

où I_0 est le flux de la lumière incidente [W / cm²].

En définissant le coefficient d'absorption α en [cm⁻¹], la densité de chaleur produite en tout point x due à la lumière absorbée par l'échantillon est donnée par :

$$H(x,t) = \frac{\alpha I_0}{2} \exp(\alpha x)(1 + \cos \omega t) \quad (\text{II.2})$$

où x prend des valeurs négatives parce que l'échantillon s'étant de $x = 0$ à $x = -L_s$.

Le flux de température dans l'échantillon solide, dans le gaz et dans le matériau de fond est exprimé par des équations différentielles [25] :

- Dans l'échantillon : $-L_s \leq x \leq 0$

$$\frac{\partial^2 \Phi_s}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta_s} \frac{\partial \Phi_s}{\partial t} - A \exp(\alpha x)(1 + \exp(j\omega)) \quad (\text{II.3})$$

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

η est l'efficacité avec laquelle la lumière absorbée à la longueur d'ondes λ est convertie en chaleur par le processus de dé-excitation non radiatif (pour la plupart des solides $\eta = 1$).

- Dans le gaz : $0 \leq x \leq L_g$

$$\frac{\partial^2 \Phi_g}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta_g} \frac{\partial \Phi_g}{\partial t} \quad (\text{II.4})$$

- Dans le matériau de fond : $-(L_b + L_s) \leq x \leq -L_s$

$$\frac{\partial^2 \Phi_b}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta_b} \frac{\partial \Phi_b}{\partial t} \quad (\text{II.5})$$

La partie réelle de la solution complexe $\Phi(x,t)$ des 3 équations (II.3) à (II.5) est la solution qui a un intérêt physique et qui présente la température dans la cellule relative à la température ambiante comme fonctions de position et de temps. La température réelle dans la cellule est donnée par:

$$T(x,t) = \text{Re} [\Phi(x,t)] + T_0 \quad (\text{II.6})$$

où T_0 représente la température ambiante.

Les solutions des équations de diffusion de chaleur sont obtenues en considérant les conditions aux limites à $x = 0$ et à $x = -L_s$ [25].

- Dans l'échantillon :

$$\Phi_s(x,t) = e_1 + e_2 x + d \exp(\alpha x) + [U \exp(\sigma_s x) + V \exp(-\sigma_s x) + E \exp(\alpha x)] \exp(j\omega t) \quad (\text{II.7})$$

- Dans le gaz :

$$\Phi_g(x,t) = \left(1 - \frac{x}{L_g}\right) \theta_0 + \theta \exp(-\sigma_g x + j\omega t) \quad (\text{II.8})$$

- Dans le matériau de fond :

$$\Phi_b(x,t) = \frac{1}{L_b} (x + L_s + L_b) W_0 + W \exp(\sigma_b(x + L_s) + j\omega t) \quad (\text{II.9})$$

avec :

$$d = \frac{A}{\alpha^2}.$$

$$E = \frac{\alpha I_0}{2k_s(\alpha^2 - \sigma_s^2)}.$$

où U , V , E et sont des valeurs complexes constantes, e_1 , e_2 , d , W_0 et θ_0 sont des valeurs réelles constantes, θ et W sont des amplitudes complexes de la température respectivement aux limites $x = 0$ et $x = -L_s$.

La solution explicitée de l'amplitude complexe θ de la température périodique à la limite gaz-solide qui correspond à $x = 0$ est donnée par :

$$\theta = \frac{\alpha I_0}{2 k_s (\alpha^2 - \sigma_s^2)} \left[\frac{(r-1)(b+1)\exp(\sigma_s L_s) - (r+1)(b-1)\exp(-\sigma_s L_s) + 2(b-r)\exp(-\alpha L_s)}{(g+1)(b-1)\exp(\sigma_s L_s) - (b-1)(g-1)\exp(-\sigma_s L_s)} \right] \quad (\text{II.10})$$

avec :

$$b = \frac{k_b a_b}{k_s a_s}.$$

$$g = \frac{k_g a_g}{k_s a_s}.$$

$$r = \frac{\alpha}{2a_s} (1-j).$$

$$\sigma_s = (1+j) a_s.$$

La variation physique actuelle de la température dans le gaz est donnée par :

$$T_{ac}(x,t) = \exp(-a_g x) [\theta_1 \cos(\omega t - a_g x) - \theta_2 \sin(\omega t - a_g x)] \quad (\text{II.11})$$

où θ_1 et θ_2 sont les parties réelle et imaginaire de θ . La distribution spatiale de la température dans la couche du gaz adjacente à la surface du solide est montrée dans la figure (II.3).

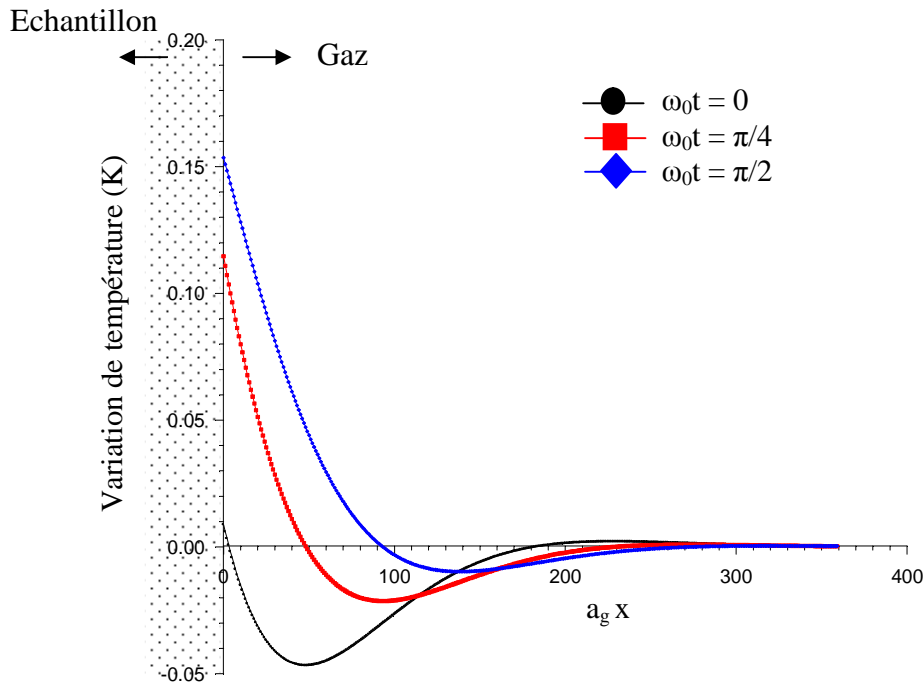


Figure (II.3) : Variation de la température dedans la colonne du gaz adjacente à la surface du solide, avec $f_0 = 112$ Hz et $\alpha = 10$ cm⁻¹.

II.4. 2. Production du signal acoustique

La source principale du signal acoustique est le produit du flux de chaleur périodique transporté du solide vers le gaz. Ce processus de diffusion périodique produit la variation de la température dans le gaz qu'est exprimée par la composante sinusoïdale suivante [25] :

$$\Phi_{ac}(x,t) = \theta \exp(-\sigma_g x + j\omega t) \quad (\text{II.12})$$

Rosencwaig et Gersho ont défini la limite de la couche fine du gaz comme montré dans la figure (II.4) [5], qui a l'épaisseur de $2\pi\mu_g$ (μ_g est la longueur de diffusion thermique du gaz) et seulement cette dernière qui peut répondre thermiquement aux variations de la température périodique à la surface de l'échantillon.

Pour résoudre le problème de passage de la température à la pression détectée, Rosencwaig et Gersho ont introduit la variation de la température moyenne dans la couche du gaz [25].

$$\bar{\Phi} = \left(1/ 2 \pi \mu_g\right) \int_0^{2 \pi \mu_g} \Phi_{ac}(x,t) dx \quad (\text{II.13})$$

D'où on aura

$$\bar{\Phi}(t) = \frac{\theta}{2\sqrt{2}\pi} \exp\left(j\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)\right) \quad (\text{II.14})$$

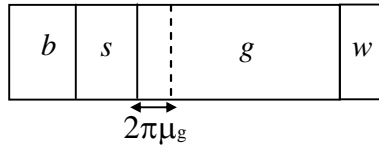


Figure (II.4) : Epaisseur de la couche limite gaz-solide.

La chaleur périodique fait subir à la couche limite du gaz une dilatation puis une relaxation, elle peut agir comme un piston acoustique sur le reste de la colonne du gaz produisant ainsi un signal acoustique (pression) [25]. Si on suppose que le reste de la colonne du gaz répond adiabatiquement à l'action du piston. La pression acoustique dans la cellule due au déplacement de ce piston est déduite de la loi du gaz adiabatique $PV^\gamma = \text{constante}$ [26], où P est la pression, V le volume de gaz et γ le rapport des chaleurs spécifiques.

$$\delta p(t) = \frac{\gamma P_0}{V_0} \delta V = \frac{\gamma P_0}{L_g} \delta x(t) \quad (\text{II.15})$$

avec $\delta x(t) = 2 \pi \mu_g \frac{\bar{\Phi}(t)}{T_0}$

$x(t)$ représente le déplacement du piston.

P_0 et V_0 sont respectivement la pression et le volume à la température ambiante et δV le volume différentiel.

$$\delta P(t) = Q \exp\left(j\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)\right) \quad (\text{II.16})$$

avec $Q = \frac{\gamma P_0 \theta}{\sqrt{2} L_g a_g T_0}$.

La variation physique réelle de la pression $\Delta P(t)$ est donnée par la partie réelle de $\delta P(t)$ [25] :

$$\Delta P(t) = Q_1 \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right) - Q_2 \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right) \quad (\text{II.17})$$

où :

$$\Delta P(t) = q \cos\left(\omega t - \psi - \frac{\pi}{4}\right) \quad (\text{II.18})$$

$$\text{avec } \psi = \text{artg}\left(\frac{\alpha\mu_s + 2}{\alpha\mu_s}\right).$$

où : Q_1, Q_2 sont respectivement les parties réelle et imaginaire de Q .

q et ψ sont respectivement l'amplitude et la phase de Q .

En remplaçant l'expression de θ dans l'expression de Q on aura :

$$Q = \frac{\gamma\alpha P_0 I_0}{2\sqrt{2}L_g T_0 (\alpha^2 - \sigma_s^2)} \left[\frac{(r-1)(b+1)\exp(\sigma_s L_s) - (r-1)(b-1)\exp(-\sigma_s L_s) + 2(b-r)\exp(-\alpha L_s)}{(g+1)(b+1)\exp(-\sigma_s L_s) - (g-1)(b-1)\exp(-\sigma_s L_s)} \right] \quad (\text{II.19})$$

Q spécifié l'enveloppe complexe de la variation sinusoïdale de la pression.

Cette expression peut être évaluée pour déterminer l'amplitude et la phase de l'onde de pression acoustique produite dans la cellule par l'effet photoacoustique. Dans le cas d'un échantillon optiquement opaque et thermiquement épais ($L_s \gg \mu_s$), où μ_s est la longueur de diffusion thermique de l'échantillon, l'expression de $\delta P(t)$ est donnée comme suit [25,29] :

$$p_g(t) = \frac{A_0 \alpha \mu_s}{\omega \sqrt{(\alpha \mu_s + 1)^2 + 1}} \exp\left(j\left(\omega t - \frac{\pi}{4} - \frac{\alpha \mu_s + 2}{\alpha \mu_s}\right)\right) \quad (\text{II.20})$$

$$\text{où } A_0 = \frac{\mathcal{W}_0 I_0 \sqrt{\beta_s \beta_g}}{2k_s L_g T_0}.$$

La variation de la phase du signal photoacoustique est donnée par la formule suivante [29] :

$$\tan(\varphi) = \alpha \mu_s + 1 \quad (\text{II.21})$$

II. 5. Etude du signal PA

Le signal photoacoustique détecté par le microphone dépend de plusieurs paramètres autres que le coefficient d'absorption, tel que la fréquence de modulation, l'intensité de la lumière modulée et les propriétés optiques et thermiques de l'échantillon, du gaz et de matériau de fond [25].

Dans cette section nous allons étudier les effets de la fréquence de modulation et du coefficient d'absorption sur l'amplitude et la phase du signal photoacoustique. Pour la simulation nous avons utilisé les paramètres qui sont décrits précédemment. Le matériau de fond de la

cellule est l'aluminium, le gaz correspond à l'air et l'échantillon correspond au solide monocristallin (CIS).

II. 5. 1. Influence de la fréquence de modulation sur la réponse PA

L'effet de l'influence de la fréquence de modulation pour différentes valeurs du coefficient d'absorption α , sur l'amplitude et la phase du signal PA est illustré respectivement dans les figures (II.5.a) et (II.5.b).

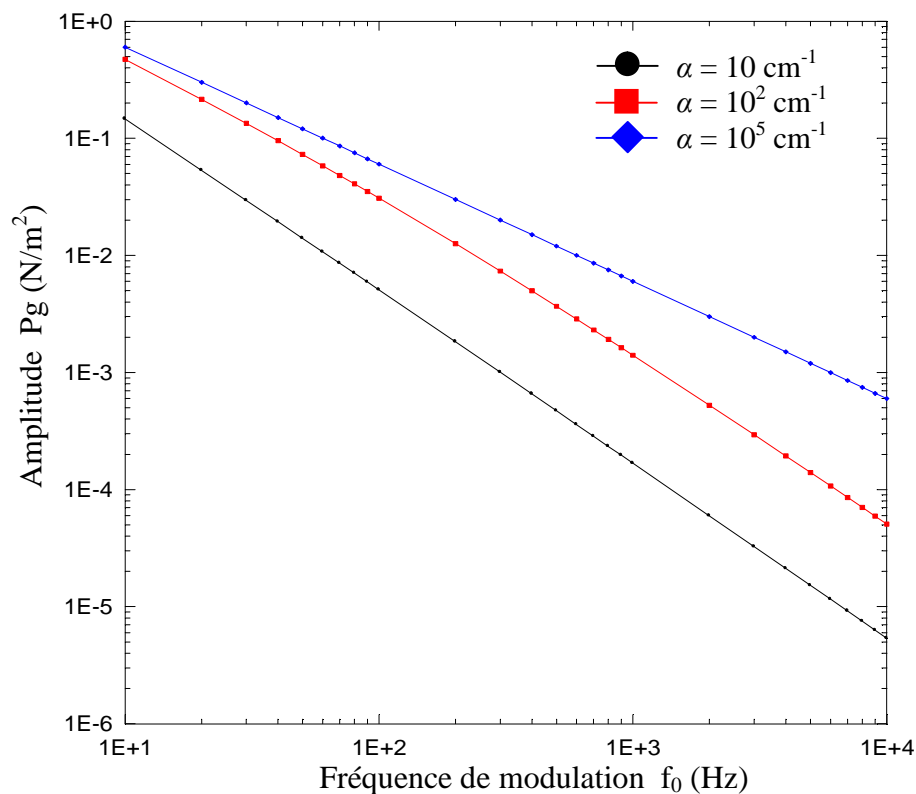


Figure (II.5.a) : Variation de l'amplitude du signal PA en fonction de la fréquence de modulation pour différentes valeurs du coefficient d'absorption.

De la figure (II.5.a) nous pouvons en déduire que l'amplitude de la réponse PA diminue en augmentant la fréquence de modulation quelque soit le coefficient d'absorption (faible ou fort).

Dans la figure (II.5.b) nous constatons que la dépendance de la phase du signal PA sur la fréquence de modulation change d'allure d'un coefficient d'absorption envers un autre.

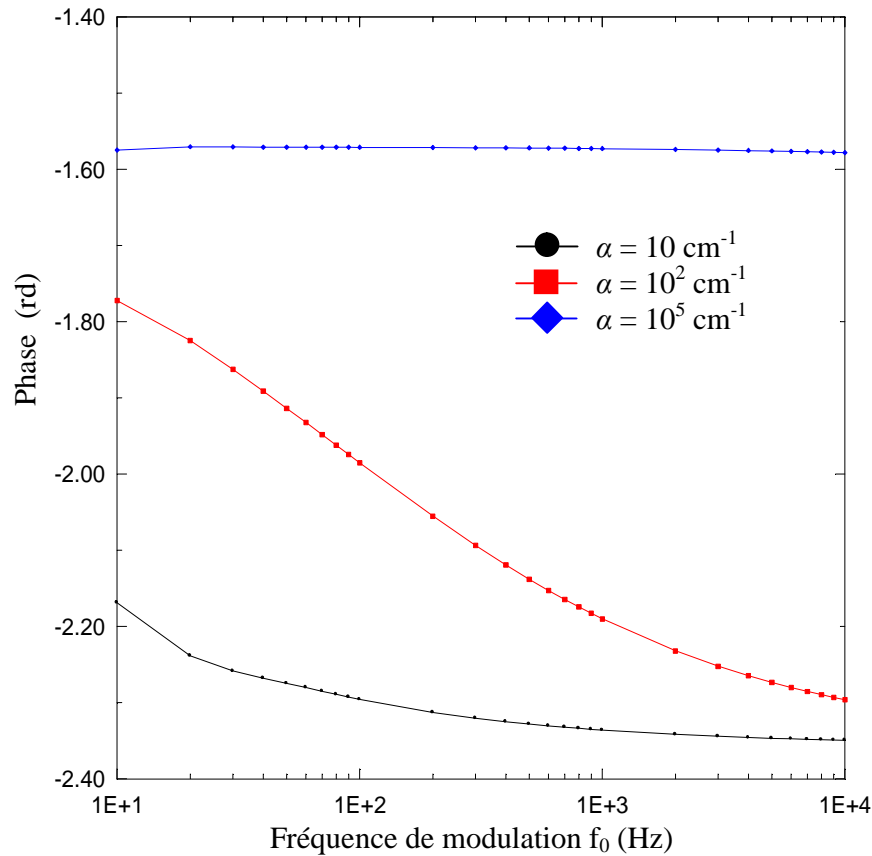


Figure (II.5.b) : Variation de la phase de la réponse PA en fonction de la fréquence de modulation pour différentes valeurs du coefficient d'absorption.

II. 5. 2. Influence du coefficient d'absorption sur la réponse PA

Les figures (II.6.a) et (II.6.b) montrent respectivement l'influence du coefficient d'absorption sur l'amplitude et la phase du signal PA pour différentes valeurs de la fréquence de modulation. Nous constatons que pour les deux représentations graphiques que l'amplitude et la phase augmentent avec l'augmentation en α et cela dans la zone de 10^3 à 10^5 cm^{-1} , au-delà ($\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$) la réponse PA se sature.

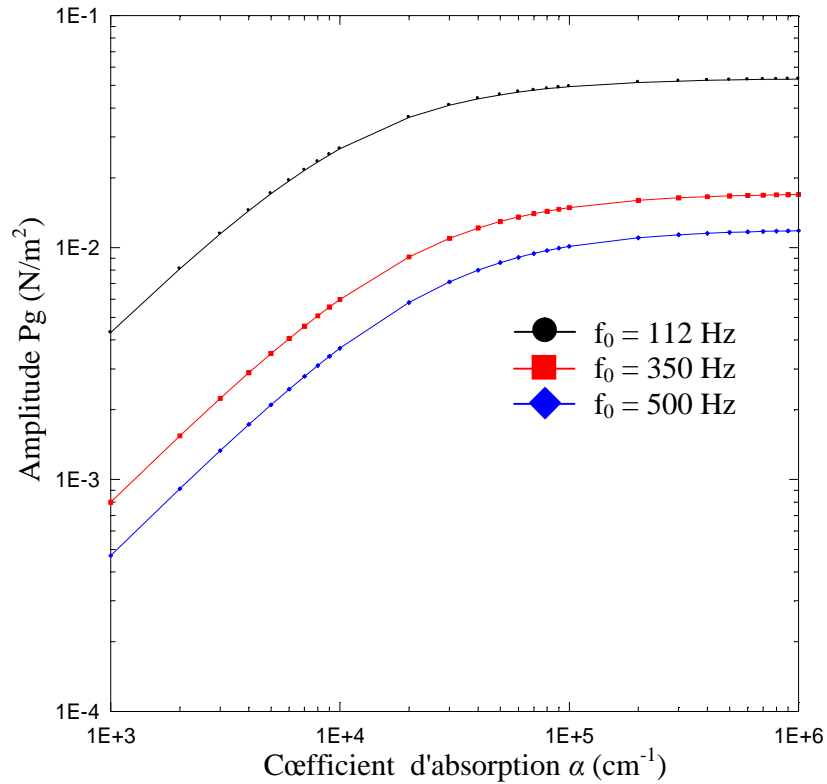


Figure (II.6.a) : Variation de l'amplitude du signal PA en fonction du coefficient d'absorption pour différentes valeurs de la fréquence de modulation.

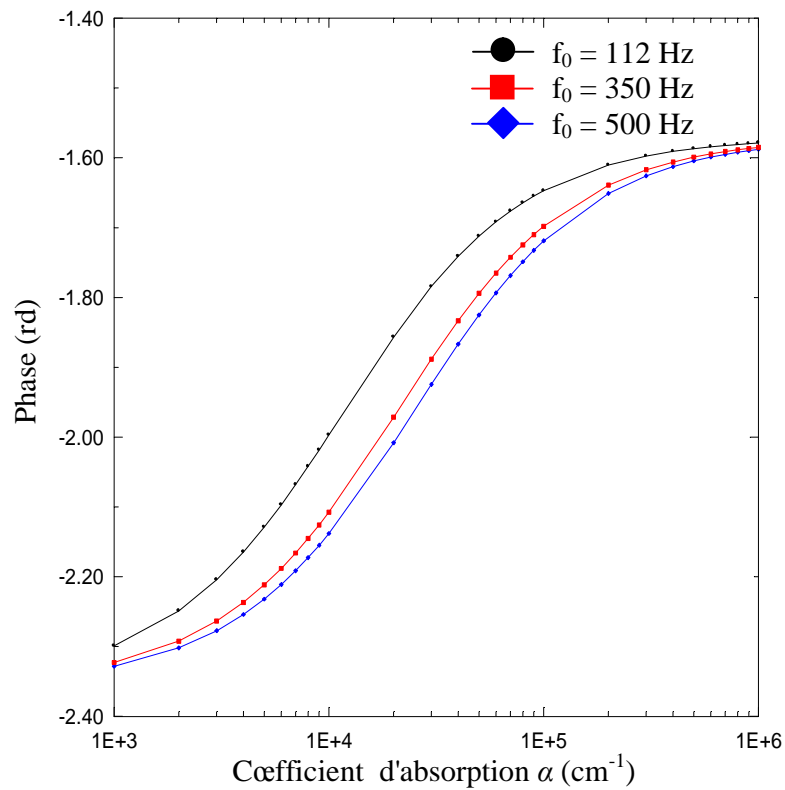


Figure (II.6.b) : Variation de la phase du signal PA en fonction du coefficient d'absorption pour différentes valeurs de fréquence de modulation.

II. 6. Effet photoacoustique dans les semiconducteurs

Dans le modèle RG et dans l'étude des échantillons semiconducteurs une caractéristique importante qui n'a pas été prise en considération, est que l'excitation des électrons générés dans le processus d'absorption de la lumière a une durée de vie finie. Dans l'étude des semiconducteurs, la source de chaleur distribuée résultante de la lumière absorbée contient des informations sur les propriétés de transport telles que : la longueur de diffusion, la vitesse de recombinaison surfacique et la durée de vie des porteurs [30]. L'influence de ces paramètres de transport sur le signal PA a été étudiée au début par Bandeira et ses co-équipiers [31]. Cependant, le complément apporté par Sablikov et Sandomirskii [32] est considéré le plus proche à décrire l'effet PA dans les semiconducteurs.

II. 6. 1. Modèle de Bandeira-Closs-Ghizoni (BCG) [31]

L'échantillon utilisé est supposé être un semiconducteur bipolaire de haute conductivité. Bandeira et ses co-équipiers [31] ont utilisé un système couplé d'équations de diffusion des porteurs et thermique :

$$\frac{\partial^2 \Phi_s(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\beta_s} \frac{\partial \Phi_s(x,t)}{\partial t} = -\frac{Q_s(x,t)}{k_s} \quad (\text{II.22})$$

et

$$D \frac{\partial^2 p(x,t)}{\partial x^2} - \frac{\partial p(x,t)}{\partial t} - \frac{p(x,t)}{\tau} = -g(x,t) \quad (\text{II.23})$$

avec :

$D = \frac{k_B T}{q_e} \mu$: la constante de diffusion des porteurs photo-excités. (q_e la charge de l'électron, k_B la

constante de Boltzmann, T la température et μ la mobilité des porteurs).

τ : le temps de recombinaison des porteurs photo-excités.

$\Phi_s(x,t)$ décrit le changement de température dans l'échantillon. β_s est la diffusivité thermique de l'échantillon et k_s est sa conductivité thermique. $p(x,t)$ est la densité des porteurs photo-excités.

Le taux de génération des porteurs $g(x,t)$ est donné par :

$$g(x,t) = \frac{\eta}{2E_0} \alpha I_0 \exp(j\omega t + \alpha x) \quad (\text{II.24})$$

où η est l'efficacité quantique, $E_0 = h\nu$ est l'énergie du photon (h la constante de Planck et ν la vitesse de la lumière). A et I_0 sont des constantes qui ont été définies précédemment.

En résolvant l'équation (II.23) en tenant compte des conditions aux limites :

$$D \frac{\partial p(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = -S_0 p(0,t) \quad (\text{II.25.a})$$

$$D \frac{\partial p(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=-L_s} = S_1 p(-L_s,t) \quad (\text{II.25.b})$$

où S_0 et S_1 sont les vitesses surfaciques de recombinaison (front et arrière). La solution composante continue de $p_{ac}(x,t)$ est :

$$p(x,t) = \eta \frac{\alpha I_0}{2E_0 D (m^2 - \alpha^2)} \left[\exp(\alpha x) - A_1 (B_1 \cosh(mx) + B_2 \sinh(mx)) \right] \quad (\text{II.26})$$

où :

$$A_1 = \frac{S_0 + \alpha D}{S_0 S_1 + m^2 D^2 + mD(S_0 + S_1) \coth(mL_s)} .$$

$$B_1 = mD \coth(mL_s) + S_1 + mDF .$$

$$B_2 = mD + S_1 \coth(mL_s) - S_0 F .$$

$$F = \frac{(S_1 - \alpha D) \exp(-\alpha L_s)}{(S_0 + \alpha D) \sinh(mL_s)} .$$

et

$$m = \frac{\sqrt{1 + j\omega\tau}}{L_D} .$$

Bandeira et ses co-équipiers ont utilisés la même procédure que Rosencwaig et Gersho pour résoudre l'équation (II.22). L'expression finale pour les fluctuations de la pression détectée dans la cellule est comme suit [31]:

$$p_g(t) = \eta \frac{1}{2\sqrt{2}E_g} \frac{\alpha I_0 \gamma P_0}{k_s L_g a_g T_0} \frac{\exp\left(j\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)\right)}{R} \left[\frac{\Delta E}{\alpha^2 - \sigma_s^2} S + \eta_B \frac{E_g}{L_D^2 (m^2 - \alpha^2)} \left(\frac{S}{\alpha^2 - \sigma_s^2} - \frac{Y}{m^2 - \sigma_s^2} \right) + \eta_s \tau \frac{E_g}{L_D^2 (m^2 - \alpha^2)} W' \right] \quad (\text{II.27})$$

où η_B est la portion de l'énergie totale qui est donnée de manière non-radiative et η_s est la portion de l'énergie qui est convertie en chaleur.

$$R = (1+b)(1+g) \exp(\sigma_s L) - (b-1)(g-1) \exp(-\sigma_s L) .$$

$$S = (r-1)(b+1) \exp(\sigma_s L) - (r+1)(b-1) \exp(-\sigma_s L) + 2(b-r) \exp(-\alpha L) .$$

$$Y = A_1 \left[(B_2 t' - B_1)(b+1) \exp(\sigma_s L_s) - (B_2 t' + B_1)(b-1) \exp(-\sigma_s L_s) + (B_1 + B_2)(b-t') \exp(-mL_s) + (B_1 - B_2)(b+t') \exp(mL_s) \right]$$

$$\text{où } t' = \frac{m}{\sigma_s}.$$

$$W' = \frac{1}{\sigma_s} \left\{ S_0 \left[(b+1) \exp(\sigma_s L_s) - (b-1) \exp(-\sigma_s L_s) \right] - 2S_1 \exp(-\alpha L_s) + A_1 \left[S_1 \left\{ (B_1 - B_2) \exp(mL_s) + (B_1 + B_2) \exp(-mL_s) \right\} - \left\{ (b+1) \exp(\sigma_s L_s) - (b-1) \exp(-\sigma_s L_s) \right\} \right] \right\}$$

Les figures (II.7. a et b) montrent la dépendance de l'amplitude du signal PA sur la fréquence de modulation pour deux valeurs du coefficient d'absorption (faible $\alpha = 10 \text{ cm}^{-1}$ et fort $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$) selon le modèle RG et selon l'amélioration apportée par Bandeira et ses coéquipiers (BCG). L'influence des paramètres de transport s'illustre dans le domaine de faibles absorptions, voir la figure (II.7.a). La différence entre les deux modèles s'élargit avec l'augmentation en fréquences de modulation. Dans la région de fortes absorptions, voir la figure (II.7.b), les paramètres de transport n'ont aucun effet sur l'amplitude.

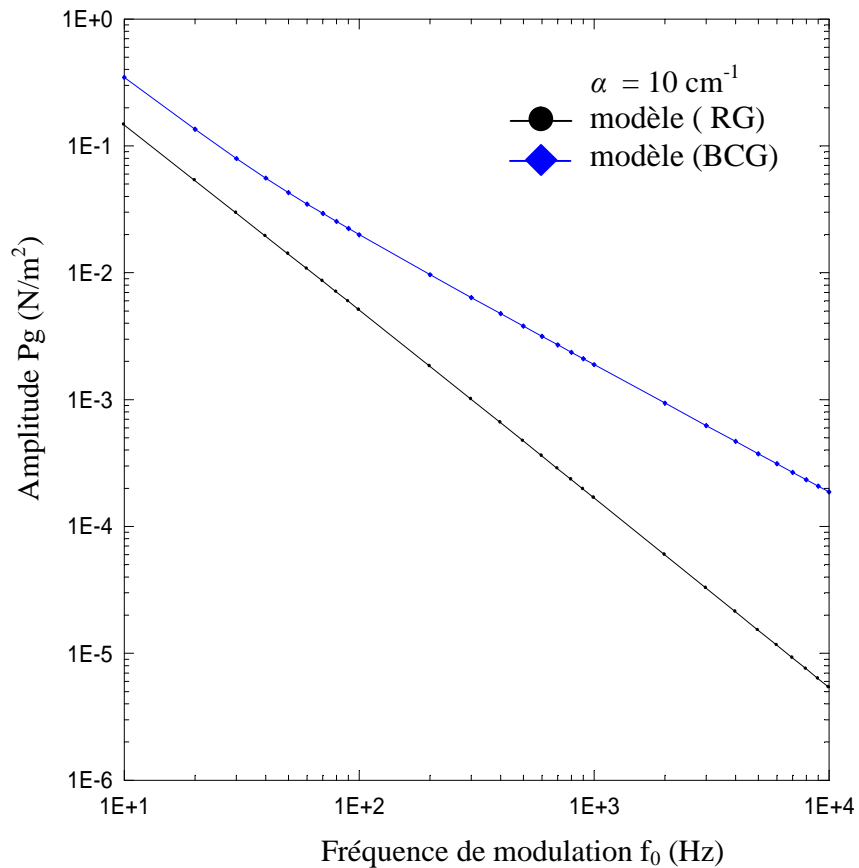


Figure (II.7.a) : Amplitudes du signal PA selon les deux modèles RG et BCG en fonction de la fréquence de modulation pour $\alpha = 10 \text{ cm}^{-1}$.

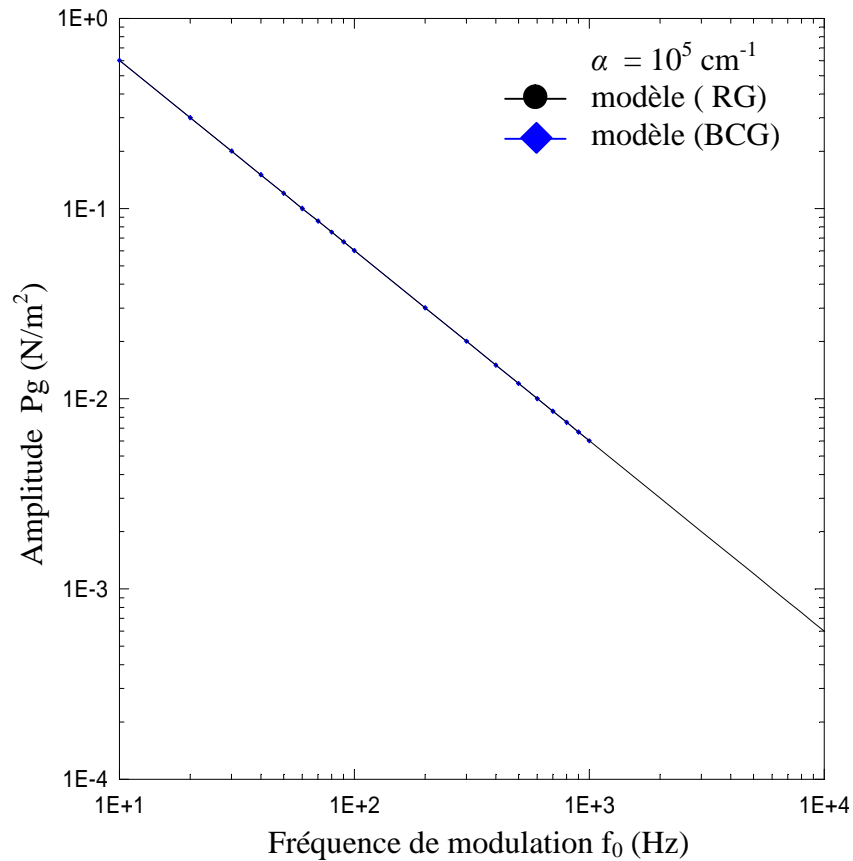


Figure (II.7.b) : Amplitudes du signal PA selon les deux modèles RG et BCG en fonction de la fréquence de modulation pour $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

La figure (II.7.c) illustre la dépendance de la phase du signal PA sur la fonction de fréquence de modulation selon les deux modèles (RG) et (BCG) pour $\alpha = 10 \text{ cm}^{-1}$. En ce qui concerne le premier modèle, nous remarquons que la phase diminue en augmentant la fréquence de modulation, alors que pour le second la phase prend le chemin inverse.

La figure (II.7.d) montre la variation de la phase du signal PA dans la région de forte absorption ($\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$). Une même allure est constatée obtenue des deux modèles.

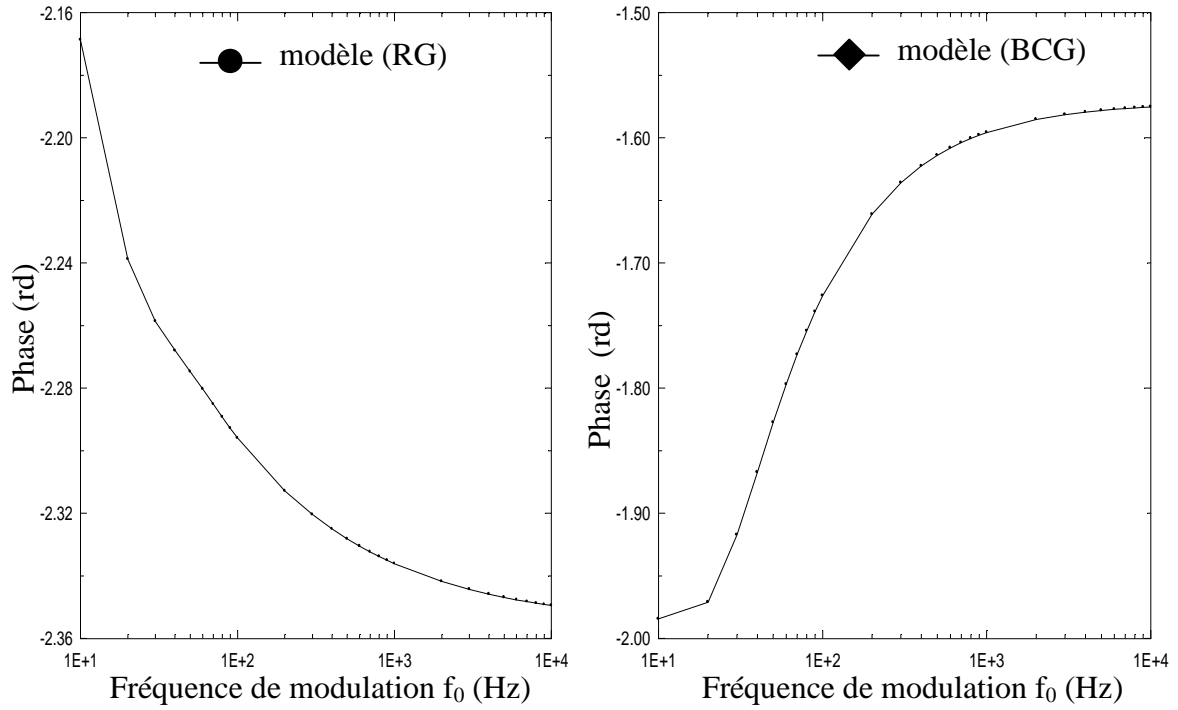


Figure (II.7.c) : Variation de la phase du signal PA en fonction de la fréquence de modulation selon les deux modèles (RG) et (BCG) pour $\alpha = 10 \text{ cm}^{-1}$.

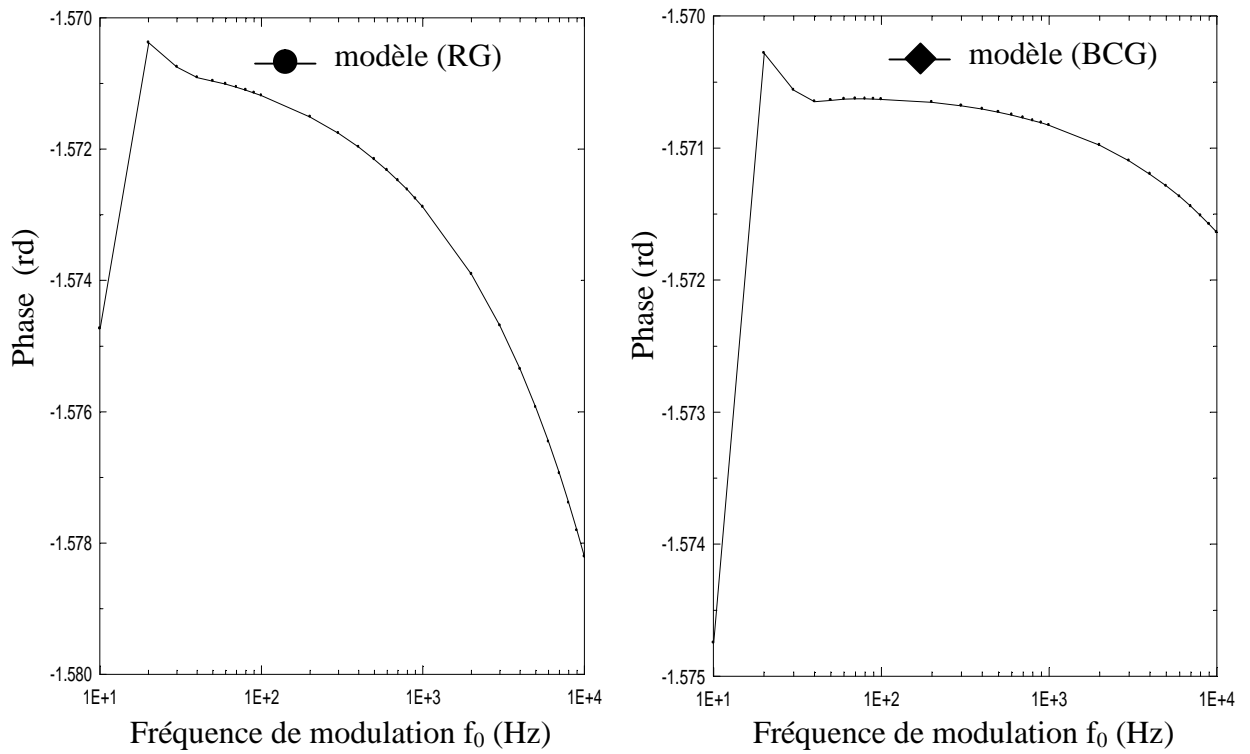


Figure (II.7.d) : Variation de la phase du signal PA en fonction de la fréquence de modulation selon les deux modèles (RG) et (BCG) pour $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

II. 6. 2. Application de modèle de Sablikov et Sandomirskii (SS)

Ce modèle est jugé le plus proche dans sa description de l'effet photoacoustique dans les semiconducteurs selon les experts de la technique PA.

On considère un échantillon semiconducteur bipolaire de forte conductivité [32]. La concentration des porteurs (Δp) à l'état de déséquilibre est décrite par l'équation suivante :

$$\frac{\partial(\Delta p)}{\partial t} - D \frac{\partial^2(\Delta p)}{\partial x^2} = -\frac{\Delta p}{\tau} + \alpha \frac{I_0}{E_0} \exp(-\alpha x) \quad (\text{II.28})$$

La distribution de la température à la surface de l'échantillon est selon Sablikov et Sandomirskii [32] est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta T = \frac{1}{k_s \sigma_s} \left(W_s + \frac{W_1}{\alpha + \sigma_s} \exp(-\alpha d_0) + \frac{W_2}{\beta + \sigma_s} \right) \quad (\text{II.29})$$

où:

$$\beta = \frac{(1 + j\omega\tau)^{1/2}}{L_D} .$$

$$W_1 = \alpha I_0 \left\{ 1 - \frac{E_g}{E_0} \left[1 + \frac{1}{L_D^2 (\alpha^2 - \beta^2)} \right] \right\} .$$

$$W_2 = I_0 \frac{E_g}{E_0} \frac{\alpha^2 - \beta^2 + (\beta^2 + \alpha S_0 D^{-1}) \exp(-\alpha d_0)}{L_D^2 (\alpha^2 - \beta^2) (\beta + S_0 D^{-1})} .$$

$$W_s = I_0 \left[1 - \exp(-\alpha d_0) - \frac{E_g}{E_0} \frac{\beta}{\beta + S_0 D^{-1}} + \frac{E_g}{E_0} \frac{\alpha (\beta + S_0 D^{-1}) + \beta^2}{(\alpha + \beta) (\beta + S_0 D^{-1})} \exp(-\alpha d_0) \right] .$$

L'expression de la pression acoustique détectée par le microphone est [32] :

$$p_g(t) = \frac{\gamma P_0}{\sqrt{2} L_g T_0} \Delta T \exp\left(j \left(\omega t - \frac{\pi}{4} \right) \right) \quad (\text{II.30})$$

Afin d'analyser les effets des paramètres de transport selon Sablikov et Sandomirskii par rapport au modèle RG, nous avons simulé les deux réponses pour en faire une comparaison. On a comparé tout d'abord les résultats de l'amplitude du signal PA en fonction de la fréquence de modulation pour deux valeurs du coefficient d'absorption ($\alpha = 10 \text{ cm}^{-1}$ et 10^5 cm^{-1}) que l'on montre dans les figures (II.8. a et b) et puis par rapport à la phase du signal PA que l'on montre dans les figures (II.8.c et d).

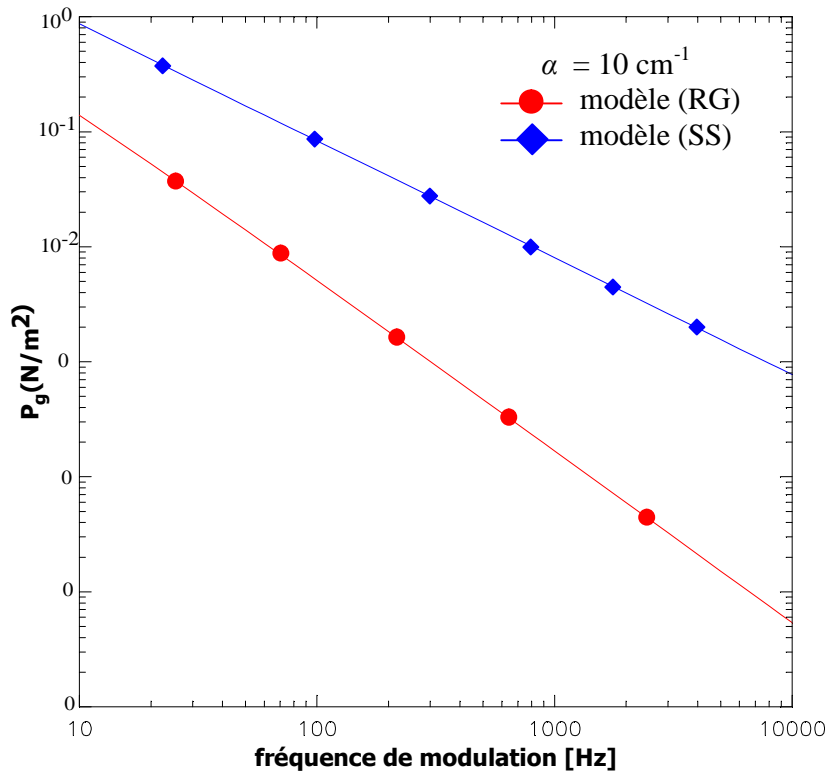


Figure (II.8.a) : Amplitude du signal PA en fonction de la fréquence de modulation selon les deux modèles (RG) et (SS) pour $\alpha = 10 \text{ cm}^{-1}$.

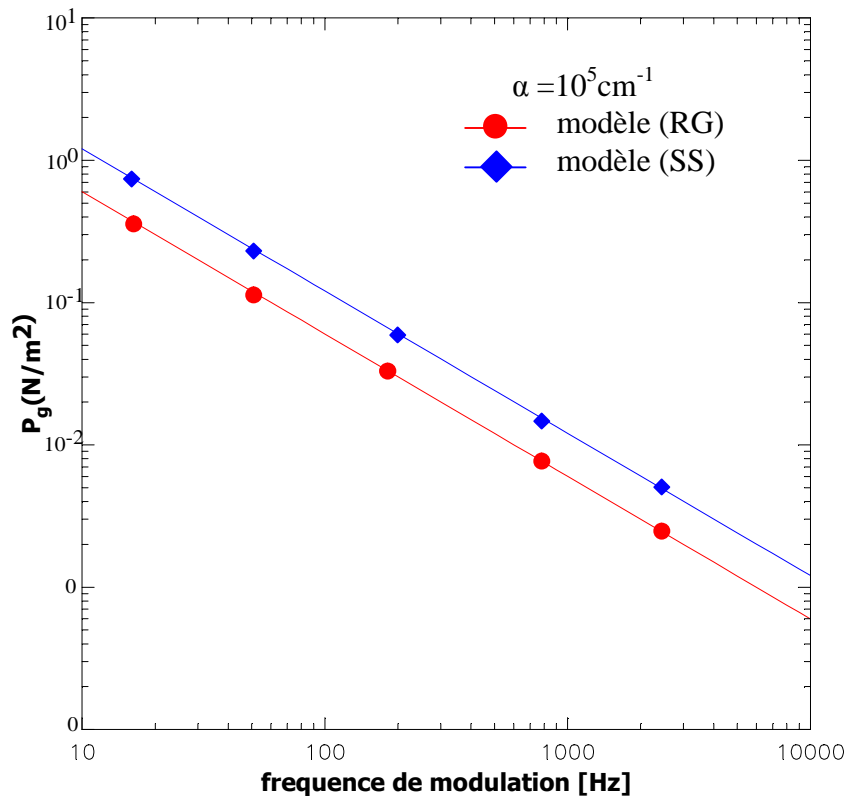


Figure (II.8.b) : Amplitude du signal PA en fonction de la fréquence de modulation selon les deux modèles (RG) et (SS) à $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

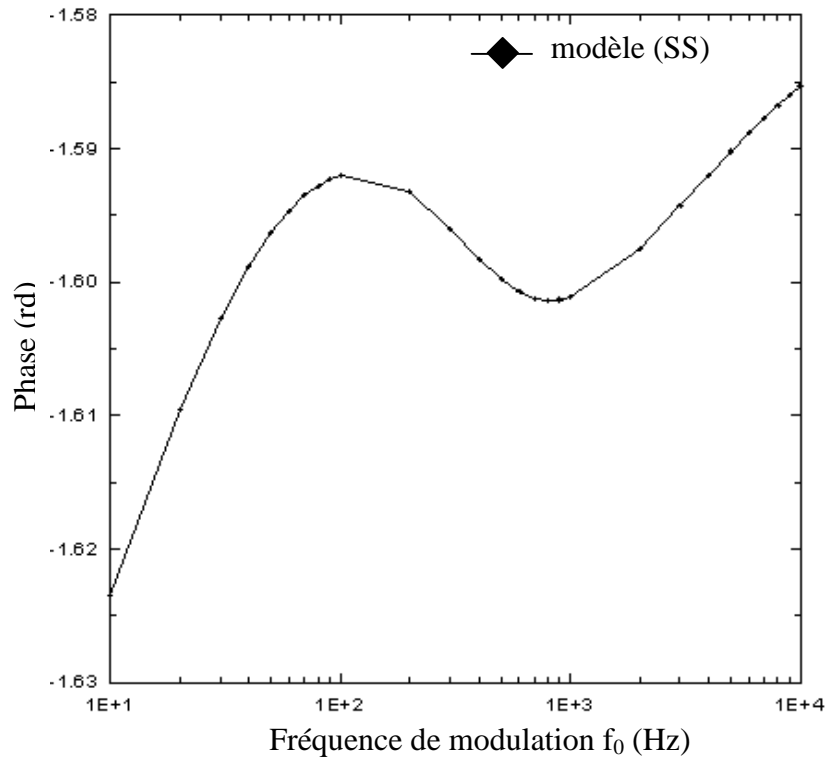


Figure (II.8.c) : Variation de la phase du signal PA en fonction de la fréquence de modulation selon le modèle (SS) à $\alpha = 10 \text{ cm}^{-1}$.

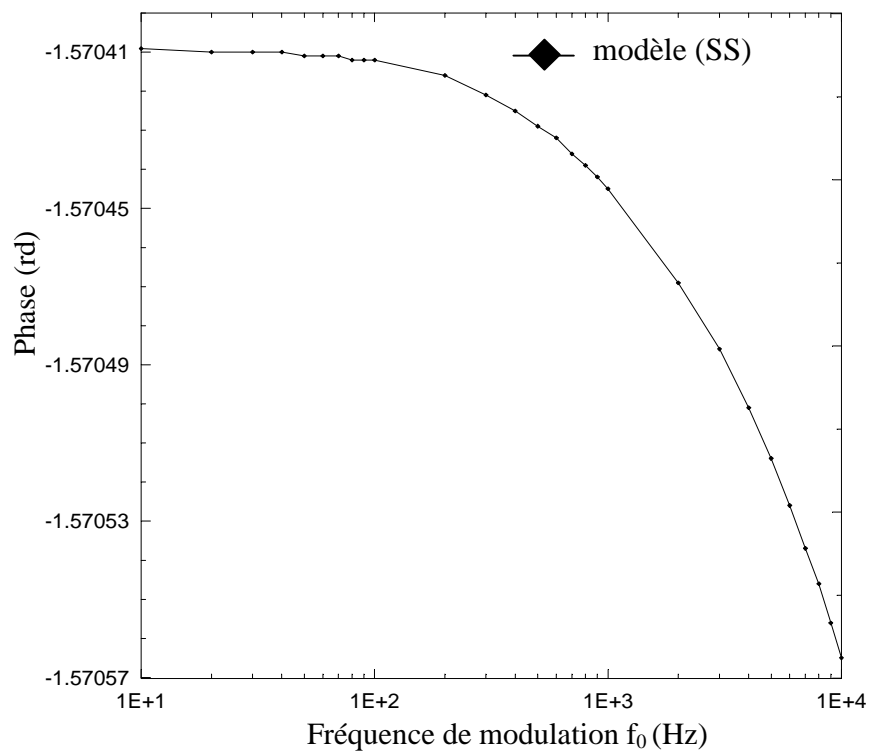


Figure (II.8.d) : Variation de la phase du signal PA en fonction de la fréquence de modulation selon le modèle (SS) à $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

On retient de ces courbes, que vis-à-vis l'amplitude du signal PA, les deux modèles convergent presque à la même allure, alors que vis-à-vis la phase, celle-ci est très sensible aux paramètres de transport des semiconducteurs. D'après Sablikov et Sandomirskii les crêtes observées sur les courbes de la phase peuvent être utilisées pour déterminer certains paramètres électriques.

II. 7. Détermination du coefficient d'absorption

La spectroscopie photoacoustique offre la possibilité de déterminer le coefficient d'absorption d'un échantillon [5,25]. Il a été montré que pour un échantillon optiquement opaque et thermiquement épais que le coefficient d'absorption suit la relation suivante [29,33] :

$$\alpha = \frac{1}{\mu_s} \frac{(q^2 + q\sqrt{2-q})}{(1-q^2)} \quad (\text{II.31})$$

où q est l'amplitude normalisée du signal PA.

II. 8. Conclusion

Dans ce chapitre on a effectué une étude comparative entre quelques modèles théoriques décrivant l'effet photoacoustique dans les semiconducteurs. On a été amené à conclure que le modèle de Sablikov et Sandomirskii (SS) est le plus complet dans sa description des propriétés de transport des semiconducteurs. Dans l'interprétation des données pratiques que l'on peut obtenir en utilisant la spectroscopie de photoacoustique, il a été trouvé que le modèle RG est suffisant pour interpréter les données de l'amplitude, par contre en ce qui concerne la phase du signal PA il faut utiliser celui de Sablikov et de Sandomirskii.

Chapitre III : La spectroscopie de photoconductivité

III. 1. Introduction

La spectroscopie de photoconductivité (PC) permet d'étudier les propriétés optiques des semiconducteurs. Plusieurs phénomènes photoélectriques nécessitent la création des porteurs libres par l'intermédiaire de l'absorption optique. Le phénomène de photoconductivité est l'un d'eux. L'étude de ce phénomène nécessite une introduction à la notion de l'absorption optique.

III. 2. Absorption optique

La méthode la plus directe et peut être la plus simple à étudier la structure des bandes des semiconducteurs est de mesurer leurs spectres d'absorptions [34]. Dans le processus d'absorption, le photon d'une énergie connue excite un électron des états d'énergies bas à des états d'énergies élevés [35]. L'absorption est exprimée en terme du coefficient d'absorption α qui est défini comme le taux relatif à la décroissance de l'intensité de la lumière I au long de sa trajectoire de propagation dans l'échantillon [34] :

$$\alpha = \frac{1}{I} \frac{dI}{dx} \quad (\text{III.1})$$

III. 3. Absorption fondamentale

L'absorption fondamentale se réfère aux transitions bande à bande ou d'excitons, c'est-à-dire l'excitation d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction [34,35]. L'absorption fondamentale qui se manifeste d'elle-même par une augmentation rapide dans l'absorption peut être utilisée à déterminer l'énergie de la bande interdite du semiconducteur. Cependant, puisque les transitions sont sujets à certaines règles de sélection, l'estimation d'énergie de la bande interdite à la limite d'absorption n'est pas un processus direct même si les différents processus d'absorption sont pris en considération. Puisque, le moment d'un photon h/λ (λ la longueur d'onde de la lumière, des milliers d'angströms) est très petit par rapport à celui du cristal h/a (a est la constante de la maille, quelques angströms), le processus d'absorption doit conserver le moment de l'électron k , [10,34]. Le coefficient d'absorption α pour une énergie du photon donnée $h\nu$ est proportionnel à la probabilité p_{if} pour une transition de l'état initial ayant une densité d'électrons n_i , à l'état final de densité vide n_f et ce processus doit être additionné à toutes les transitions possibles entre des états séparés par une différence d'énergie égale à $h\nu$ [34] :

$$\alpha = A'' \sum p_{if} n_i n_f \quad (\text{III.2})$$

III. 4. Différentes transitions

Dans cette section on va citer deux types importants de transitions possibles d'un électron. Pour simplifier, on suppose que tous les états bas sont occupés et tous les états haut sont vides, une condition qui est valable pour les semiconducteurs non dopés à 0 K [34].

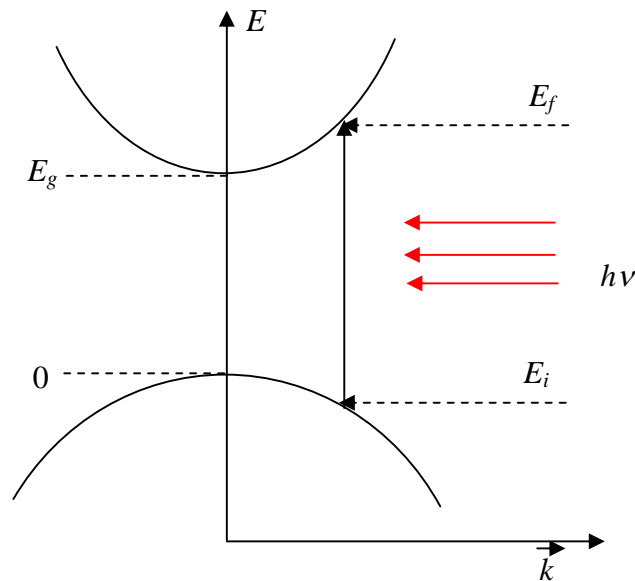


Figure (III.1) : Transition directe entre deux bandes d'énergies.

III. 4. 1. Transitions directes permises

Pour les transitions directes permises, on considère des transitions d'absorption entre deux vallées directes où tous les moments de conservation de transitions sont permis (figure III.1), c'est-à-dire que la probabilité de transition p_{if} est indépendante de l'énergie du photon. Chaque état initial d'énergie E_i associé à un état final d'énergie E_f de telle sorte que [34] :

$$E_f = h\nu - |E_i| \quad (\text{III.3})$$

avec h la constante de Planck et ν est la fréquence.

Cependant, dans les bandes paraboliques :

$$E_f - E_g = \frac{h^2 k^2}{2m_e^*} \quad (\text{III.4})$$

et

$$E_i = \frac{h^2 k^2}{2m_i^*} \quad (\text{III.5})$$

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

Donc de l'équation (III.4) on aura :

$$h\nu - E_g = \frac{h^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_t^*} \right) \quad (\text{III.6})$$

La densité associée directement aux états peut être trouvée par :

$$Nd(h\nu) = \frac{8\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} = \frac{(2m_r)^{3/2}}{2\pi\hbar^3} (h\nu - E_g)^{1/2} d(h\nu) \quad (\text{III.7})$$

avec m_r la masse réduite donnée par :

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_t^*}$$

et

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

D'où le coefficient d'absorption est :

$$\alpha = A^* (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{III.8})$$

avec

$$A^* = \frac{q_e^2 \left(2 \frac{m_t^* m_e^*}{m_e^* m_t^*} \right)^{3/2}}{n h^2 m_e^*} \quad (\text{III.9})$$

où n_r l'indice de réfraction et q_e la charge de l'électron.

III. 4. 2. Transitions indirectes entres deux bandes indirectes

Dans ce type, la transition de la bande de valence à la bande de conduction nécessite une absorption d'énergie du photon et simultanément une absorption ou émission d'un phonon [35]. La présence des niveaux de défauts dans la bande interdite est la ressource des transitions indirectes [34].

Lorsqu'une transition reçoit un changement d'énergie et du moment, deux étapes de transitions auront lieu à cause des photons qui ne peuvent pas produire un changement de moment. Le moment est conservé par l'interaction phonon comme illustré par la figure (III.2)

[36,37]. Un phonon représente la quantité de vibration du réseau cristallin, il existe des phonons acoustiques longitudinal et transverse et chacun d'eux est caractérisé par une énergie E_p . Pour une transition complète de E_i à E_f , où le phonon qu'il soit émis ou absorbé, ces deux processus sont donnés respectivement par [34]:

$$\begin{cases} h\nu_e = E_f - E_i + E_p ; \text{Emission d'un phonon} \\ h\nu_a = E_f - E_i - E_p ; \text{Absorption d'un phonon} \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

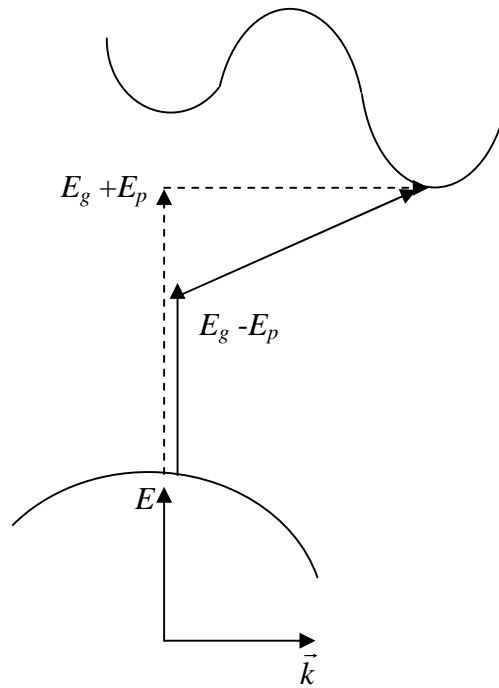


Figure (III.2) : Conservation du moment.

Dans les transitions indirectes, tous les états occupés de la bande de valence peuvent être connectés à tous les états vides de la bande de conduction. La densité des états initiaux à l'énergie E_i est :

$$N(E_i) = \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3} (2m_v^*)^{3/2} |E_i|^{1/2} \quad (\text{III.11})$$

et la densité des états finaux E_f est :

$$N(E_f) = \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3} (2m_c^*)^{3/2} (E_f - E_g)^{1/2}$$

En substituant la valeur de E_f par l'équation (III.10), on aura :

$$N(E_f) = \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3} (2m_e^*)^{3/2} (\hbar\nu - E_g \pm E_p + E_i)^{1/2} \quad (\text{III.12})$$

Le coefficient d'absorption est proportionnel au produit des densités données par les équations (III.11) et (III.12) que l'on intègre sur toutes les combinaisons possibles des états séparés par $\hbar\nu \pm E_p$, α est aussi proportionnel à la probabilité d'interaction avec phonons, qui est elle-même une fonction $f(N_p)$ du nombre de phonons N_p d'énergie E_p . Le nombre de phonons est donné par la relation de Bose-Einstein comme suit :

$$N_p = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_p}{k_B T}\right) - 1} \quad (\text{III.13})$$

où T est la température absolue en K.

D'où

$$\alpha = A'' f(N_p) \int_0^{-(\hbar\nu - E_g \pm E_p)} |E_i|^{1/2} (\hbar\nu - E_g \pm E_p + E_i)^{1/2} dE_i \quad (\text{III.14})$$

Le coefficient d'absorption pour la transition avec absorption d'un phonon est donné par [8,34] :

$$\alpha_a = \frac{C_a (\hbar\nu - E_g + E_p)^2}{\exp\left(\frac{E_p}{k_B T}\right) - 1} \quad (\text{III.15})$$

La probabilité d'émission d'un phonon est proportionnelle à $N_p - 1$, d'où le coefficient d'absorption pour une transition avec émission d'un phonon est [34] :

$$\alpha_e = \frac{C_e (\hbar\nu - E_g - E_p)^2}{1 - \exp\left(\frac{-E_p}{k_B T}\right)} \quad (\text{III.16})$$

avec C_a et C_e des constantes indépendantes de l'énergie de phonon.

Puisque l'émission et l'absorption d'un phonon ne sont possibles qu'à la condition $\hbar\nu > E_g + E_p$; alors, on aura un coefficient d'absorption additif comme suit [8,37] :

$$\alpha = \alpha_a + \alpha_e \quad (\text{III.17})$$

Aux très basses températures, la densité de phonon est très petite, donc, α_a est aussi faible. Les dépendances de α_a et α_e sur la température sont illustrées dans la figure (III.3) où la racine carrée de α est tracée pour montrer la dépendance linéaire sur $\hbar\nu$. De telles courbes, par

extrapolation à $\alpha = 0$ donnent des valeurs de $E_g - E_p$ et $E_g + E_p$. L'énergie de gap E_g a été décalée avec la température pour illustrer la dépendance de E_p sur la température [34].

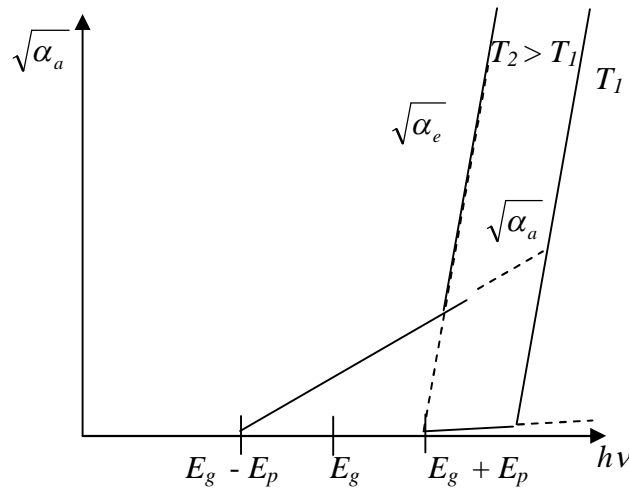


Figure (III.3) : Dépendance des coefficients α_a et α_e sur la température.

III. 5. Les contacts électriques

La création des porteurs libres et la production du courant électronique sous l'illumination nécessitent aussi de prendre en considération l'effet des contacts électriques. Ces derniers sont exigés de les appliquer au matériau afin de faire des mesures sur la densité des porteurs libres ou sur la conductivité électrique d'un semiconducteur.

Lorsque les porteurs créés par la photoexcitation sont emportés du matériau au contact opposant par un champ électrique appliqué, les contacts permettent de déterminer certains comportements. La capacité de faire remplir ces porteurs et de maintenir la neutralité de charge est une propriété d'un contact électrique. Les contacts contribuent à une résistance électrique négligeable et le courant varie linéairement avec la tension appliquée, avec une pente égale à la résistance du semiconducteur [35].

III. 6. Photoconductivité dans CuInSe_2

III. 6. 1. Principe de base de la photoconductivité

Le phénomène de photoconductivité pour qu'il soit produit, il faut que la lumière incidente sur l'échantillon semiconducteur soit absorbée dans le processus de création des porteurs en excès, lors de l'absorption optique [35]. Durant cette photoexcitation, des transitions

électroniques se manifestent et elles sont responsables de la création du photocourant mesuré aux points contacts. Ces transitions peuvent être [10,36] :

- Entre la bande de valence et la bande de conduction (transition bande à bande) ;
- Entre un niveau donneur et la bande de conduction ;
- Entre la bande de valence et un niveau accepteur.

Si le processus de génération est un phénomène de création des porteurs en excès, alors, le processus de recombinaison des porteurs est un phénomène inverse [36]. Lorsque la bande de conduction (ou la bande de valence) contient un excès des électrons libres (un excès de trous libres) par rapport aux concentrations d'équilibre thermique, différents processus de recombinaison interviennent pour ramener le système à l'état d'équilibre, c'est-à-dire de faire retomber des électrons de la bande de conduction vers les trous de la bande de valence [10]. On distingue :

- Recombinaison directe ou bande à bande ;
- Recombinaison indirecte (par l'intermédiaire des niveaux profonds) [10,36].

L'existence de ces niveaux profonds dans le composé CuInSe_2 , dit CIS, est confirmée par plusieurs études expérimentales effectuées sur les propriétés électroniques de ce composé. Ces défauts intrinsèques dépendent sur les conditions de croissance et de traitement de recuit qui influent sur la composition élémentaire du semiconducteur CIS [13,15].

Les propriétés photoconductives du CIS sont loin d'être maîtrisées. Les études effectuées précédemment ont confirmé la dépendance de la réponse spectrale de photoconductivité du spectre du coefficient d'absorption et la relation avec les paramètres des structures des bandes ou avec les états d'impuretés [38]. Cependant, la photoconductivité ne dépend pas seulement du spectre d'absorption mais aussi des paramètres de transport du matériau [38,39].

Pour mieux analyser et comprendre l'effet des différents paramètres sur la photoconductivité, on va étudier systématiquement la photoréponse du composé CIS.

III. 6. 2. Instrumentation

Le spectromètre de photoconductivité est composé de ces éléments suivants [9]:

- Une source lumineuse de puissance d'au moins de 100 Watt, assurée par une lampe calibrée pour produire une puissance constante. Cette source est suivie par une lentille de focalisation pour éviter la dispersion de la lumière ;
- Un hacheur mécanique de marge de fréquences 10 à 500 Hz lié directement à un fréquencemètre pour l'ajustement des fréquences ;

- Un monochromateur couvrant le spectre d'intervalle de 400 à 1600 nm ;
- Un amplificateur AC ayant un filtre à l'entrée qui est utilisé comme un préamplificateur ;
- Un amplificateur à verrouillage de bande de fréquences 2 Hz à 100 kHz et de sensibilité de $1\mu\text{V}$. Celui-ci sert à détecter les signaux de faibles magnitudes et qui sont noyés dans le bruit ;
- Un voltmètre numérique ;
- Un micro-ordinateur pour l'acquisition, le traitement et le contrôle du système.

La figure (III.4) illustre le schéma bloc du spectromètre de photoconductivité.

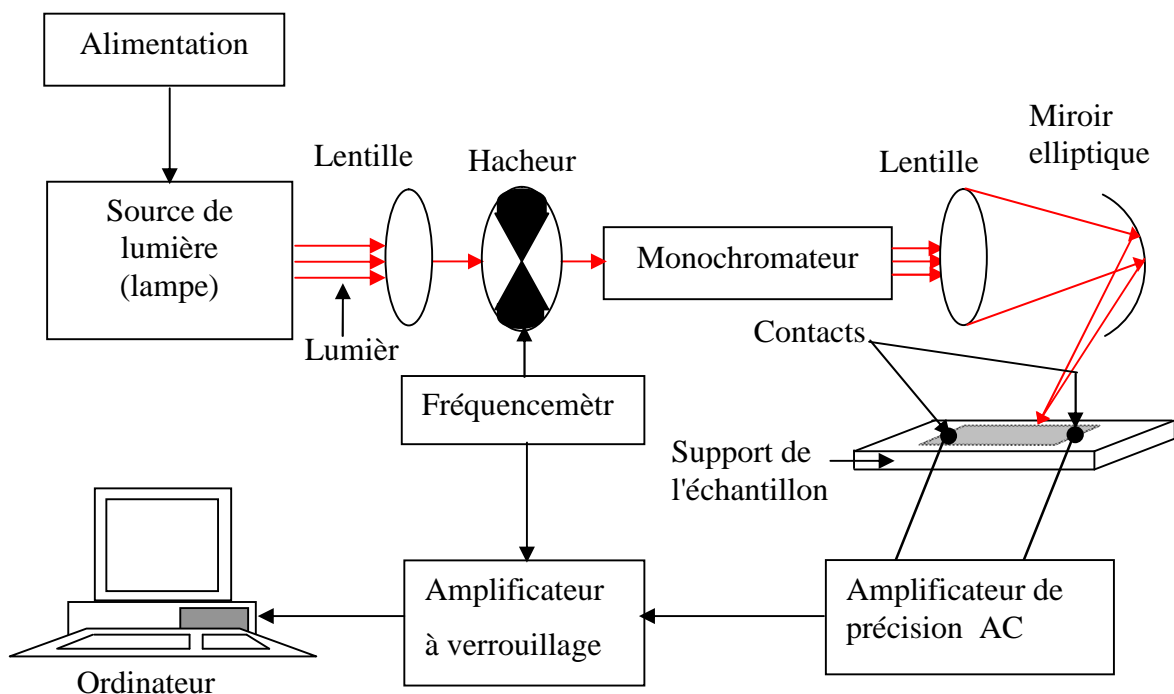


Figure (III.4) : Schéma bloc d'un spectromètre de photoconductivité.

III. 6. 3. Modèle théorique

En considérant un échantillon monocristallin de CuInSe_2 de conductivité électrique de type n, d'épaisseur L_s de l'ordre de 0.5 à 1 mm, que l'on suppose plus large que la longueur de diffusion L_D (Celle-ci est de l'ordre de 0.5 à 2.5 μm dans le composé CIS). Pour calculer la réponse photoconductive on utilise un simple modèle unidimensionnel comme il est montré dans la figure (III.5) [35].

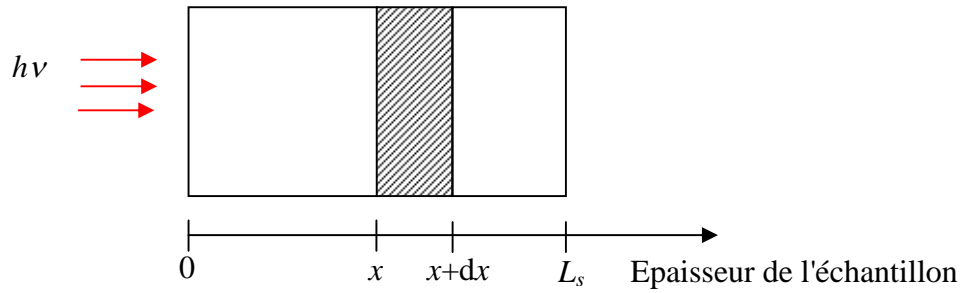


Figure (III.5) : Diagramme d'un échantillon CIS.

Durant l'excitation de la surface de l'échantillon avec la lumière d'intensité $I(x)$, deux processus se manifestent :

1. Le processus de génération des porteurs par les photons incidents qui donne [35] :

$$G(x) = \alpha \eta I(x) = \alpha \eta I_0 \exp(-\alpha x) \quad (\text{III.18})$$

où α est le coefficient d'absorption et η est l'efficacité quantique.

2. Le processus de diffusion qui est expliqué par le phénomène du gradient de concentration des porteurs $n = n(x)$ ou le volume de l'échantillon par le gradient « in » qui est [9] :

$$-D \left. \frac{dn}{dx} \right|_x \quad (\text{III.19.a})$$

Alors que le gradient « out » est :

$$D \left. \frac{dn}{dx} \right|_{x+dx} \quad (\text{III.19.b})$$

La constante de diffusion D est donnée par la relation d'Einstein [10] :

$$D = \frac{k_B T}{q_e} \mu \quad (\text{III.20})$$

avec μ la mobilité des porteurs.

La diffusion totale est exprimée par :

$$D \frac{d^2 n}{dx^2} \quad (\text{III.21})$$

Pour une distance x de la surface de l'échantillon, le taux de génération des porteurs libres est exprimé par l'équation de continuité suivante [35] :

$$\frac{dn}{dt} = D \frac{d^2 n}{dx^2} - \frac{n}{\tau} + \alpha \eta I_0 \exp(-\alpha x) \quad (\text{III.22})$$

où τ est le temps de recombinaison des porteurs.

La condition de l'état stationnaire du semiconducteur est donnée pour une variation $dn/dt = 0$.

Donc, l'équation (III.22) devient comme suit :

$$\frac{d^2n}{dx^2} - \frac{n}{L_D^2} + \frac{\alpha\eta I_0}{D} \exp(-\alpha x) = 0 \quad (\text{III.23})$$

La solution générale à cette équation différentielle du 2^{ième} ordre est de la forme suivante :

$$n(x) = C_1 \exp\left(\frac{x}{L_D}\right) + C_2 \exp\left(\frac{-x}{L_D}\right) + C_3 \exp(-\alpha x) \quad (\text{III.24})$$

où

$$C_3 = \frac{\alpha\eta\tau I_0}{1 - (\alpha L_D^2)^2}$$

et C_1 et C_2 peuvent être déterminés en fonction de C_3 et en utilisant les conditions aux limites suivantes [35] :

$$\begin{cases} D \frac{dn}{dx} \Big|_{x=0} = S_0 n(0) \\ D \frac{dn}{dx} \Big|_{x=L_s} = -S_{L_s} n(L_s) \end{cases} \quad (\text{III.25})$$

où $S_0 = S_{L_s}$ sont les vitesses de recombinaisons surfaciques aux limites de l'échantillon.

La réponse de photoconductivité est comme suit [15] :

$$\Delta\sigma = \frac{\eta\tau\mu I_0}{1 - (\alpha L_D^2)^2} \left(1 - \exp(-\alpha L_s) - \alpha L_D \frac{\alpha L_s + Z - (\alpha L_D - Z)}{1 + Z \coth\left(\frac{L_s}{2L_D}\right)} \exp(-\alpha L_s) \right) \quad (\text{III.26})$$

avec

$$Z = \frac{S_0\tau}{L_D}$$

qui représente le rapport des vitesses de recombinaison volumique à celle surfacique.

En supposant un échantillon monocristallin de CuInSe_2 d'épaisseur $L_s=1\text{mm}$, la figure (III.6) montre la variation de la réponse photoconductive obtenue en fonction du coefficient d'absorption α pour deux valeurs de temps de recombinaison des porteurs τ mentionnées ci-dessous. On remarque que pour les deux courbes, le signal photoconductif se sature (atteigne sa

valeur maximale) presque aux valeurs de $\alpha \geq 200 \text{ cm}^{-1}$. On observe aussi d'après les courbes, que le signal photoconductif peut être utilisé afin de déterminer les paramètres de transport, ceci est clair de l'effet de τ . De ce fait, on remarque que le signal photoconductif utilisé jusqu'à maintenant dans la littérature pour illustrer la réponse spectrale de l'échantillon, peut aussi être utilisé afin de déterminer les paramètres de transport des échantillons.

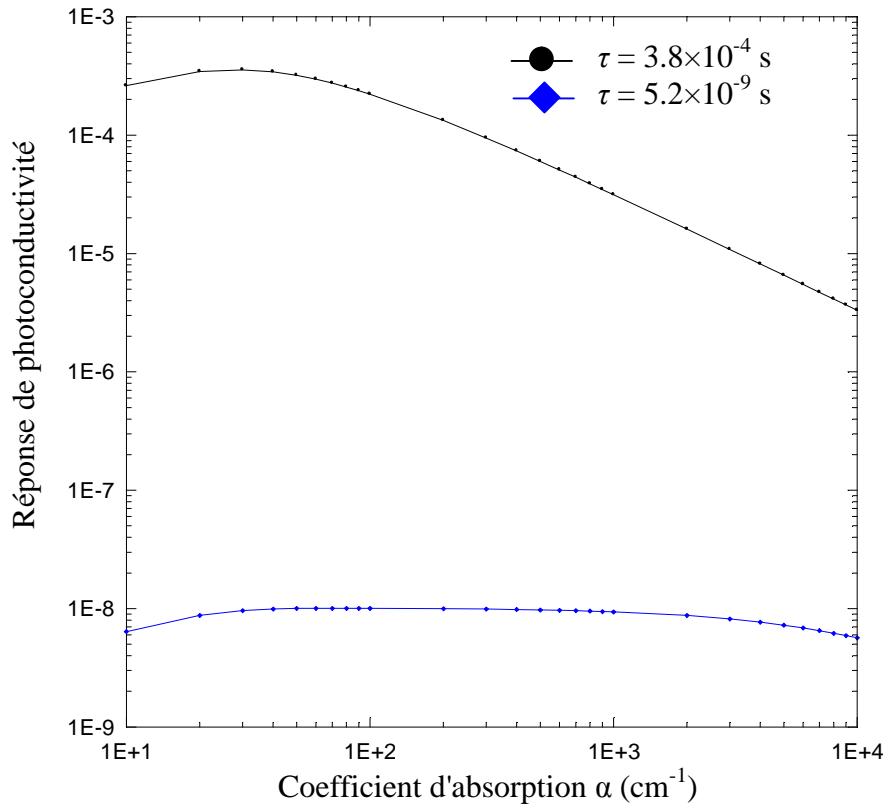


Figure (III.6) : Réponse photoconductrice en fonction du coefficient d'absorption pour deux valeurs de temps de recombinaison τ .

La figure (III.7) montre le signal photoconductif normalisé obtenu d'un échantillon CIS en fonction du coefficient d'absorption α pour $\tau = 5.2 \cdot 10^{-9} \text{ s}$. Dans cette figure, le maximum du signal est à 1, et la saturation est bien claire (celle-ci débute presque de $\alpha = 50 \text{ cm}^{-1}$). La progression au début de la courbe est quasiment linéaire.

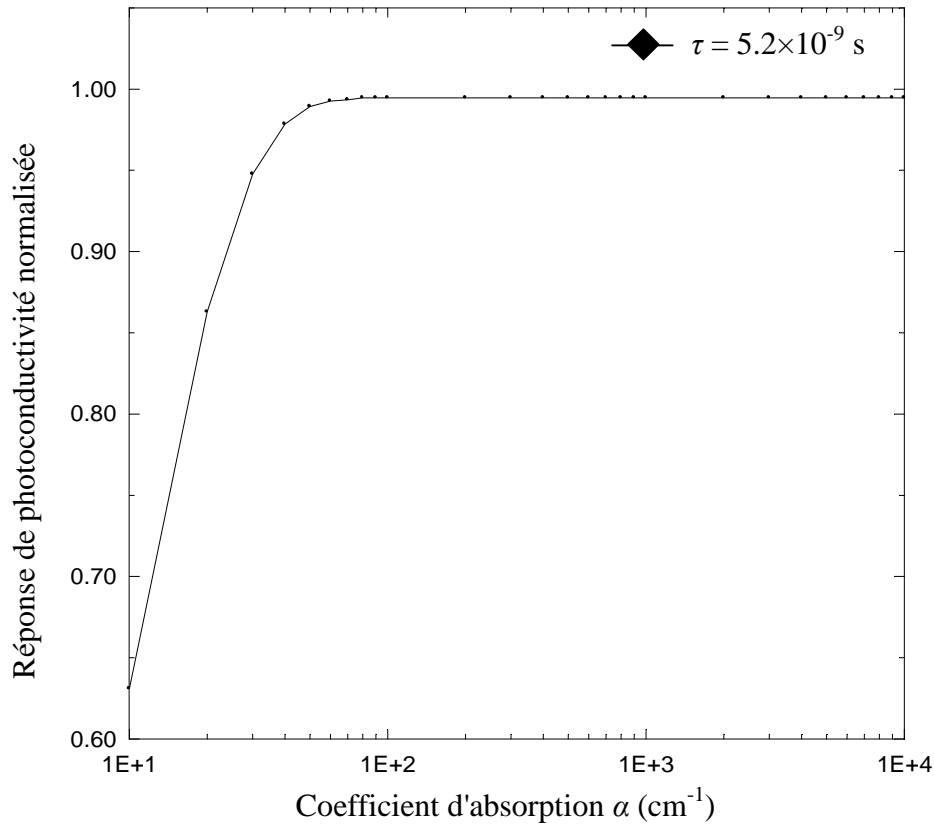


Figure (III.7) : Réponse de photoconductivité normalisée en fonction du coefficient d'absorption pour $\tau = 5.2 \times 10^{-9}$ s.

III. 7. Conclusion

Dans ce chapitre on a rappelé le principe de la spectroscopie de photoconductivité appliqué au semiconducteur CuInSe_2 . Un modèle théorique simulant la réponse photoconductive a été élaboré. Ce modèle va nous permettre d'analyser les spectres pratiques de la photoconductivité.

Chapitre IV : La spectroscopie transitoire des niveaux profonds

IV. 1. Introduction

La spectroscopie transitoire des niveaux profonds (DLTS) est une technique puissante de caractérisation des semiconducteurs. Elle est utilisée pour analyser et identifier les niveaux profonds. Elle a été proposée par Lang en 1974 [40]. Elle répond à des critères que l'on ne peut trouver dans d'autres techniques, telles que sa capacité de séparer les pièges à porteurs majoritaires ou à porteurs minoritaires, d'obtenir des informations concernant les concentrations, les niveaux énergétiques et les sections efficaces de la capture des pièges. Elle est aussi applicable à la détection des niveaux radiatifs ou non radiatifs.

L'étude des niveaux profonds par cette forme de spectroscopie transitoire nécessite la connaissance des propriétés de base d'une jonction p-n, en général et en particulier d'une diode Schottky.

IV. 2. Propriétés d'une jonction Schottky

Lorsqu'un métal se met en contact avec un semiconducteur, une barrière de potentiel se forme qui est due au déplacement des électrons du métal vers le semiconducteur. Cette région d'espace de charge montrée dans la figure (IV.1), dite région de déplétion W_d est donnée par l'expression suivante [41,42] :

$$W_d = \left[2\varepsilon \frac{V_D}{q_e N} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.1})$$

où :

ε : la permittivité du semiconducteur.

q_e : charge de l'électron.

V_D : potentiel de diffusion.

N : densité effective de dopage.

A l'application d'une tension inverse V_R à cette jonction, le potentiel total devient ($V_D + V_R$) et l'expression précédente devient [41] :

$$W_d = \left[2\varepsilon \frac{(V_D + V_R)}{q_e N} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.2})$$

La figure (IV.1) montre l'exemple d'une barrière de Schottky où on considère un semiconducteur de type n ayant un seul niveau profond se comportant comme un piège d'électron donneur, qui est vide et positivement chargé au-dessus du niveau de Fermi et plein et neutre au-dessous du niveau de Fermi [42].

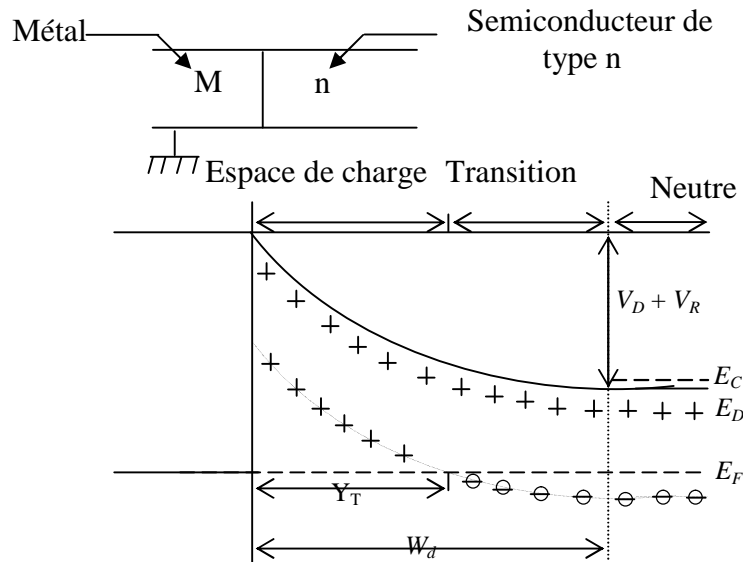


Figure (IV.1) : Structure électronique d'une jonction métal - semiconducteur type n. Y_T correspond au point d'intersection du niveau profond E_T avec le niveau de Fermi E_F .

Cet espace de charge agit comme un condensateur de plaques parallèles comprenant une couche diélectrique d'épaisseur W_d et d'une permittivité ϵ , sa capacité C_s est donnée par [42] :

$$C_s = \frac{\epsilon A_s}{W_d} \quad (\text{IV.3})$$

où A_s est la surface du contact de Schottky.

La capacité de cette région de déplétion en fonction de la tension appliquée V_a est [41] :

$$C_s = \left[\frac{q_e \epsilon N A_s^2}{2(V_D + V_R)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.4})$$

On en déduit que la tension inverse appliquée tend à augmenter l'épaisseur de la couche de déplétion et à diminuer sa capacité.

IV. 3. Spectroscopie transitoire des niveaux profonds

IV. 3. 1. Principe de la technique DLTS

Le principe de la technique DLTS consiste dans l'analyse de l'émission et de la capture des pièges associés à la variation de la capacité d'une jonction p-n ou d'une diode Schottky. Cela est réalisé par remplissage et vidage répétitif des pièges à l'aide des tensions de polarisation positives ou négatives appliquées à l'échantillon [11,40].

IV. 3. 2. Mode DLTS capacitance des porteurs majoritaires

IV. 3. 2. 1. Capacité transitoire

La description du processus physique se produit durant l'expérience de la transition de capacitance [2,40]. L'explication de ce processus nécessite la définition du terme piège. Ce dernier est référé à n'importe quel état de défaut observé par la spectroscopie de capacitance. On définit deux classes de défauts en terme de leurs propriétés d'émission thermique dans la couche de déplétion, appelés pièges à porteurs minoritaires et à porteurs majoritaires. Le piège à porteur majoritaire est défini comme un défaut où le taux de l'émission thermique correspondant e_{maj} est plus large que celui correspondant au porteur minoritaire e_{min} . Le piège à porteur minoritaire a une définition inverse, $e_{min} \gg e_{maj}$. La figure (IV.2) illustre cette définition et présente un piège électron $e_n \gg e_p$ et un piège trou $e_p \gg e_n$ [2,42].

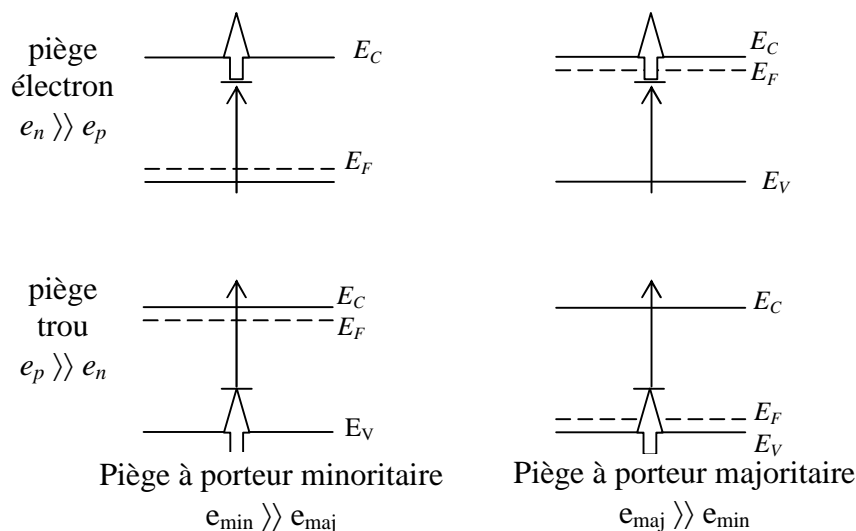


Figure (IV.2) : Définition des termes piège à porteur minoritaire et piège à porteur majoritaire (colonne verticale), piège électron et piège trou (ligne horizontale). e_n et e_p sont indiqués par la largeur de la flèche.

Les taux d'émissions thermiques sont proportionnels à la constante de Boltzmann k_B , le taux d'émission thermique d'un électron est donné par [11,41,43] :

$$e_n = \sigma_n V_{thn} N_C \exp\left[-\frac{(E_C - E_T)}{k_B T}\right] \quad (\text{IV.5.a})$$

avec

$$V_{thn} = \left(\frac{3k_B T}{m_e^*}\right)^{1/2} \text{ et } N_C = 2\left(\frac{2m_e^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \quad (\text{IV.5.b})$$

où σ_n est la section efficace de capture d'un électron (cm^2), V_{thn} est la vitesse thermique d'un électron (cm s^{-1}) et N_C est la densité effective des états dans la bande de conduction (cm^{-3}).

Pour un piège trou [2,42] :

$$e_p = \sigma_p V_{thp} N_V \exp\left[-\frac{(E_T - E_V)}{k_B T}\right] \quad (\text{IV.6.a})$$

avec

$$V_{thp} = \left(\frac{3k_B T}{m_t^*}\right)^{1/2} \text{ et } N_V = 2\left(\frac{2m_t^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \quad (\text{IV.6.b})$$

où σ_p est la section efficace de capture d'un trou (cm^2), V_{thp} est la vitesse thermique d'un trou (cm s^{-1}) et N_V est la densité effective des états dans la bande de valence (cm^{-3}).

Ces taux d'émission thermiques e_n et e_p sont aussi donnés en fonction de la température en substituant N_C et N_V , V_{thn} et V_{thp} par les équations suivantes [11]:

$$e_n = K_n \sigma_n T^2 \exp\left[-\frac{(E_C - E_T)}{k_B T}\right] \quad (\text{IV.7.a})$$

$$e_p = K_p \sigma_p T^2 \exp\left[-\frac{(E_T - E_V)}{k_B T}\right] \quad (\text{IV.7.b})$$

On définit aussi un autre processus dit processus de la capture qui est dû soit aux porteurs majoritaires ou minoritaires. Les taux de capture C_n et C_p déterminent les caractéristiques du défaut. Si $C_n > C_p$ le défaut correspond à un piège électron et lorsque $C_p > C_n$ le défaut correspond à un piège trou. Si $C_n \approx C_p$ le défaut correspond à un centre de recombinaison. Le taux de capture dû à un piège électron est donné par [42] :

$$C_n = \sigma_n \langle V_{thn} \rangle n \quad (\text{IV.8.a})$$

Pour un piège trou :

$$C_p = \sigma_p \langle V_{thp} \rangle p \quad (\text{IV.8.b})$$

avec

$$n = N_C \exp\left(-\frac{(E_C - E_T)}{k_B T}\right) \text{ et } p = N_V \exp\left(-\frac{(E_T - E_V)}{k_B T}\right) \quad (\text{IV.8.c})$$

où n et p correspondent respectivement aux concentrations des électrons et des trous [11].

Les transitions électroniques dedans la région d'espace de charge contribuent entièrement au processus de l'émission. La diminution de porteurs mobiles dans la région d'espace de charge provoque une impossibilité de faire remplir ces pièges par le processus de la capture. Uniquement le processus de l'émission peut être observé suite à l'introduction forcée de porteurs qui vont être capturés. Cette préparation des états de charges de défauts est accomplie par l'application des impulsions de tensions, soit positives ou négatives à la jonction et la transition se fait d'une manière contrôlée [42,44].

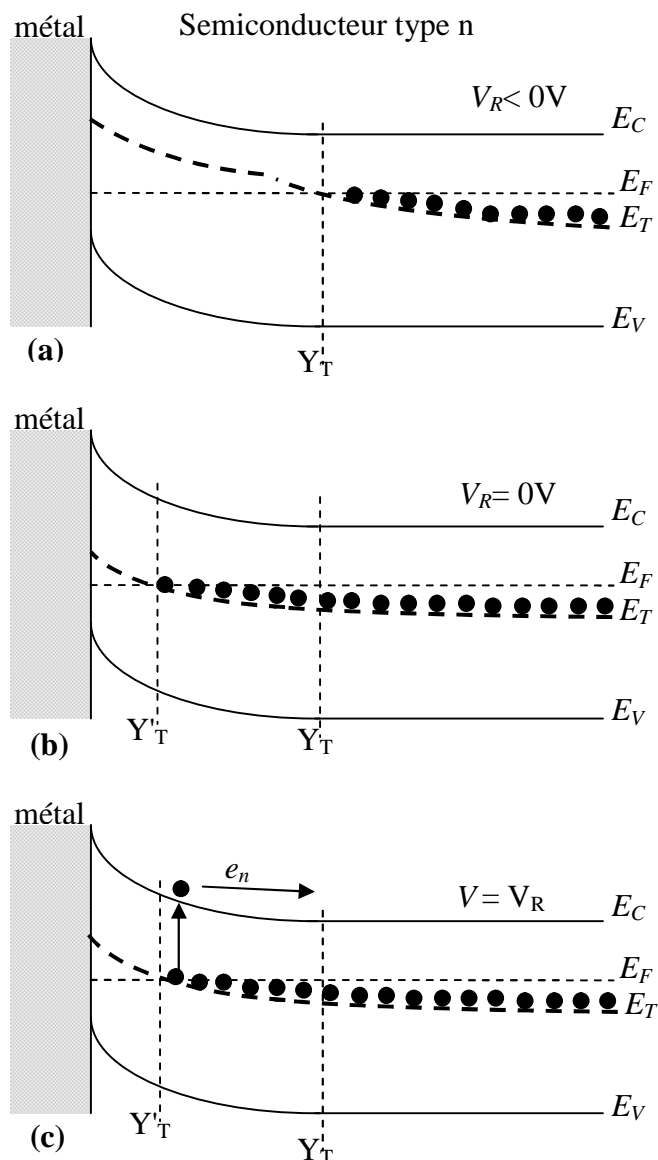


Figure (IV.3) : Diagramme d'énergie d'une jonction métal – semiconducteur type n. (a) : Durant la polarisation inverse V_R , (b) : Pendant l'impulsion de polarisation et $V_R = 0V$ et (c) : Après l'application de l'impulsion de polarisation et la jonction est sous la tension initiale V_R .

Dans le cas des porteurs majoritaires, l'impulsion est nommée impulsion des porteurs majoritaires. Elle réduit momentanément la tension inverse V_R appliquée à la diode jusqu'elle devient nulle ($V_R = 0V$) et elle introduit seulement les porteurs majoritaires comme indiqué sur la figure (IV.3) [2,40,42]. Dans la première phase, comme il est illustré dans la figure (IV.3.a), l'échantillon est sous une tension initiale inverse. Le niveau de piège est occupé par les électrons jusqu'à l'intersection du niveau de ce dernier avec le niveau de Fermi (Y_T). Les états dans la région d'espace de charge sont vides car aucun porteur mobile n'est valable pour le processus de la capture. Par contre dans la deuxième phase, la figure (IV.3.b), l'impulsion de tension est appliquée sous un test qui réduit la tension négative dans l'échantillon jusqu'au maximum ($V_R = 0V$). Cette différence de potentiels réduite permet au niveau de Fermi de bouger vers l'interface du métal - semiconducteur et le point d'intersection prend une nouvelle position Y'_T où le niveau de Fermi est presque le même que celui de piège ($E_F \approx E_T$). Les états de pièges entre Y_T et Y'_T deviennent occupés par les électrons, créant ainsi des porteurs majoritaires valables pour la capture. Durant cette impulsion la largeur de la région d'espace de charge diminue et sa capacité augmente. La troisième phase de l'expérience représente la situation après l'application de l'impulsion de tension qui est montrée dans la figure (IV.3.c). L'échantillon est à nouveau sous une tension négative et la région de déplétion s'étend à nouveau, ceci est dû à l'augmentation de la différence de potentiels et Y'_T s'étend d'une manière large de l'interface, en prenant la position initiale Y_T [41].

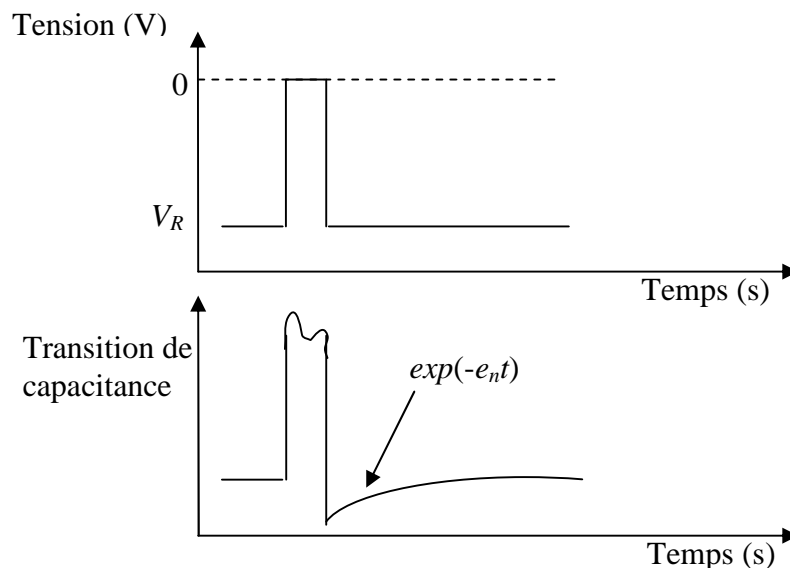


Figure (IV.4) : Evolution de la transition de capacité durant la polarisation.

La figure (IV.4) illustre la transition obtenue durant la l'impulsion de polarisation, qui est une fonction qui dépend du temps et avec une constant de temps égale à l'inverse du taux

d'émission des porteurs majoritaires $(e_n)^{-1}$. Elle est proportionnelle à la densité d'espace de charge de la jonction et décrite comme suit [2,42]:

$$C(t) \propto \exp(-e_n t) \quad (\text{IV.9})$$

L'amplitude de cette transition des porteurs majoritaires est négative [2,40]

La caractéristique importante de la technique DLTS consiste dans la possibilité de mettre une fenêtre d'observation du taux d'émission, de telle manière que les appareils de mesure répondent uniquement aux transitions ayant une constante de temps comprise dans cette fenêtre [2,11,40]. Comme la vitesse d'émission d'un piège varie avec la température, l'appareil va montrer une réponse maximale (pic) à la température où le taux d'émission thermique est égal à la valeur fixée par l'appareil [2,40]. La figure (IV.5) illustre le graphe d'énergie d'activation typique. Elle montre comment le système de mesure répond seulement à la transition dedans de la fenêtre sélectionnée et peut résoudre le signal de différents pièges comme une fonction de la température [40,42].

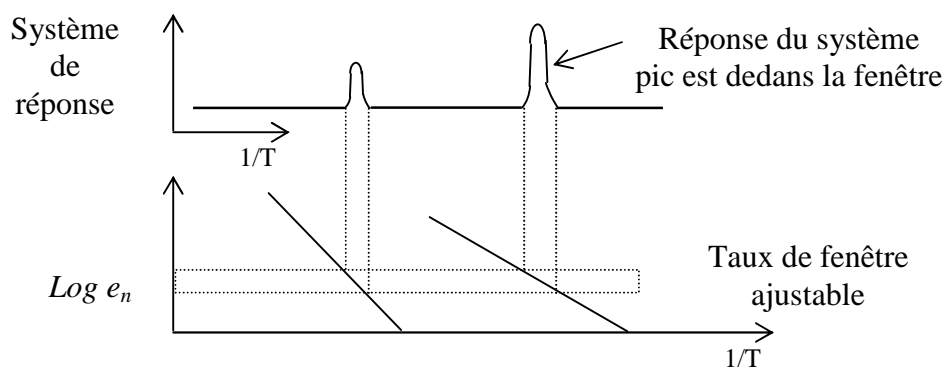


Figure (IV.5) : Principe de mesure de la DLTS avec une fenêtre.

La profondeur du piège est déduite du graphe de $\text{Log } e_n$ ou $\text{Log } e_p$ en fonction de $1000/T$ et de présenter la pente de la ligne droite résultante comme l'énergie d'activation du piège [42].

La méthode usuelle pour mesurer la transition de capacitance est la technique double boxcar. Cette dernière permet de sélectionner précisément le taux de fenêtre comme illustré dans la figure (IV.6). Son principe consiste à la mesure de capacité à deux instant t_1 et t_2 après l'impulsion de remplissage. Après chaque mesure on modifie la température [11,45].

A la fin on peut tracer le signal DLTS normalisé $S(T) = C(t_2) - C(t_1)$ (voir la figure (IV.6)) [12]. Cette fonction passe par un maximum produit à un temps τ_{max} donné par [11,40].

$$\tau_{max} = \frac{1}{e_n} = \frac{t_1 - t_2}{Ln(t_1/t_2)} \quad (IV.10)$$

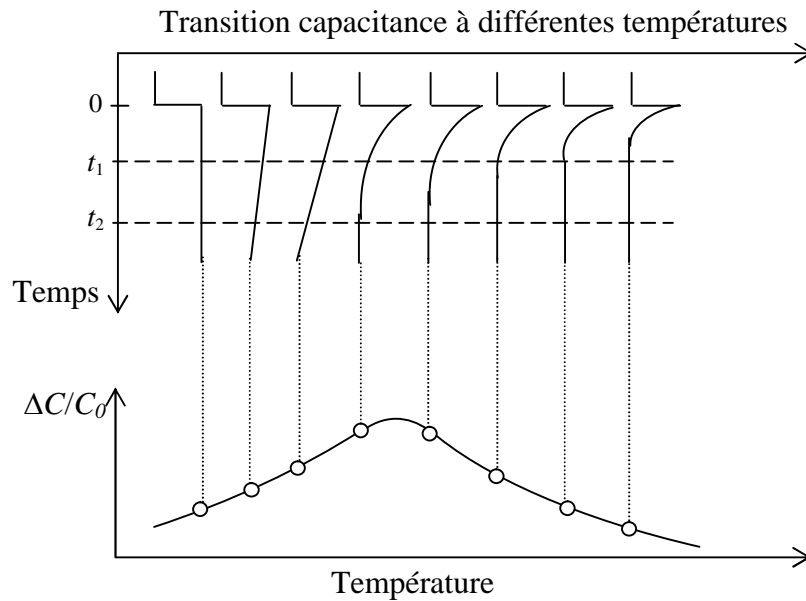


Figure (IV.6) : Développement de la transition capacitance à différentes températures et production du pic à travers la fenêtre d'observation.

IV. 3. 2. 2. Détermination des paramètres de défaut profond

La transition est le résultat obtenu à la sortie du capacitancemètre utilisé pour mesurer la capacité de la barrière de Schottky. La mesure de cette dernière est sensible en particulier à l'influence directe du niveau profond sur la largeur de la couche de déplétion. De la transition obtenue on peut déterminer les paramètres suivants [40,42] :

- La concentration du piège N_T , peut être obtenue directement de la variation de capacitance correspondant à un remplissage complet du piège et elle est calculée à l'aide de [42] :

$$N_T = 2N_D(\Delta C/C_0) \quad (IV.11)$$

où ΔC est le changement de capacitance à $t = 0$ dû à l'impulsion de tension, C_0 est la capacité de la diode sous les conditions initiales de la polarisation inverse et N_D est le niveau de donneur [41,42].

- L'énergie d'activation E_T , qui est la caractéristique de chaque piège, est calculée du balayage thermique du pic avec différents taux de fenêtre. Le balayage est utilisé pour construire un graphe d'Arrhenius de la forme :

$$Ln\left(\frac{e_n}{T^2}\right) \sim \frac{1000}{T^2} \quad (IV.12)$$

où E_T est calculée de la pente du graphe d'Arrhenius. Cette valeur est utilisée à identifier le piège présent et sa profondeur [42].

- Section efficace de la capture σ_n ou σ_n qui est le troisième paramètre important à déterminer. Elle traduit la surface dans la quelle le porteur libre doit s'approcher du centre pour être capturé [11].

Quand la barrière de Schottky est sous une impulsion de polarisation, tous les pièges à porteurs majoritaires sont valables pour le remplissage, mais pour certaines longueurs d'impulsion. Uniquement quelques un de ces pièges qui vont être réellement remplis. Les pièges ayant une section efficace large sont plus probablement à remplir à une courte impulsion que ceux qui ont une section efficace de capture petite. Elle est calculée par le programme XSECT de la forme suivante [42] :

$$\sigma_n = \frac{1}{\tau V_{thn} N_T} \quad (IV.13)$$

avec τ le temps caractéristique de remplissage.

IV. 3. 2. 3. Equipement de la DLTS

Un système de mesure de DLTS est donné par le schéma bloc présenté dans la figure (IV.7). Le système a besoin de fournir la mesure de la température de l'échantillon et à permettre son changement d'une basse température (20 K ou 80 K) à la température ambiante. Le taux de montée de la température doit être assez bas pour s'assurer que l'échantillon contenu dans le cryostat soit à la même température que le thermocouple ou autre dispositif qui donne l'échelle de température sur le spectre DLTS.

Le générateur d'impulsion produit les cycles de remplissage et de dépeuplement des pièges. Les tensions produites aux bornes de la jonction semiconductrice et les transitions de la capacitance correspondantes sont des cycles répétitifs. La durée nécessaire des impulsions de remplissage dépend sur les sections efficaces des pièges étant sous l'étude, généralement une durée de 100 μ s est suffisamment longue, mais pour quelques autres semiconducteurs, celle-ci peut s'étendre jusqu'à quelques millisecondes [41].

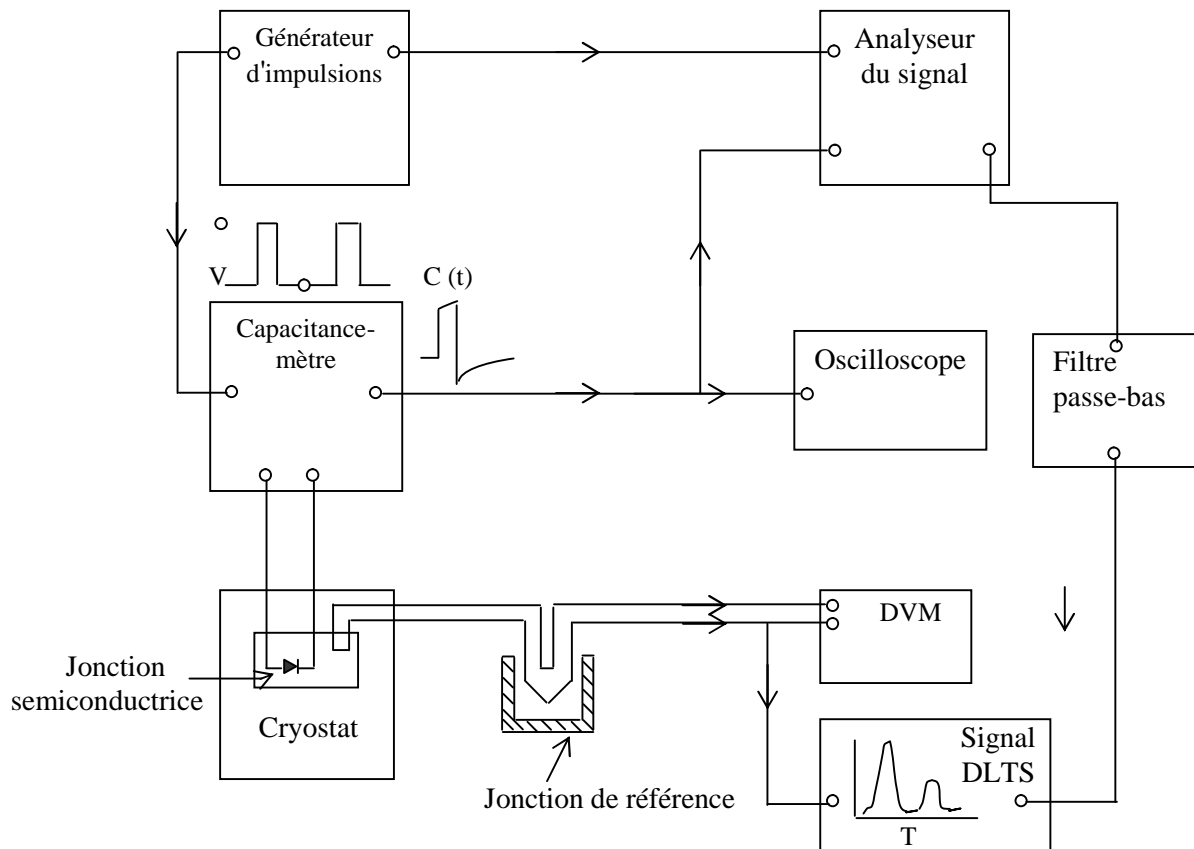


Figure (IV.7) : Schéma bloc d'implémentation pratique de la DLTS.

IV. 3. 3. Mode DLTS à capacitance des porteurs minoritaires (MCTS)

La technique DLTS pour les pièges à porteurs minoritaires est très similaire en principe et en procédure pratique à celle des pièges à porteurs majoritaires, mais il existe une différence qui réside dans l'étape de remplissage des pièges, dans ce cas, c'est les pièges minoritaires qui vont être remplis [42]. Le remplissage de porteurs minoritaire peut être accompli soit électriquement soit optiquement [41].

IV. 3. 3. 1. MCTS utilisant une impulsion électrique

La méthode de remplissage électrique est utilisée pour l'étude des pièges trous (électrons) d'un semiconducteur type n (p) dans une jonction p-n (n-p) [41]. Les mesures de MCTS (voir la figure (IV.8)) sont pareilles à celles montrées dans les figures (IV.3) et (IV.4) pour la technique DLTS des porteurs majoritaires. Seulement, durant l'impulsion de remplissage, la jonction est polarisée en tension directe [41,42].

Le niveau profond des porteurs minoritaires, au contraire de celui des porteurs majoritaires n'exige aucune intersection avec le niveau de Fermi E_F à une tension inverse ou

nulle. La figure (IV.8) illustre le diagramme d'énergie d'une jonction semiconductrice p-n sous une tension inverse V_R et durant l'application de l'impulsion de remplissage. L'échantillon est maintenu à une tension négative, puis une impulsion de tension est appliquée, mais cette fois-ci elle entraîne l'échantillon à une tension directe (positive) de telle manière que les porteurs minoritaires seront injectés. Pour une durée d'impulsion, le niveau de Fermi des porteurs minoritaires reste complètement sous E_T . Donc, il y a une capture rapide de porteurs minoritaires comme il est montré dans la figure (IV.8) [2].

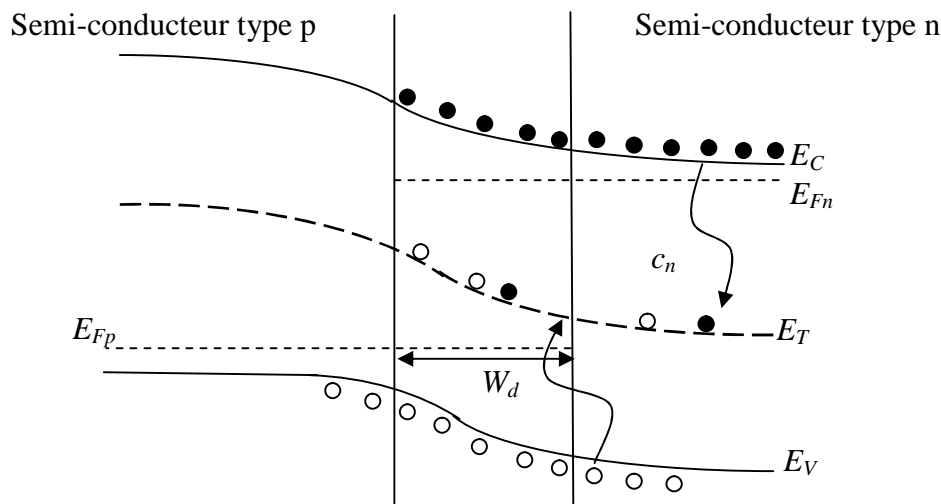


Figure (IV.8) : Diagramme d'énergies d'une jonction p-n. La situation durant l'application de l'impulsion de tension dans MCTS. Les états des pièges minoritaires supérieurs à E_F sont remplis de porteurs de charges minoritaires.

A la fin de l'application de l'impulsion, l'échantillon est à nouveau sous une tension inverse et relaxe à l'équilibre. Immédiatement la largeur de la couche de déplétion est ajustée à la différence de potentiels appliquée. Cependant, les porteurs de charges piégés dans le niveau profond de porteurs minoritaires ne peuvent pas répondre instantanément. Dedans de la région d'espace de charge, les pièges à porteurs minoritaires sont similaires à l'expérience de la DLTS des porteurs majoritaires vidés de porteurs minoritaires par émission thermique. Cependant, à la limite de la région de déplétion, les porteurs minoritaires disparaissent par la capture des porteurs majoritaires. Initialement, les porteurs de charges minoritaires capturés dedans du niveau de piège après application de l'impulsion, augmentent l'espace de charge de la couche de déplétion. La largeur de la couche de déplétion est diminuée et sa capacité augmente respectivement, comparée à l'état initial [2].

La transition de capacitance produite par les porteurs minoritaires est opposée à celle produite par les porteurs majoritaires et d'amplitude positive [2,41]. Cette transition est représentée en fonction de temps comme montrée dans la figure (IV.9), avec une constante de temps égale à $(e_p)^{-1}$ (les porteurs minoritaires dans le semiconducteur type n sont les trous) [40].

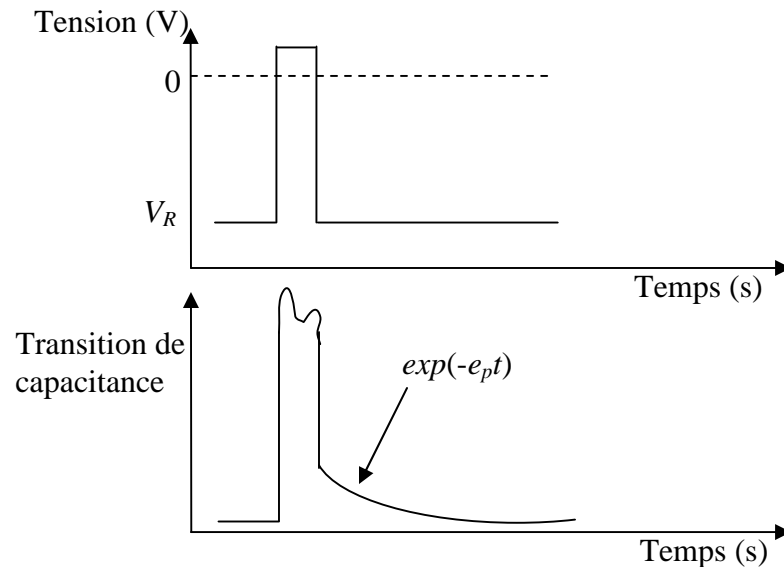


Figure (IV.9) : Evolution de la transition de capacité due aux porteurs minoritaires durant la polarisation.

En plus à des pièges minoritaires, si le semiconducteur contient quelques pièges à porteurs majoritaires, ces derniers deviennent ainsi occupés durant l'impulsion de remplissage du cycle DLTS et la transition de capacitance doit être une fonction décroissante du temps (e_{\min}) à certaines températures et une fonction croissante du temps (e_{maj}) à d'autres températures [2]. Si l'analyseur du signal répond avec différentes polarités de sortie à deux types de transition, le spectre DLTS peut montrer des pics négatif et positif dus respectivement aux pièges à porteurs minoritaires et à porteurs majoritaires [40,41].

IV. 3. 3. 2. MCTS utilisant l'impulsion optique

Si la jonction utilisée est celle de Schottky, l'injection des porteurs minoritaires est effectuée optiquement [42]. Cette jonction est maintenue à une tension inverse constante, puis illuminée périodiquement à travers la couche du métal par une lumière où l'énergie du photon $h\nu$ est supérieure à celle de la bande interdite E_g . Comme la lumière produit des trous libres et des électrons libres par l'excitation des électrons de la bande interdite, ils peuvent être capturés par les pièges trous ou les pièges électrons dans la région de déplétion, voir la figure (IV.10) [2,41].

La figure (IV.10.a) montre que la diode de Schottky est sous une tension négative, puis illuminée par une lumière d'énergie du photon supérieure à celle de la bande interdite. Le champ électrique dans la couche de déplétion emporte les trous au delà de sa limite à travers le courant de déplacement. Les trous de la bande interdite vont être capturés, figure (IV.10.b). Après l'impulsion, le niveau du piège doit émettre les trous capturés de la couche de déplétion comme montré dans la figure (IV.10.c). Ceci cause un changement de capacité qui est dû à la réduction de l'espace de charge dans le semiconducteur. Le taux d'émission e_p produit une transition inverse avec diminution de capacité, figure (IV.10.d) [2].

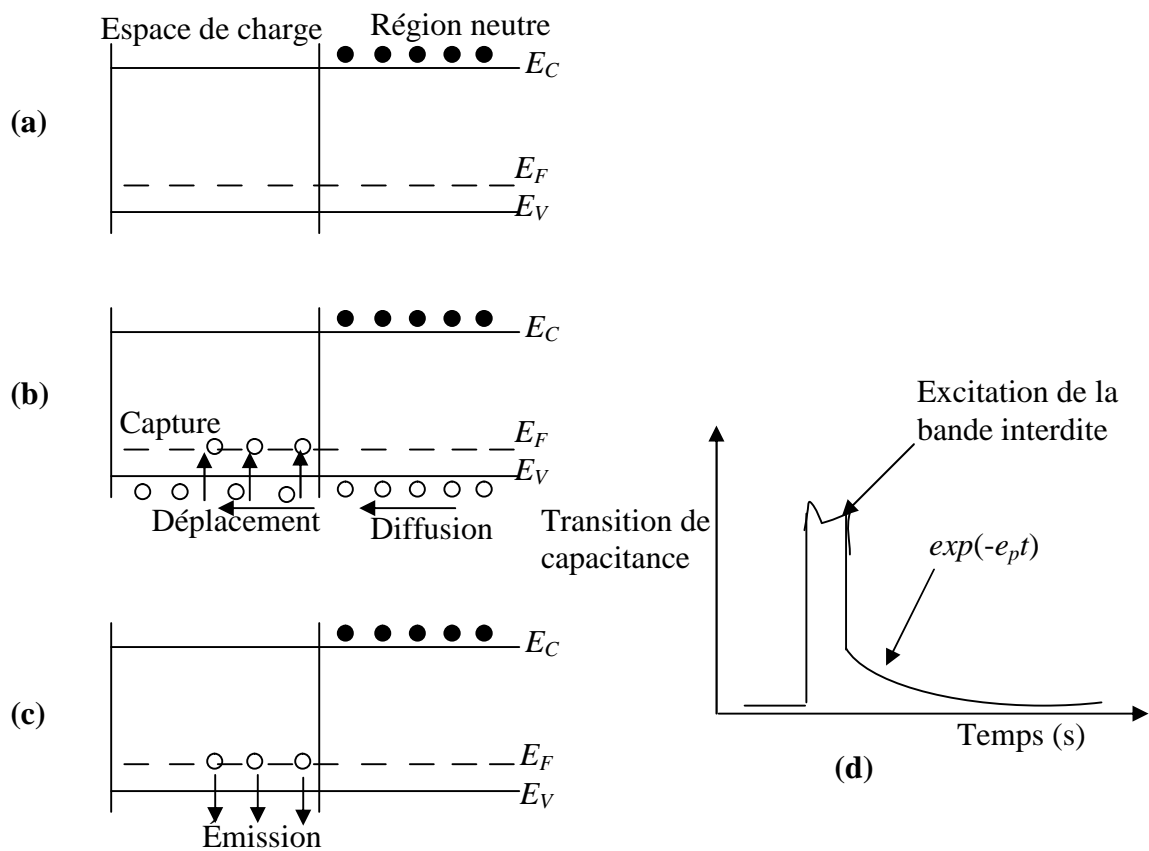


Figure (IV.10) : diode Schottky durant l'application de l'impulsion optique et la transition correspondante. **(a) :** Application d'une tension négative, **(b) :** Capture des trous, **(c) :** Émission des trous capturés et **(d) :** Transition de capacité.

IV. 4. Conclusion

La spectroscopie transitoire des niveaux profonds (DLTS) et la spectroscopie des porteurs minoritaires (MCTS) sont des techniques très appropriées pour l'étude des défauts profonds dans les semiconducteurs. La DLTS est limitée aux pièges à porteurs majoritaires, alors que la technique MCTS peut offrir un spectre qui contient l'ensemble (les pièges à porteurs minoritaires et à porteurs majoritaires).

Chapitre V : Résultats et discussions

V. 1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons discuter les résultats expérimentaux obtenus en utilisant les différentes techniques que l'on vient de présenter précédemment et que l'on a appliqué à des échantillons monocristallins de CuInSe_2 , crus de la fusion stœchiométrique en utilisant la technique de Bridgman à translation verticale. Dans cette étude on a utilisé les techniques spectroscopiques suivantes : la photoacoustique et la photoconductivité, pour déterminer la hauteur de la bande interdite. On rapporte nos observations sur les pics détectés dans la queue des spectres d'absorption correspondant aux transitions entre les différents états de défauts et les bandes de conduction/valence. On présente pour la première fois une analyse des spectres DLTS obtenus d'échantillons de CuInSe_2 . Enfin, on termine avec une comparaison entre les résultats obtenus à partir des différentes techniques SPA, PC et DLTS pour mieux comprendre la structure des défauts intrinsèques dans ce composé. Ces résultats sont comparés à ceux publiés dans la littérature.

V. 2. Présentation des échantillons

V. 2. 1. Préparation

Les échantillons utilisés dans ce travail ont été pris de la partie centrale des lingots cristallins, crus à partir de la fusion stœchiométrique des éléments constituants de pureté de 5 N (99.999%), en utilisant la technique de Bridgman à translation verticale [6].

V. 2. 2. Polissage

L'opération de découpage des lingots en rondelles minces laisse des traces considérables. Un polissage mécanique utilisant de la pate diamantée (à différents calibres de diamètres – la plus fine 1 μm) est nécessaire pour rendre les surfaces des échantillons lisses, uniformes et brillantes [5]. La figure (V.1) montre le système de polissage mécanique [9]. On fait passer ensuite ces échantillons dans un autre système vibratoire de polissage utilisant une solution d'alumine (dont le diamètre des grains est de 0.05 μm) pour obtenir des surfaces plus raffinées. Après quoi, on trempe les échantillons dans une solution à base de brome dans du méthanol (un dosage de 1% Br.) pour une durée d'une minute, afin d'éliminer tous les résidus suite au processus de polissage mécanique [3].

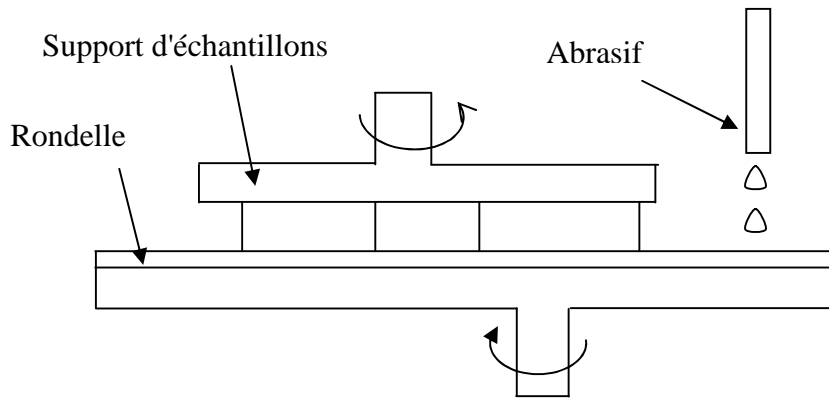


Figure (V.1) : Système de polissage mécanique.

V. 2. 3. Détermination de la conductivité électrique

On utilise la méthode de deux points métalliques. L'écart entre ces deux points doit être petit. Les bouts des pointes sont connectés à un galvanomètre, voir la figure (V.2). On chauffe une pointe (la cathode) et on observe la déviation de l'aiguille du galvanomètre qui dépend du mouvement des électrons [9].

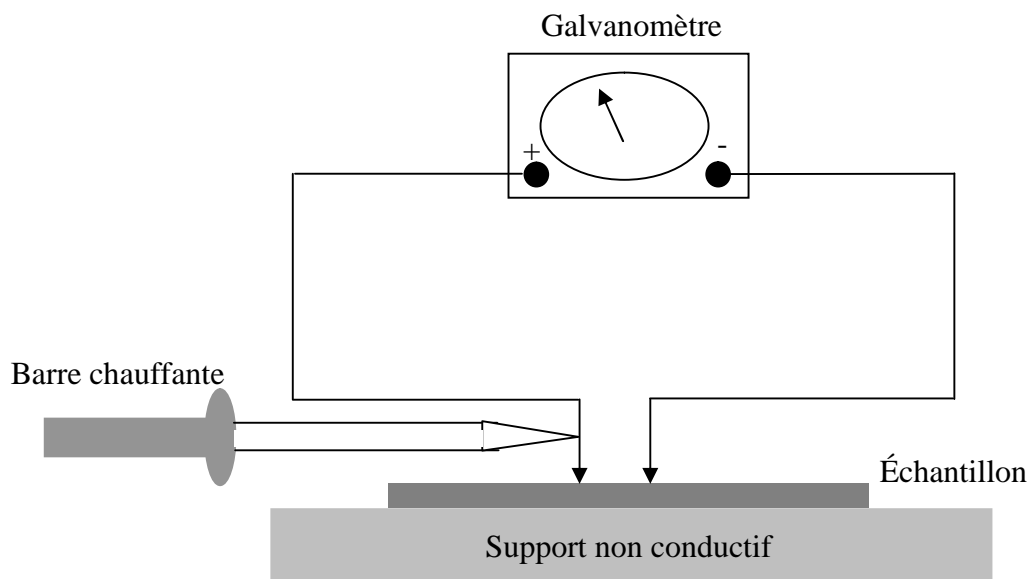


Figure (V.2) : Détermination de type de conductivité électrique de l'échantillon.

V. 2. 4. Composition élémentaire des échantillons

La composition élémentaire des échantillons a été déterminée en utilisant la spectroscopie de fluorescence à énergie dispersive à rayons X (EDS). Elle est donnée dans le tableau V.1.

Tableau V.1 : Composition élémentaire des échantillons.

Echantillon	Conductivité électrique	[Cu] at. %	[In] at. %	[Se] at. %
CIS m3.3	n	24	26	50
CIS 1	n	23.126	25.898	50.978
CIS 60	p	24	26	50
CIS 17	p	22.653	26.32	51.027

V. 2. 5. Contacts

Les contacts sont exigés dans le cas des techniques de photoconductivité et de la DLTS. Il existe plusieurs méthodes pour le dépôt de contacts telles que : l'évaporation, la diffusion ou l'électrodéposition.

Cette dernière est la méthode que l'on a utilisée. Selon le type de conductivité de l'échantillon, si ce dernier est de type n on utilise une solution du CuSO_4 et s'il est de type p on utilise une solution NiSO_4 .

Dans le cas de la technique PC on s'assure à partir de la caractéristique (I-V) que celle-ci est linéaire, voir figure (V.3.a) et qu'elle soit non-linéaire dans le cas de la technique DLTS, voir figure (V.3.b) [35].

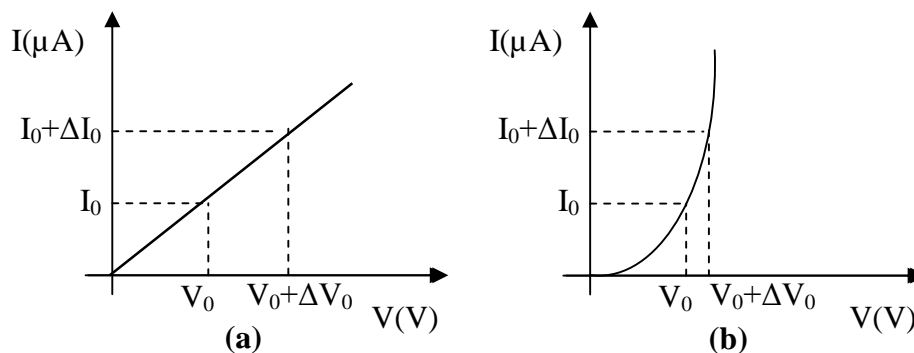


Figure (V.3) : Caractéristique I-V entre deux contacts ; (a) une résistance, (b) une jonction.

V. 3. Résultats et discussion

V. 3. 1. Résultats de la spectroscopie de photoacoustique

V. 3. 1. 1. Mesure des spectres PA

Le système utilisé dans les mesures des spectres PA a été décrit dans le chapitre II (la figure (II.1)). On fait un balayage de longueurs d'ondes dans la gamme 800 nm à 1900 nm et on mesure le signal PA d'amplitude à chaque longueur d'onde. Le faisceau lumineux est modulé à une fréquence $f_0 = 112$ Hz donnant une longueur de diffusion thermique μ_S dedans de l'échantillon de 120 μm . La cellule PA utilisée dans les mesures est fabriquée en acier inoxydable.

Les spectres PA sont normalisés par rapport à la réponse obtenue d'un échantillon de la poudre du carbone noir (le détecteur idéal) afin d'éliminer l'influence du système (lampe, microphone et la cellule PA). Ces spectres sont mesurés à la température ambiante.

La figure (V.4.a) illustre les dépendances spectrales du signal PA d'amplitude mesurées d'échantillons de CuInSe_2 de conductivité électrique de type n. La figure (V.4.b) illustre les dépendances spectrales d'échantillons de conductivité électrique de type p.

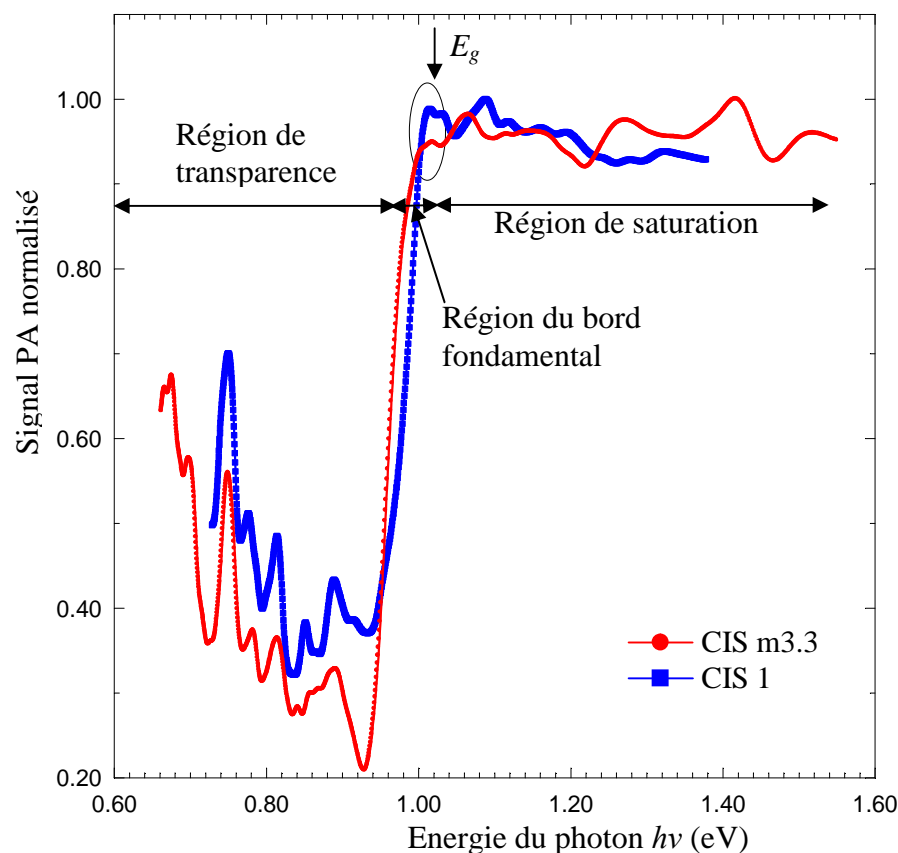


Figure (V.4.a) : Spectres du signal PA normalisé obtenus en fonction de l'énergie du photon pour les échantillons CIS de type n.

Les spectres contiennent trois parties distinctes :

- La première partie du spectre où $0.6 \leq h\nu \leq 0.93$ eV correspond à la région de transparence. Dans cette région, on observe sur les courbes la présence de plusieurs pics. Ces derniers correspondent à des transitions entre les niveaux d'impuretés et les bandes (de conduction ou de valence).
- La deuxième partie où $0.93 \leq h\nu \leq 1.02$ eV correspond au bord fondamental. Elle indique la nature de la transition principale bande à bande (qu'elle soit directe ou indirecte). On remarque que sa limite coïncide bien avec la valeur affichée pour E_g qui est de 1.02 eV dans la littérature [8].
- La troisième partie où $h\nu > 1.02$ eV est la région dite de saturation. C'est la région où le matériau absorbe la lumière à son coefficient d'absorption le plus haut. Ici la réponse PA émane d'une couche très mince proche à la surface de l'échantillon.

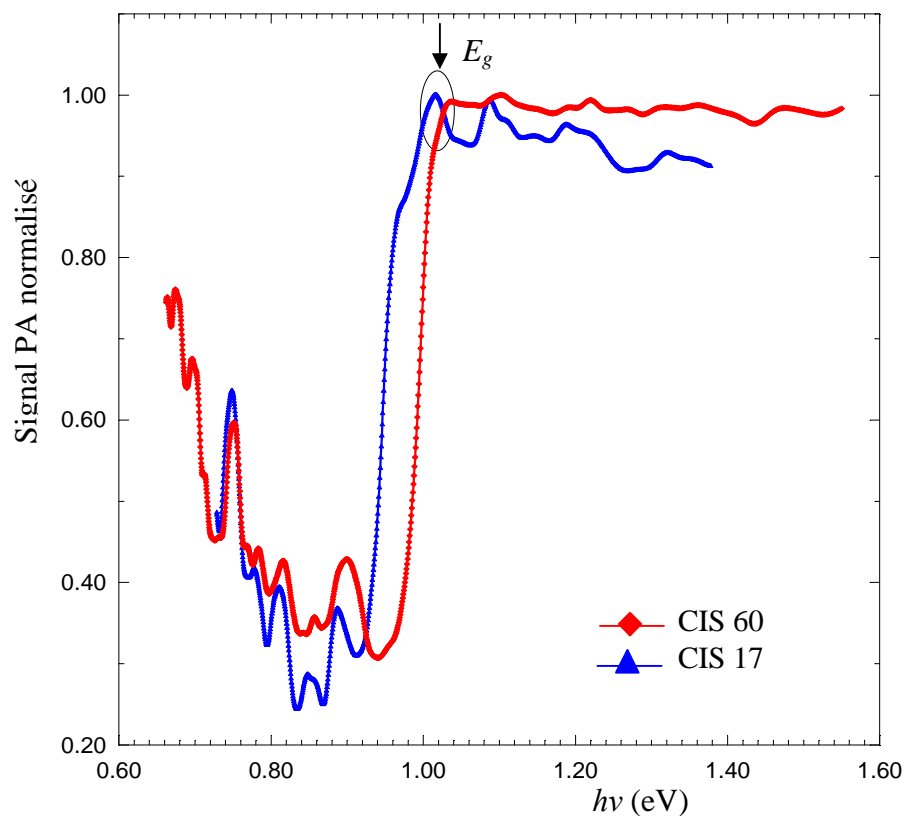


Figure (V.4.b) : Spectres du signal PA normalisé obtenus en fonction de l'énergie du photon pour les échantillons CIS de type p.

La différence entre les spectres mesurés des deux types de conductivité électrique est plus remarquable au niveau du bord fondamental, comme on le montre sur la figure (V.4.c). On remarque que les spectres obtenus à partir des échantillons de conductivité p sont gonflés dans

cette région en comparaison à ceux de type n, c'est-à-dire on note la présence d'un épaulement. Celui-ci est probablement dû à la présence de défauts superficiels (défauts de niveau). Pour mieux illustrer cette différence, on soustrait les spectres des échantillons de type p de ceux de type n. La figure (V.4.d) montre le résultat de cette opération.

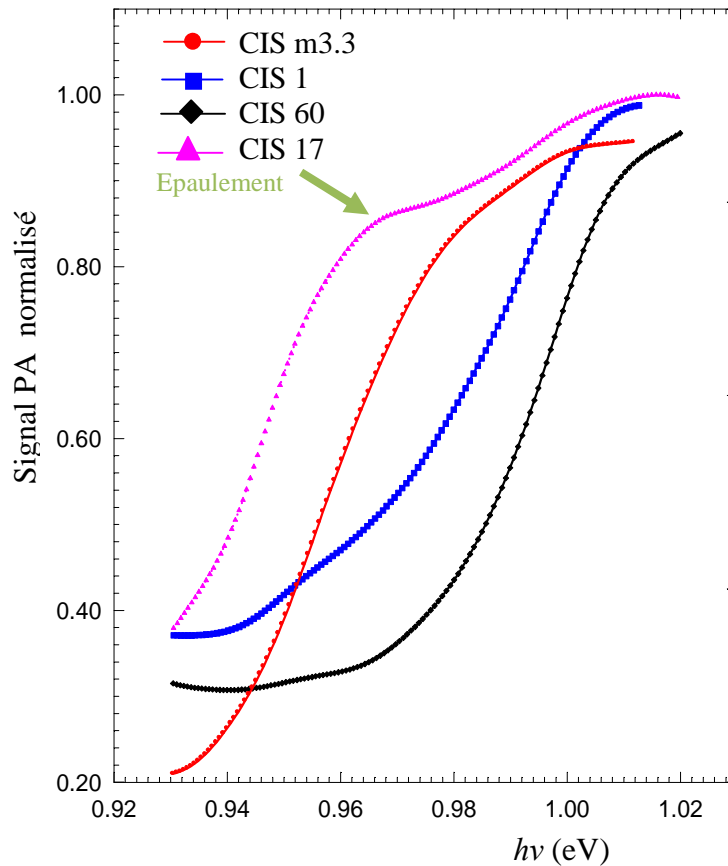


Figure (V.4.c) : Dépendances spectrales au voisinage du bord fondamental du signal PA mesurées des différents échantillons CIS n et p.

Les courbes A et B sont obtenues des différences entre les spectres des échantillons CIS m3.3 (n) et CIS 60 (p) et entre CIS m3.3 (n) et CIS 17 (p), respectivement. On remarque la présence de deux pics : le premier à $h\nu = 0.946$ eV et le second à $h\nu = 0.996$ eV. Si l'on suppose une hauteur de gap de $E_g = 1.02$ eV, les énergies d'activation correspondantes à ces pics sont 24 meV et 74 meV.

Les courbes C et D sont obtenues des différences entre les spectres des échantillons CIS 1 (n) et CIS 60 (p) et entre CIS 1 (n) et CIS 17(p). On a constaté que les courbes C et D suivent les mêmes comportements que ceux de A et B. Ceci confirme la fiabilité de la mesure PA.

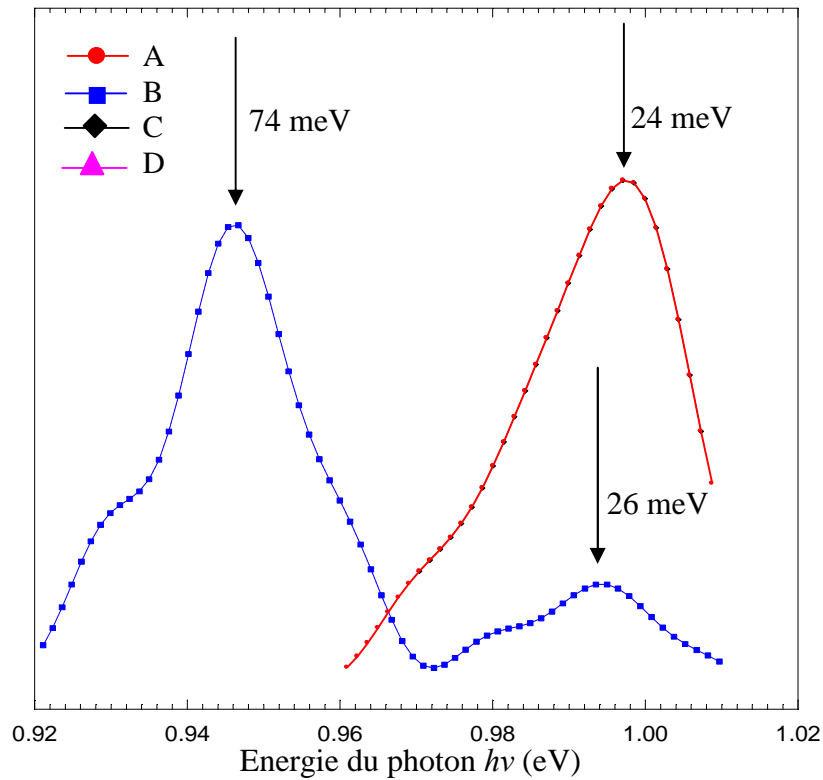


Figure (V.4.d) : Présence de défauts de surface dans les échantillons de CuInSe_2 de conductivité électrique p.

V. 3. 1. 2. Détermination du coefficient d'absorption

La détermination de la dépendance spectrale du coefficient d'absorption à partir de celle du signal normalisé PA d'amplitude se fait en utilisant l'équation (II.31) du chapitre II.

Les figures (V.5.a) et (V.5.b) montrent les dépendances spectrales du coefficient d'absorption déterminées à partir des mesures PA obtenues des échantillons de CuInSe_2 (de conductivités électriques n et p). L'épaule détecté, indiqué par la flèche dans la figure (V.5.b), dans la région du bord fondamental est une caractéristique reproductive dans les échantillons de CIS de type p qui sont pris directement de la croissance sans avoir subi de traitement préalable. Cet épaule indique la présence d'un ou de plusieurs défauts superficiels. Ce genre de défauts contrôle la conductivité électrique de l'échantillon [46].

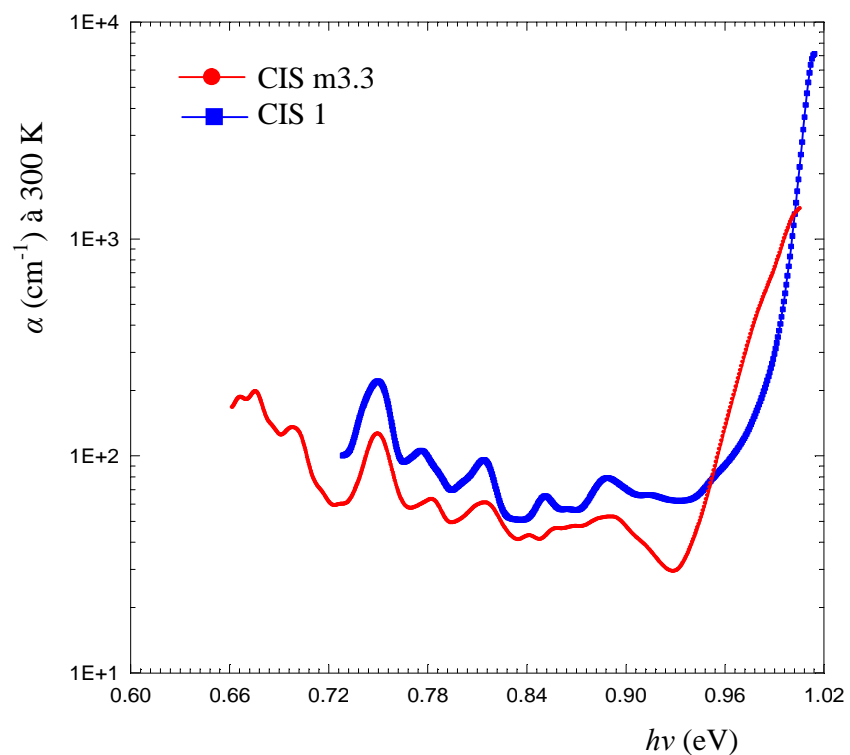


Figure (V.5.a) : Variation du coefficient d'absorption (α) en fonction de l'énergie du photon pour le cas des échantillons de CIS de type n.

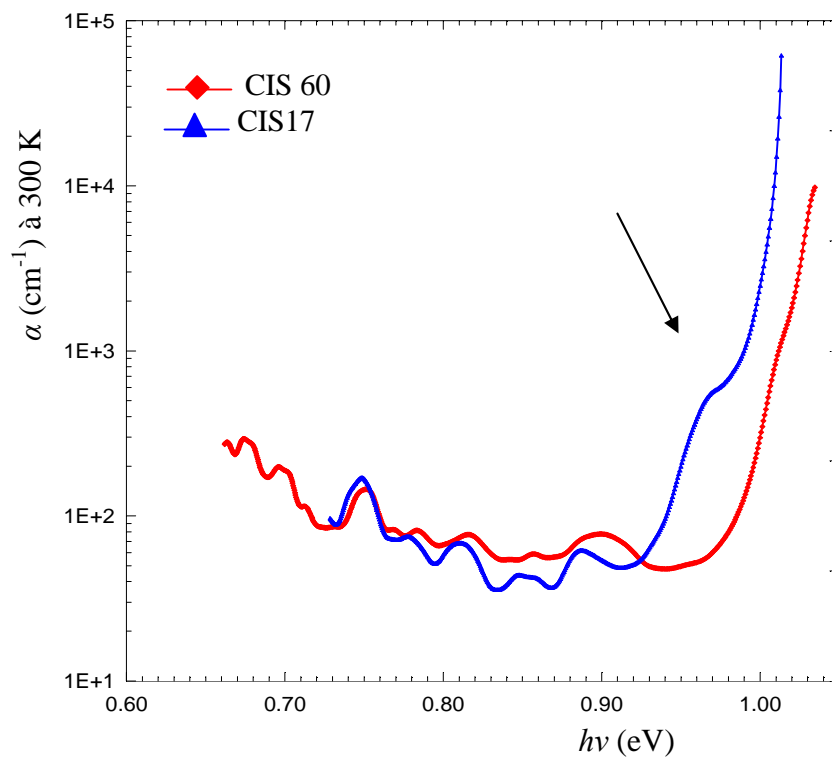


Figure (V.5.b) : Variation du coefficient d'absorption (α) en fonction de l'énergie du photon pour cas des échantillons de CIS de type p.

Un regard plus attentif sur le comportement de la dépendance spectrale du coefficient d'absorption sur le bord fondamental nous montre que celui-ci suit une allure bien spécifique. Les figures (V.6.a) et (V.6.b) illustrent respectivement les spectres d'absorptions pour le cas des échantillons de CuInSe₂ de type n et de type p dans la gamme d'énergie du photon de 0.90 à 1.02 eV. Dans ces courbes on distingue trois régions différentes.

- Une première région où tous les spectres suivent une loi exponentielle de la forme suivante [33] :

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E'_0}\right) \quad (\text{V.1})$$

où E'_0 est un paramètre qui caractérise l'extension de la densité des états de la queue dans la bande interdite causée par le dopage avec les impuretés.

Ce comportement est aussi observé dans les courbes aux énergies de photon $h\nu \leq 0.97$ eV dans le cas des échantillons de type n. Le lissage des courbes suit la forme de l'équation (V.1), la figure (V.6.a), ce qui nous a permis d'avoir des valeurs de $E'_0 = 22 \pm 1$ meV et $E'_0 = 50 \pm 1$ meV pour les échantillons m3.3 et CIS 1, respectivement.

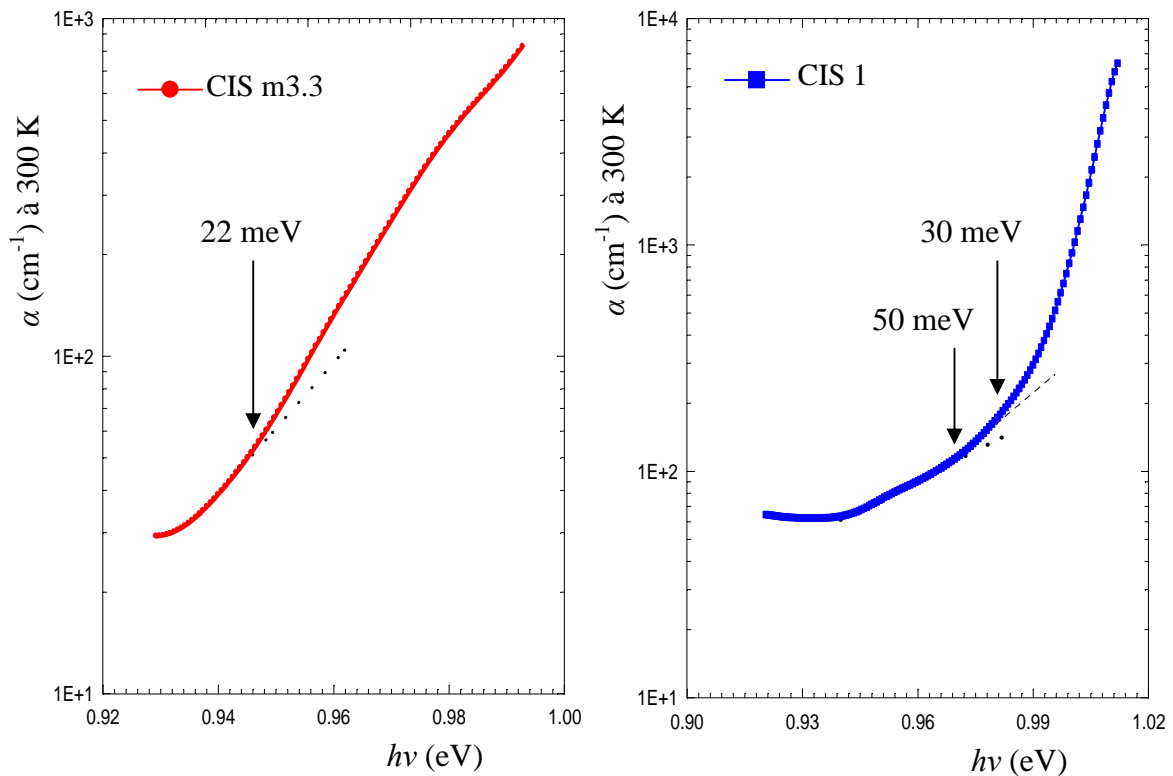


Figure (V.6.a) : Variation du coefficient d'absorption (α) en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$) pour les échantillons de type n dans l'intervalle 0.90 à 1.02 eV.

- Une deuxième région, $0.97 \leq hv \leq 0.99$ eV, le spectre de l'échantillon CIS 1 présente aussi cette caractéristique ce qui nous a permis d'obtenir $E'_0 = 30 \pm 1$ meV.
- Une troisième région où $hv \geq 0.99$ eV. Les spectres d'absorption des échantillons sont vus d'augmenter rapidement à des valeurs en excès de 10^4 cm⁻¹.

En ce qui concerne les échantillons de type p, un même comportement exponentiel a été observé à des énergies de photon $hv \leq 0.99$ eV, voir la figure (V.6.b). De la même manière nous avons obtenu les énergies d'activation suivantes $E'_0 = 22$ meV et $E'_0 = 40$ meV pour CIS 17 et CIS 60, respectivement. Dans la deuxième partie du spectre (0.97 meV $\leq hv \leq 0.98$ meV) on remarque la présence de l'épaule, qui est beaucoup plus prononcée dans CIS 17, qui est du à un défaut de surface d'énergie d'activation de 35 meV. La dernière région correspondant à $hv \geq 1$ meV où on remarque une augmentation rapide du coefficient d'absorption à des valeurs supérieures à 10^4 cm⁻¹.

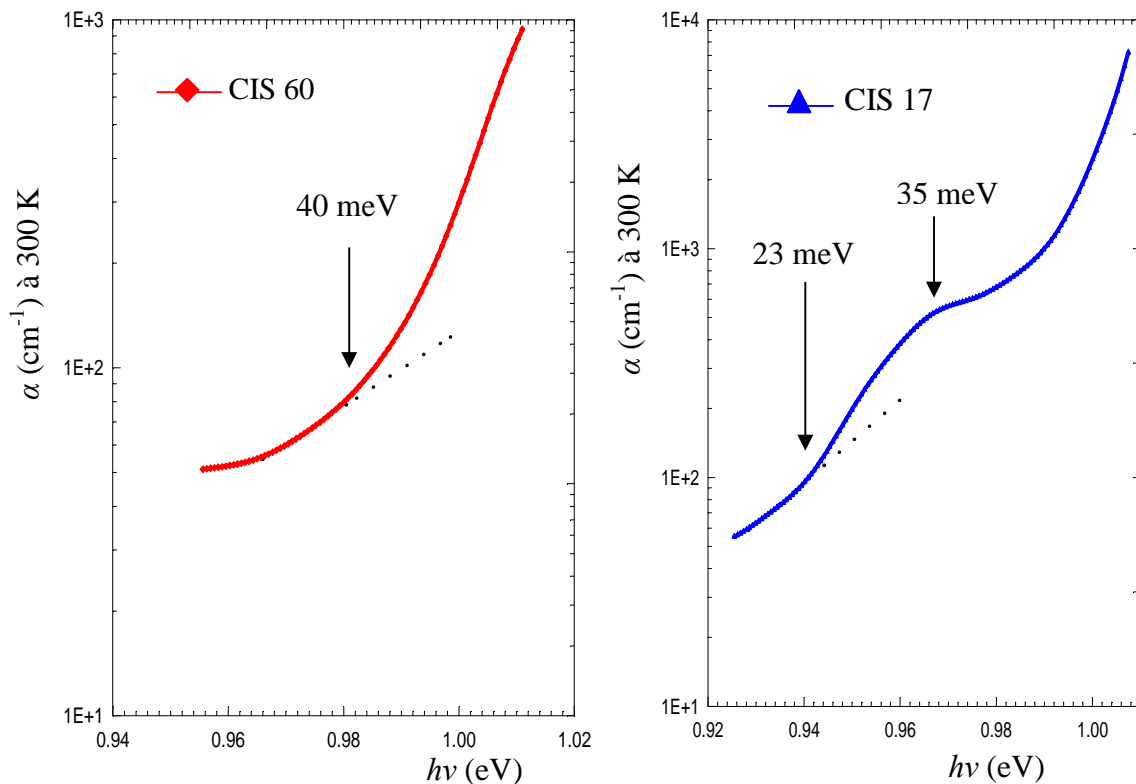


Figure (V.6.b) : Variation du coefficient d'absorption (α) en fonction de l'énergie du photon (hv) pour les échantillons CIS type p dans l'intervalle hv 0.90 à 1.02 eV

Ces défauts superficiels détectés dans les mesures PA dans les deux types des échantillons de CuInSe_2 peuvent être des donneurs ou des accepteurs, en accord aux résultats publiés dans la littérature [9,13]. Le tableau V.2 récapitule les défauts superficiels détectés dans les spectres d'absorption ainsi que leurs activités électriques.

Tableau V.2 : Energies d'activation déterminées des différents défauts superficiels observés dans les spectres d'absorption (D : donneur et A : accepteur).

Echantillons	Energies d'activation mesurées (meV)		Valeurs publiées (meV)		Références		Activité électrique	
CIS m3.3	22	-	24	-	9	-	D	-
CIS 1	50	30	49	27	9	9	D,A	D
CIS 60	40	-	40	-	17	-	A	-
CIS 17	23	35	27	35	9	13	A	A,D

Les défauts V_{Se} et In_{Cu} sont à l'origine de la présence du niveau donneur 22 meV dans les échantillons de CIS de type n [16]. Le défaut superficiel ayant l'énergie d'activation de 35 meV, celui qui a été observé sous la forme d'un épaulement dans les échantillons de type p, est attribué au défaut V_{Cu} [3,16].

V. 3. 1. 3. Détermination de la hauteur de gap

Les figures (V.7.a) et (V.7.b) illustrent les distributions spectrales de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon déterminées à partir des mesures PA. Le lissage des courbes montre que celles-ci suivent le comportement de la relation suivante [46] :

$$(\alpha h\nu)^2 = h\nu - E_g \quad (\text{V.2})$$

Ceci implique que la transition fondamentale bande à bande est de nature directe. La hauteur de gap est déterminée en extrapolant le lissage des spectres des figures (V.7.a) et (V.7.b) à zéro. Le gap ainsi déterminé pour chaque échantillon utilisé dans notre étude est résumé dans le tableau V.3.

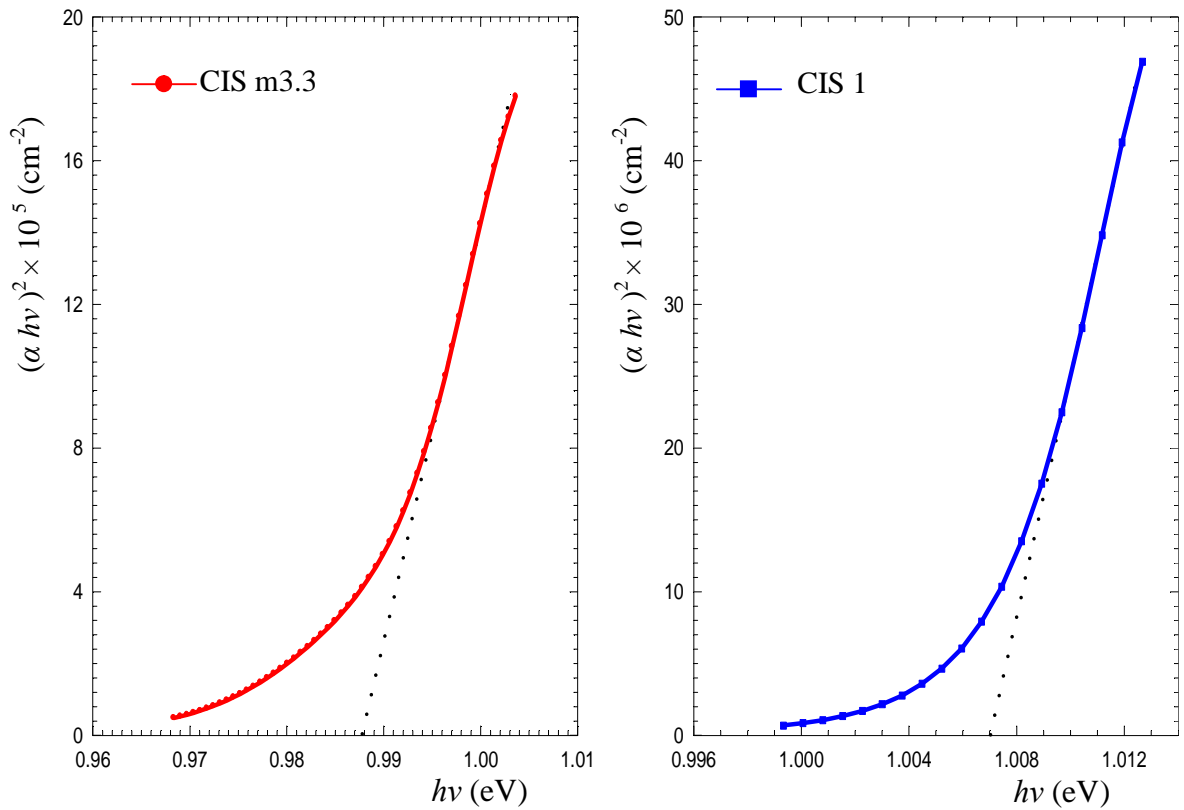


Figure (V.7.a) : Détermination du gap des échantillons de CuInSe₂ de type n.

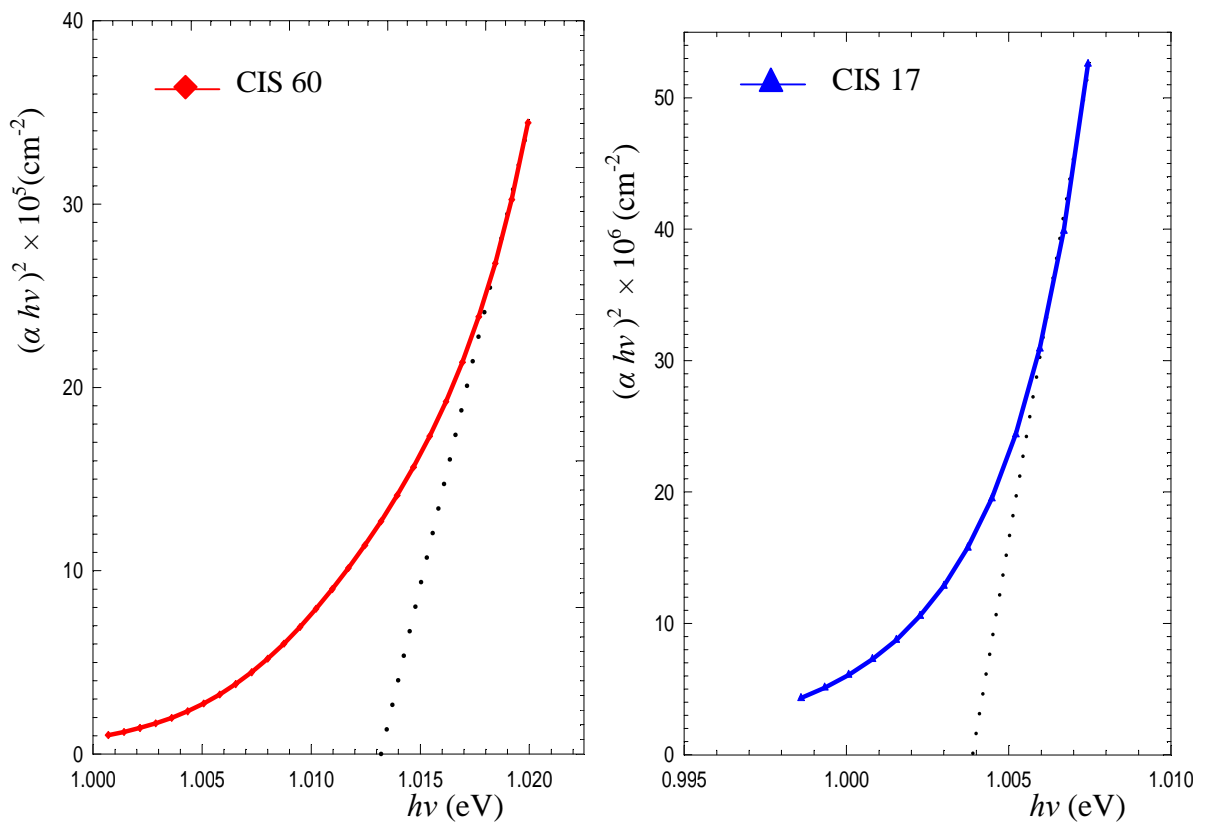


Figure (V.7.b) : Détermination du gap des échantillons CuInSe₂ de type p.

V. 3. 1. 4. Le résidu de l'absorption au-dessous du gap

La dépendance spectrale du coefficient d'absorption aux énergies du photon $h\nu < E_g$ au voisinage du bord fondamental ne suit pas l'équation (II.31), mais elle est proportionnelle à la probabilité d'interaction avec les phonons et elle suit la relation suivante [12] :

$$\alpha = \frac{C_a (h\nu - E_g + E_p)^2}{\exp\left(\frac{E_p}{k_B T}\right) - 1} \quad (\text{V.3})$$

La dépendance de l'énergie de $\alpha^{1/2}$ pour $h\nu < E_g$ est illustrée dans les figures (V.8.a) et (V.8.b) respectivement pour les échantillons de CIS de type n et de type p. Différents segments de droites peuvent être observés dans les figures. En extrapolant ces droites à zéro, c-à-d $\alpha^{1/2} = 0$, nous obtenons des intervalles d'énergie suivants : 19, 30 et 40 meV dans trois échantillons. Pour l'échantillon CIS 17 nous remarquons qu'il ne présente que deux intervalles d'énergie : 30 et 22 meV. Ceci est dû à l'épaule (voir la flèche sur la figure (V.5.b)). Ces intervalles d'énergie correspondent au nombre de phonons d'ondes optiques suivants 152, 147 et 376 cm^{-1} avec une erreur de mesure estimée à $\pm 8 \text{ cm}^{-1}$ [5]. Le tableau V.3 résume les intervalles d'énergie observés dans les spectres d'absorption des différents échantillons que l'on a utilisé dans notre étude.

Tableau V.3 : Intervalles d'énergies observés dans les spectres d'absorption des différents échantillons CIS.

Intervalles	CIS m3.3	CIS 1	CIS 60	CIS 17
I₁	18	19	20	27
I₂	30	31	31	33
I₃	40	41	39	-

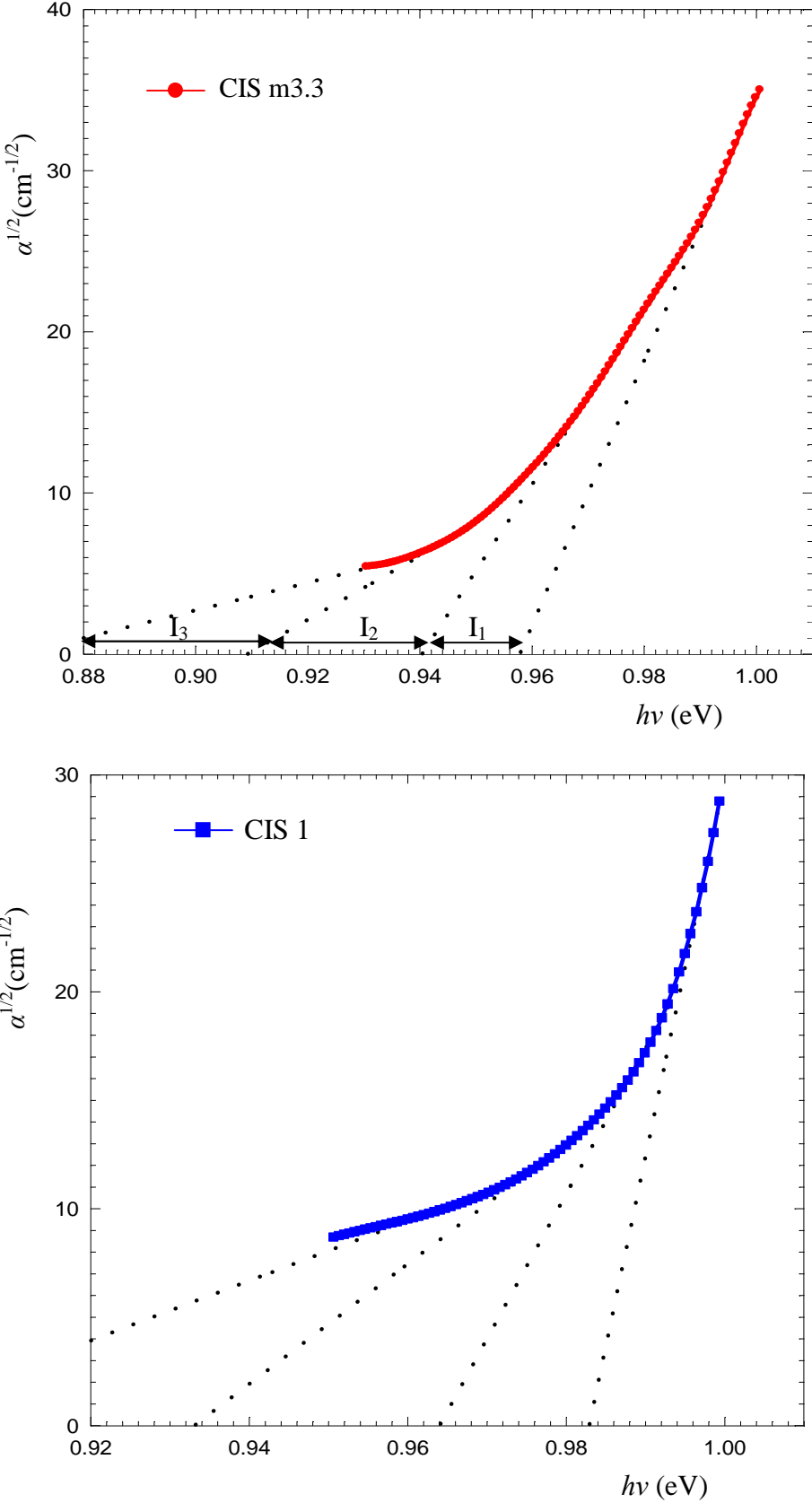


Figure (V.8.a) : Variation de $\alpha^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ dans les échantillons de type n.

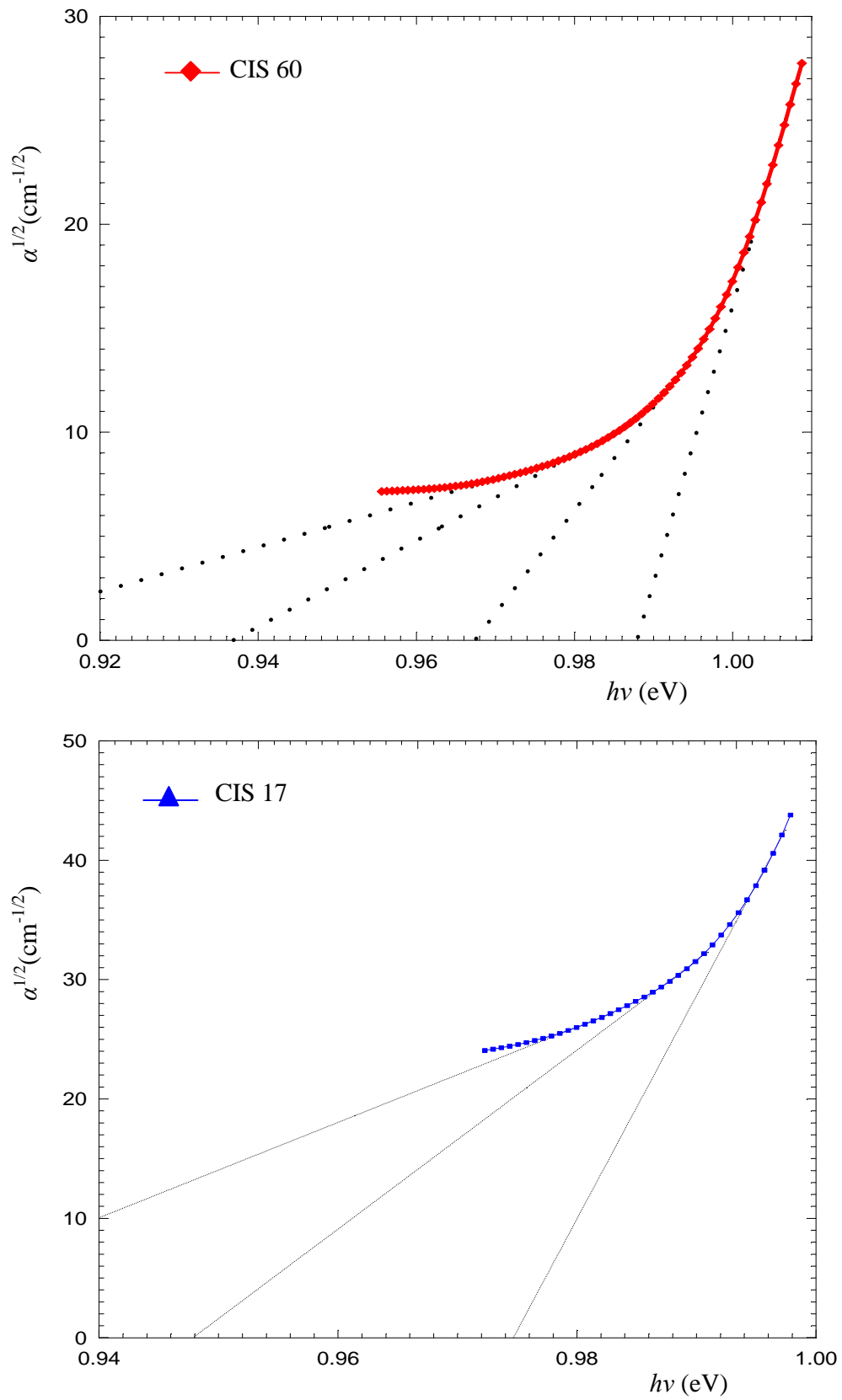


Figure (V.8.b) : Variation de $\alpha^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ dans les échantillons de type p.

L'analyse du bord fondamental du spectre d'absorption montre que l'augmentation de α dans la gamme d'énergies de photon $h\nu > E_g$ est due à une transition directe permise, qui est exprimée par la relation :

$$\alpha_p = \frac{A_p}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_{gp}} \quad (\text{V.4})$$

Cependant, le calcul de α_p en utilisant les paramètres E_{gp} donnés dans le tableau V.4 pour des énergies au dessus de 1.02 eV, on trouve que α_p est considérablement petit par rapport au coefficient d'absorption α mesuré expérimentalement (équation (II.31)), ceci peut être expliqué par un processus d'absorption additionnel, $\alpha = \alpha_p + \alpha_i$, où α_i correspond aux transitions directes interdites qui sont caractérisées par [27,47] :

$$\alpha_i = \frac{A_i}{h\nu} (h\nu - E_{gi})^{3/2} \quad (\text{V.5})$$

Les figures (V.9.a) et (V.9.b) montrent les distributions spectrales de $(\alpha h\nu)^{2/3}$ déterminées à partir des mesures PA sur les échantillons de CuInSe₂ de type n et de type p, respectivement, que l'on a utilisé. Des droites sont observées et une fois extrapolées à zéro nous donnent E_{gi} . La valeur de E_{gi} est motionnée sur la figure.

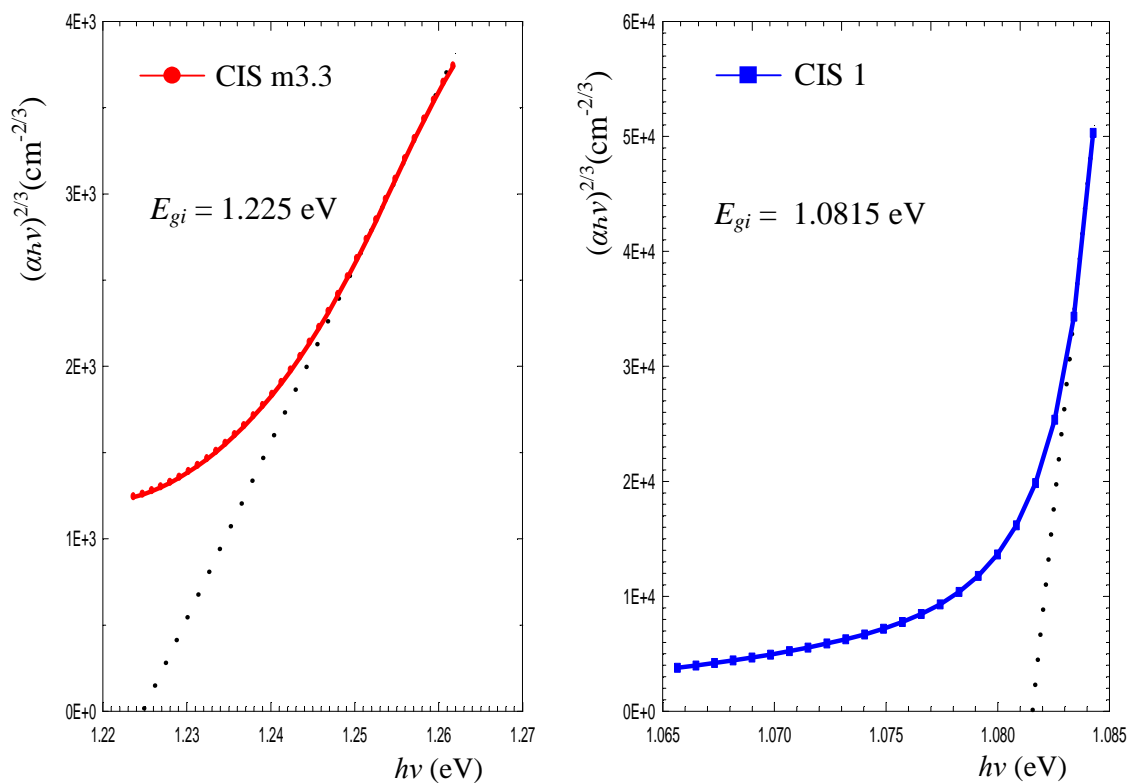


Figure (V.9.a) : Distributions spectrales de $(\alpha h\nu)^{2/3}$ obtenues à partir des échantillons de CIS de type n.

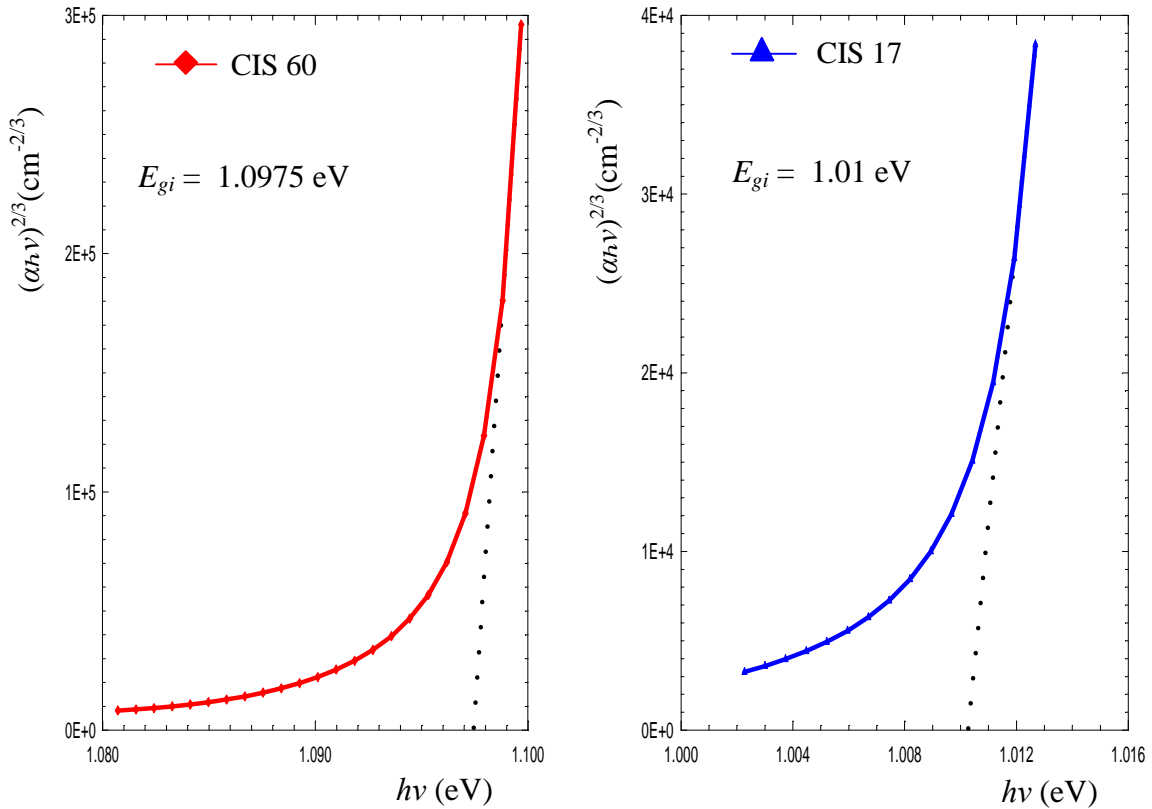


Figure (V.9.b) : Distributions spectrales de $(\alpha h\nu)^{2/3}$ obtenues à partir des échantillons de CIS de type p.

V. 3. 1. 5. Défauts profonds

Les figures (V.10.a) et (V.10.b) illustrent les pics observés dans les queues des spectres d'absorption. Cinq de ces pics (E_3 à E_7) sont présent dans tous les échantillons. E_1 et E_2 sont observés uniquement dans les échantillons CIS m3.3 et CIS 60 vu l'étendu de leurs spectres. Chaque pic correspond à un défaut qui peut être soit un donneur, soit un accepteur. Les énergies d'activation sont déterminées par la relation suivante [9] :

$$E_d = E_g - E_i \quad (\text{V.6})$$

Cette relation exprime la dépendance de l'énergie d'activation du pic E_d sur sa position énergétique E_i dans le spectre d'absorption. Le tableau V.4 résume les défauts détectés dans la région de transparence du spectre d'absorption des échantillons.

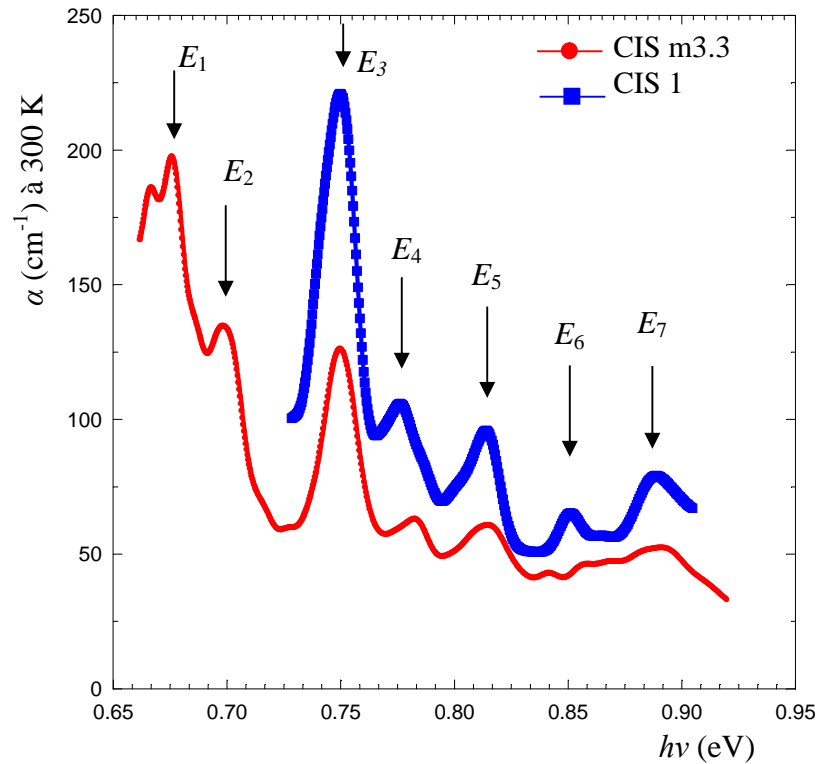


Figure (V.10.a) : Dépendance spectrale du coefficient d'absorption dans la région de transparence des échantillons de CIS de type n.

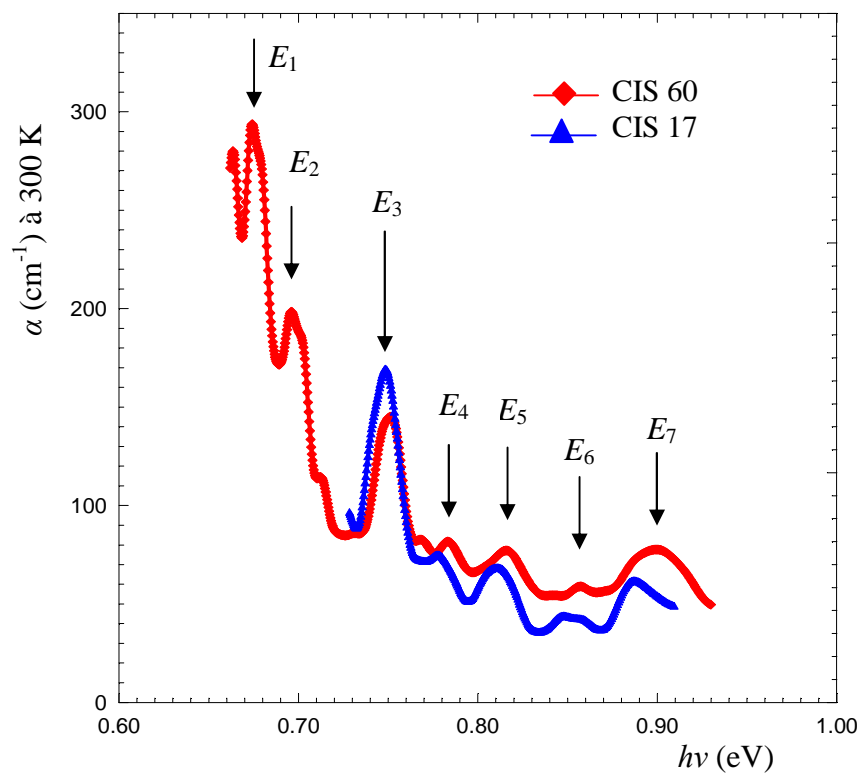


Figure (V.10.b) : Dépendance spectrale du coefficient d'absorption dans la région de transparence des échantillons de CIS de type p.

Tableau V.4 : Positions énergétiques des différents pics observés dans les queues des spectres d'absorption des échantillons de CuInSe₂ et les énergies d'activation des défauts déterminées en tenant compte des hauteurs de gap respectif.

Echantillons		CIS m3.3		CIS 1		CIS 60		CIS 17	
E_g (eV)		0.988		1.007		1.013		1.004	
		Position $h\nu$ (eV)	E_d (meV)	Position $h\nu$ (eV)	E_d (meV)	Position $h\nu$ (eV)	E_d (meV)	Position $h\nu$ (eV)	E_d (meV)
Défauts détectés	E_1	0.675	313	-	-	0.675	338	-	-
	E_2	0.700	288	-	-	0.698	315	-	-
	E_3	0.750	238	0.750	257	0.753	260	0.750	254
	E_4	0.781	207	0.778	229	0.785	228	0.778	226
	E_5	0.815	173	0.815	192	0.820	193	0.810	194
	E_6	0.860	128	0.851	156	0.859	154	0.850	154
	E_7	0.890	98	0.889	118	0.900	113	0.888	116

Le tableau V.5 donne les énergies d'activation de ces défauts ainsi que leurs activités électriques aussi bien qu'une comparaison entre les résultats obtenus et ceux publiés dans la littérature. On constate le bon accord qui existe entre les résultats obtenus avec ceux publiés.

Tableau V.5 : Energies d'activation (E_d) des différents défauts observés et leurs activités électriques. (D : donneur et A : accepteur)

Défauts	CIS m3.3	CIS 1	CIS 60	CIS 17	Publiés		Références		Activité	
E_1	313	-	338	-	335	-	21		D	-
					320	-	9		A	-
E_2	288	-	315	-	258	-	9		A	-
					320	-	9		A	-
E_3	238	257	260	254	232	258	9	9	D	A
					258	258	9	9	A	A
E_4	207	229	228	226	220	229	13	20	D	D
					226	226	20	20	D	D
E_5	173	192	193	194	180	190	13	9	D	D,A
					191	191	20	20	A	A
E_6	128	156	154	154	130	154	13	13	A	A
					154	154	13	13	A	A
E_7	98	118	113	116	100	120	13	20	A	D,A
					116	116	20	20	A	A

V. 3. 2. Résultats de la spectroscopie de photoconductivité

Le système de mesure utilisé a été décrit dans le troisième chapitre. Il ne diffère pas beaucoup de celui de la spectroscopie de photoacoustique. Dans cette technique on a besoin de déposer sur les échantillons des contacts ohmiques afin de mesurer le photocourant. On a choisit la même fréquence de modulation que celle qui a été utilisée dans les mesures PA, c-à-d $f_0 = 112$ Hz. La préparation des échantillons a été similaire à celle utilisée dans le cas des mesures PA. Les contacts ont été déposés en utilisant la technique d'électrodéposition. Les mesures ont été effectuées à l'université de Salford en Grande Bretagne par Prof. Zegadi. Les mesures ont été

normalisées par rapport à ceux du carbone noir pour éliminer les effets du système. On a effectué des mesures photoconductives sur deux échantillons :

- Le premier : CIS n (de type n)
- Le deuxième : CIS 17 (de type p).

V. 3. 2. 1. Spectres de photoconductivité

La figure (V.11.a) illustre les dépendances spectrales du signal normalisé de photoconductivité obtenues à partir des échantillons CIS n et CIS 17. A première vue, il existe beaucoup de ressemblances entre ces spectres et ceux obtenus en utilisant la SPA. De même, ces spectres contiennent trois régions distinctes :

- La première région (1) où $h\nu < 0.98$ eV pour le cas de l'échantillon CIS n et $h\nu < 0.9$ pour le cas de l'échantillon CIS 17. Le spectre PC de l'échantillon CIS n contient une bosse, qui est une indication de la présence de défauts, alors que dans le spectre de l'échantillon CIS 17 on observe la présence de plusieurs pics ayant la même allure que celle observée en utilisant la technique SPA.
- La deuxième région (2) où $0.98 \text{ eV} \leq h\nu \leq 1.02$ correspond au bord fondamental. Cette région indique la nature de la transition fondamentale bande à bande. On remarque la présence de deux épaulements dans le cas de l'échantillon de type p (CIS 17) et d'un seul dans le cas de l'échantillon de type n (CIS n). Ceux-ci indiquent la présence de défauts superficiels (ils peuvent être donneurs ou accepteurs). En général, ces défauts contrôlent la conductivité électrique des échantillons [38]. Le maximum du signal dans la région du bord fondamental est aux alentours de 1 eV, c'est-à-dire qu'elle est proche à la limite de la bande interdite qui est $E_g = 1.02$ eV selon la littérature [19].
- La troisième région (3) où $h\nu \geq 1$ eV correspond à la zone de saturation qui est dominées par de larges pics. Dans cette zone l'absorption atteint sa valeur maximale $\alpha \geq 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Ces pics sont affectés à des transitions optiques inter-bandes [38,39]. Le signal PC émane d'une région très fine proche à la surface des échantillons.

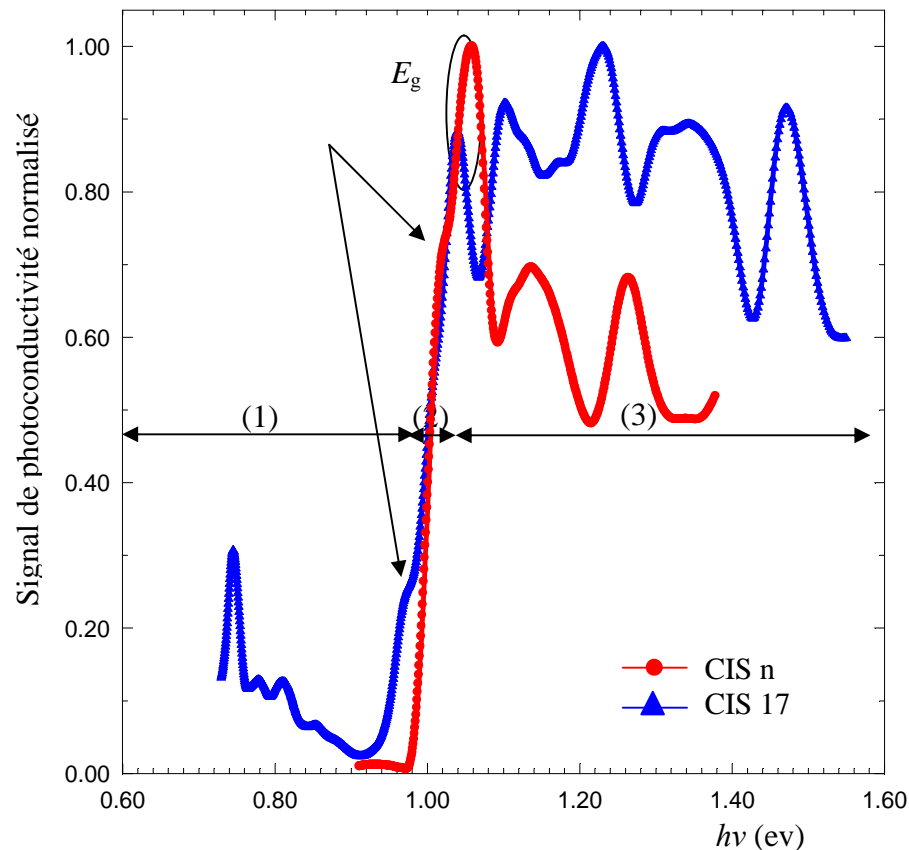


Figure (V.11.a) : Les réponses spectrales de photoconductivité mesurées des échantillons CIS n (type n) et CIS 17 (type p).

V. 3. 2. 2. Spectre du coefficient d'absorption

Afin de déterminer la dépendance spectrale du coefficient d'absorption α à partir des réponses photoconductives mesurées des échantillons, nous avons développé un programme pour résoudre l'équation non linéaire (III.26) discutée dans le chapitre III. La figure (V.11.b) ci-dessous montre la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon dans la gamme de 0.90 à 1.02 eV pour l'échantillon CIS n et dans la gamme de 0.70 à 1.02 pour l'échantillon CIS 17.

Deux régions se distinguent dans ces spectres. La première, où $h\nu < 0.98$ eV pour CIS n et $h\nu < 0.9$ eV pour CIS 17, représente la région de transparence. Elle se distingue par un large épaulement qui contient plusieurs changements de pente et des pics, qui sont une indication de présences de défauts. La seconde région ($h\nu \geq 0.98$ eV pour le CIS n) nous remarquons une augmentation rapide du spectre qui indique la nature directe du bord fondamental d'absorption, qui est de même pour CIS 17 ($h\nu \geq 0.9$ eV) avec un épaulement (que l'on indique par la flèche

dans la figure) détecté près de la limite du bord de l'absorption qui est une caractéristique reproductible des échantillons de type p.

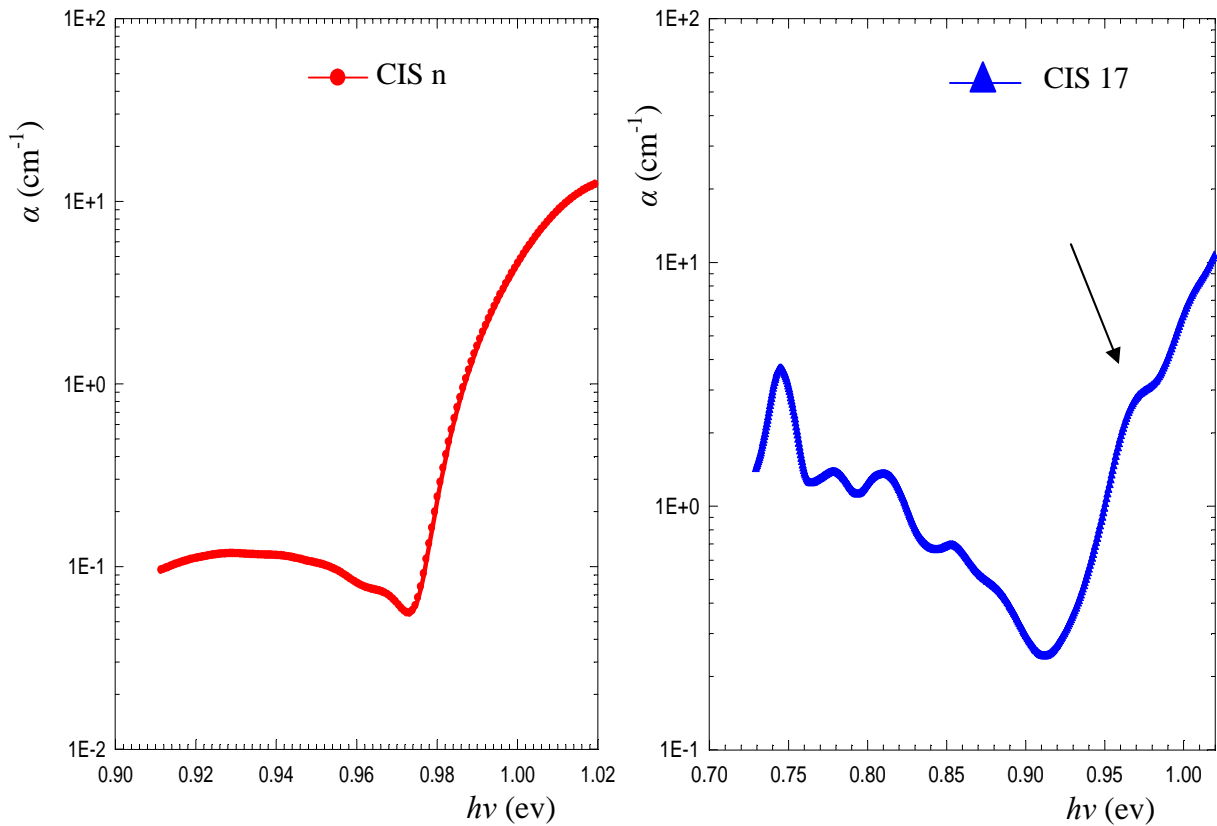


Figure (V.11.b) : Les variations du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$) déterminées à partir des spectres PC mesurés des échantillons CIS n et CIS 17.

On remarque que dans la région $h\nu \geq 0.92$ eV, la courbe de l'échantillon CIS 17 suit la tendance exponentielle en fonction de l'énergie du photon selon l'équation (V.1). La figure (V.11.c) montre clairement cette région du spectre de l'échantillon CIS 17. L'application de cette loi permet d'avoir deux niveaux d'énergies, le premier dans la région où $0.92 \leq h\nu \leq 0.96$ et le second dans la région où $h\nu \geq 0.99$. L'épaule observé dans l'échantillon CIS 17 indique la présence d'un autre défaut superficiel (indiqué par la flèche dans la figure (V.11.c)). Les énergies d'activation de ces défauts ainsi que leurs activités électriques sont données dans le tableau V.6. Le défaut accepteur à 40 meV est probablement dû à V_{Cu} selon l'étude de la référence [16].

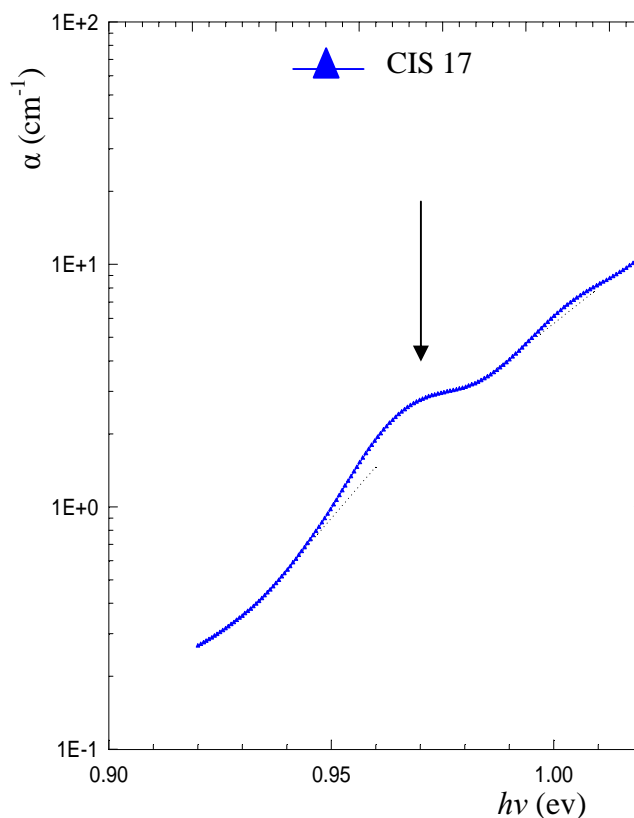


Figure (V.11.c) : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$) de CIS 17 dans la région $h\nu \geq 0.92$ eV.

Tableau V.6 : Energie d'activation des niveaux observés sur le spectre d'absorption de l'échantillon CIS 17 ainsi que leurs activités électroniques.

Echantillons	Résultats obtenus (meV)	Résultats publiés (meV)	Référence	Activité électrique
CIS 17	99	100	9	A
	98	100	9	A
	40	40	17	A

Il est à noter, cependant, que les deux défauts obtenus par lissage exponentiel d'énergies d'activation de 98 et 99 meV ne peuvent être différents et au fait ce n'est qu'un seul défaut.

V. 3. 2. 3. Détermination de la hauteur de gap :

La figure (V.11.d) montre les dépendances spectrales de $(ahv)^2$. L'analyse des données expérimentales montre que pour ces échantillons, la portion linéaire du spectre est due à une transition permise directe entre les bandes paraboliques selon la relation (V.4) [5]. La hauteur de gap, E_g , est déterminée en extrapolant cette portion linéaire à zéro, c-à-d $(ahv)^2 = 0$. La valeur de E_g est égale à 1.001 eV pour l'échantillon CIS n et égale à 1.003 eV pour l'échantillon CIS 17. Ces valeurs sont en accord avec celle acceptée dans la littérature [38] et avec celles obtenues des mesures PA.

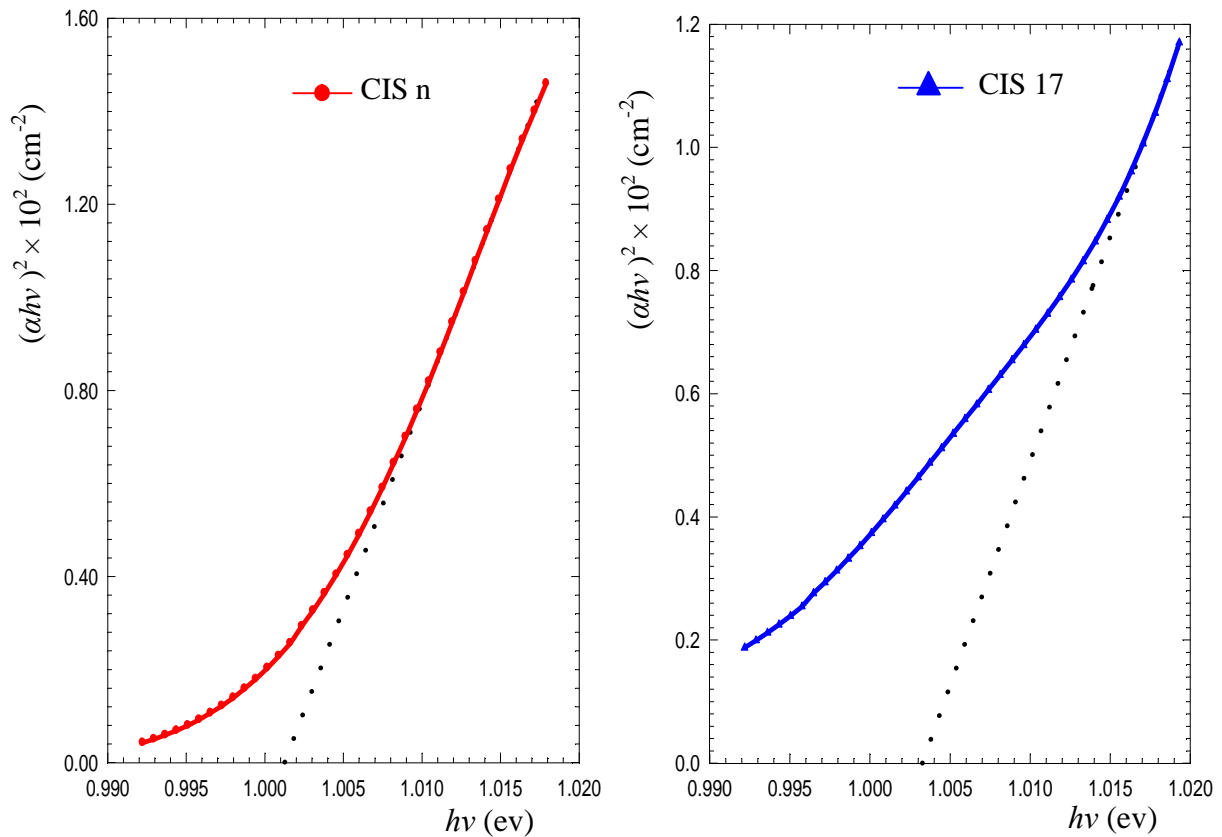


Figure (V.11.d) : Détermination de E_g .

V. 3. 2. 4. Détermination des résidus de l'absorption

A $hv \leq E_g$ un résidu d'absorption est observé et qui est dû aux transitions assistés de phonons. La dépendance spectrale de $\alpha^{1/2}$ pour $hv \leq E_g$ est illustrée dans la figure (V.11.e) pour CIS n et CIS 17. Deux segments de droites ont été observés sur les spectres. En extrapolant ces portions à zéro, c-à-d $\alpha^{1/2} = 0$, on obtient des intervalles d'énergies de $I_1 = 13 \pm 1$ meV pour CIS n et $I_2 = 24 \pm 2$ meV pour CIS 17.

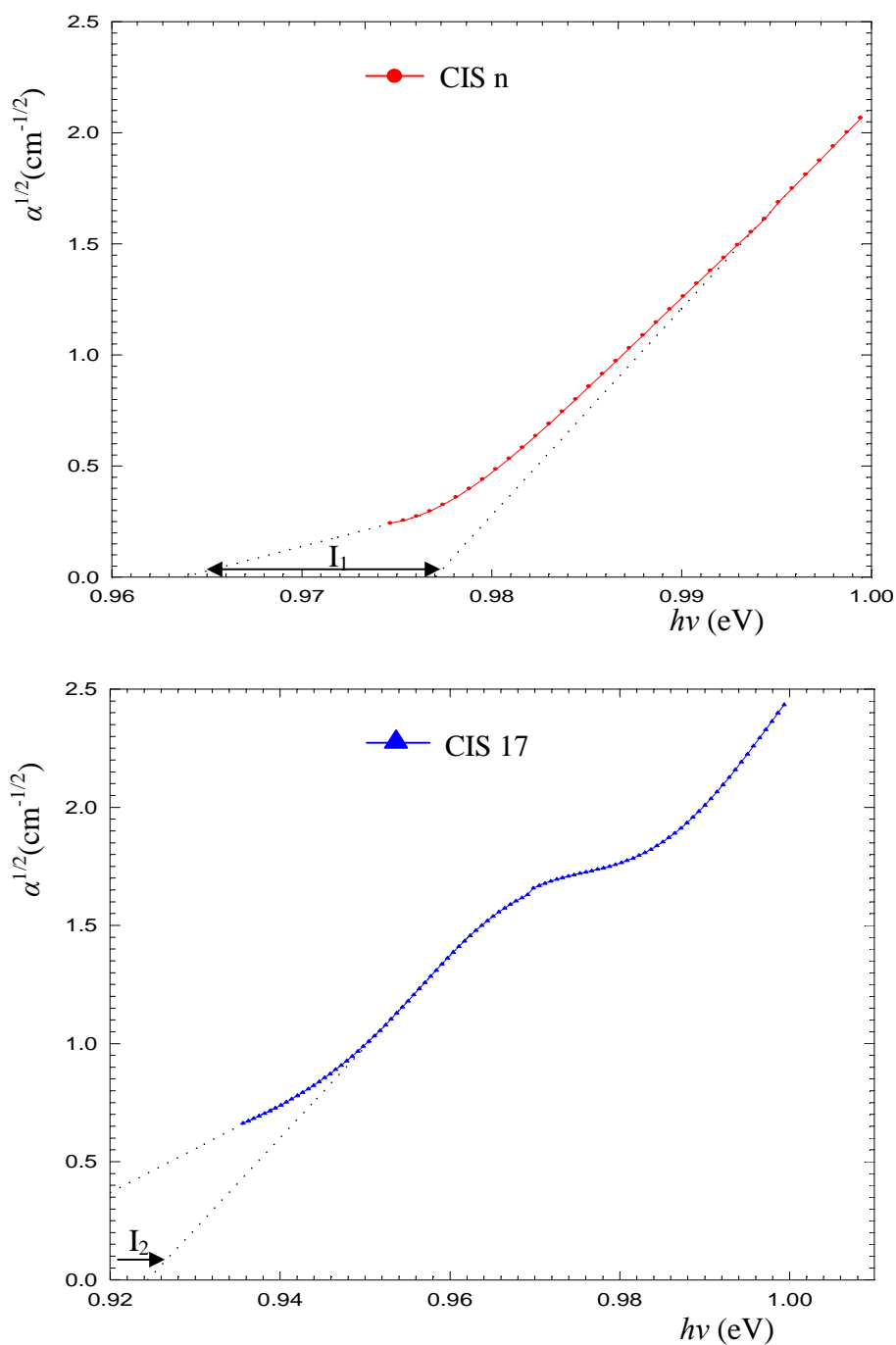


Figure (V.11.e) : Détermination de l'énergie du phonon à partir du graphe $\alpha^{1/2}$ pour les échantillons CIS n et CIS 17.

V. 3. 2. 5. Analyse de la région de transparence

La figure (V.11.f) illustre les pics observés dans les queues des spectres d'absorption des échantillons CIS n et CIS 17. Nous remarquons qu'il existe quatre pics, N_1 à N_4 dans la queue du spectre de l'échantillon CIS n et qu'il existe cinq pics, E_3 à E_7 dans la queue du spectre de l'échantillon CIS 17. Les énergies d'activation N_i et E_i des différents pics sont extraites de la

même manière que dans la technique SPA. Chaque pic correspond à un défaut qui peut être soit un donneur, soit un accepteur. Ces défauts se manifestent sous forme de niveaux d'énergies E_d qui sont déterminés en utilisant la relation (V.6).

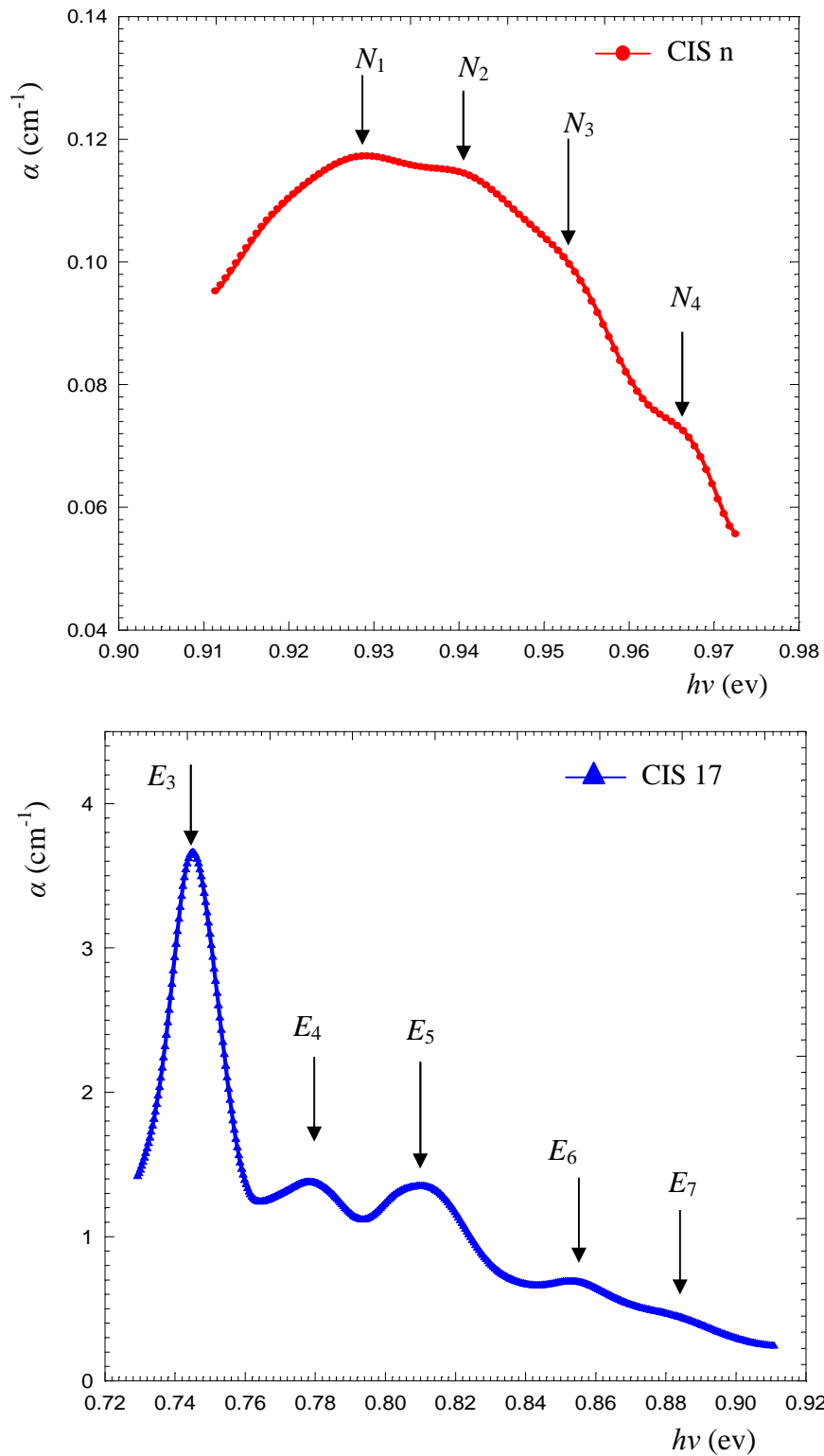


Figure (V.11.f) : Distribution spectrale du coefficient d'absorption (α) dans la queue du spectre d'absorption des échantillons CIS n et CIS 17.

En comparaison par rapport aux résultats obtenus en utilisant la SPA, on note que la forme des pics de l'échantillon CIS n diffère des autres. Le tableau V.7 résume les résultats sur les défauts détectés dans les queues des spectres d'absorption des échantillons CIS n et CIS 17 ainsi que leurs énergies de la bande interdite. Le tableau V.8 donne les énergies d'activation de ces défauts ainsi que leurs activités électriques. Ce tableau comprend aussi une comparaison des résultats obtenus par rapport à ceux publiés dans la littérature.

Tableau V.7 : Positions énergétiques et énergies d'activations des différents défauts observés dans les échantillons CIS.

Echantillons	CIS n			CIS 17		
E_g (eV)	1.001			1.003		
N_i, E_d et E_i, E_d (meV)	N_1	0.928	73	E_3	0.744	249
	N_2	0.939	62	E_4	0.780	223
	N_3	0.953	48	E_5	0.810	193
	N_4	0.966	35	E_6	0.856	147
		-	-	E_7	0.884	119

Tableau V.8 : Energies d'activation des différents défauts observés et leurs activités électriques.
(D : donneur et A : accepteur)

Résultats Trouvés	CIS n	CIS17	Résultats publiés		Références		Activité électrique	
			E_d (meV)					
E_d (meV)	73	249	70	250	17	22	D	A
	62	223	60	226	20	20	D	D
	48	193	49	191	9	14	D,A	A
	35	147	35	150	13,14	14	D,A	A
	-	119	-	120	-	20	-	D,A

Le niveau donneur 73 ± 3 meV détecté dans CIS n est peut être dû à la population substantielle du défaut V_{Se} comme il à été indiqué dans les références [3,13].

V. 3. 3. Spectroscopie transitoire des niveaux profonds

Les analyses DLTS et MCTS que nous possédions sont faites sur des échantillons de conductivité électrique de type p. Les échantillons de CuInSe_2 ont été préparés (polissage et traitement chimique) de la même manière qu'auparavant dans les analyses SPA et PC.

V. 3. 3. 1. Procédure de fabrication de la jonction

Des contacts Schottky d'aluminium ont été déposés sur CuInSe_2 de type p. La déposition s'est faite dans un système d'évaporation pompé à moins que 10^{-5} Torr. Des cercles ayant un diamètre de 1 mm d'aluminium ont été faits assez minces, afin de produire des contacts de rectification semi-transparents. Un revêtement épais en or (Gd) a été produit sur la face arrière de l'échantillon pour le deuxième contact qui doit être ohmique, voir la figure (V.12). Les échantillons ont été ensuite collés à une feuille de céramique en utilisant une époxy chargée d'argent conducteur et laissés sécher à la température ambiante. Ceci a permis d'obtenir une bonne conduction thermique entre l'échantillon et la plateforme du cryostat qui est fabriqué en cuivre, tout en assurant que l'échantillon soit électriquement isolé. La figure (V.13) montre un cryostat contenant une jonction Schottky.

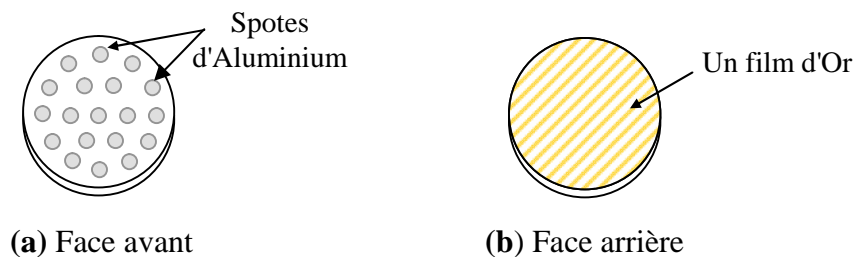


Figure (V.12) : Jonction Schottky d'Al-(p-CuInSe₂). (a) : Face avant et (b) : Face arrière

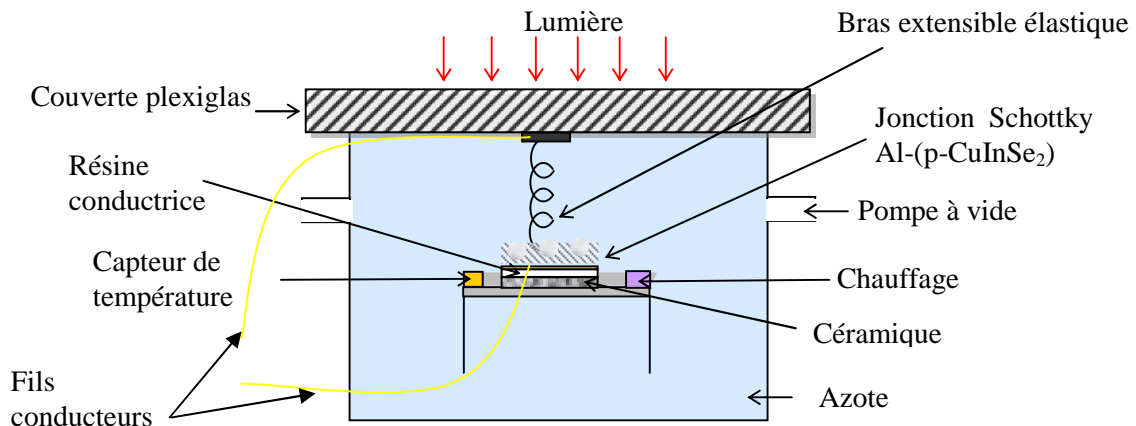


Figure (V.13) : Plate forme Cryostat contenant une jonction Schottky.

V. 3. 3. 2. Mesures électriques

Les points de contacts de Schottky comme ils ont été préparés ont montré de bonnes propriétés de rectification et des courants de fuite très faibles : à la température ambiante (300 K), dans l'obscurité et à une tension de biais inverse de -3V le courant de fuite était typiquement moins que $25\mu\text{A}$. Par conséquent, on a trouvé qu'il n'existe aucune nécessité de procéder à un recuit des échantillons afin d'améliorer les caractéristiques I-V, comme il est employé d'habitude par d'autres groupes de recherches [21]. L'exclusion de tout traitement de recuit est considérée avantageuse parce qu'elle diminue la possibilité de diffusion des métaux de contacts dans les échantillons ou de la fuite de n'importe quelle espèce volatile d'éléments constitutifs de CuInSe_2 . Cette considération à été prise tout au long jusqu'à l'étape de dépôts des contacts électriques où aucun soudage et aucun lien n'ont été utilisés.

Les contacts aux points semi transparents de Schottky ont été faits à l'aide d'un fil d'alliage d'or contenant 0.9% de gallium ayant un diamètre de 0.25 mm en forme de boucle au lieu d'une longueur. Un bras extensible de bronze-phosphore a été utilisé pour retenir cette boucle en position, voir la figure (V.13). De tel arrangement empêche les points semi transparent d'être rayés durant le cycle thermique de l'expérience. Il est aussi assuré que les points sont un peu obscurcis de la source d'illumination quand celle-ci est applicable. La sonde conventionnelle est utilisée au contact d'époxy d'argent peignait sur l'arrière ohmique de l'échantillon et la plaque céramique.

Des niveaux profonds électriquement actifs ont été caractérisés par deux techniques complémentaires. La spectroscopie transitoire des niveaux profonds (DLTS) a permis la détection de tous les pièges de trous à porteur majoritaire dans le matériau de type p. Par contre, la spectroscopie transitoire de porteurs minoritaires (MCTS) a permis la détection des pièges à porteur minoritaire. De telles techniques de caractérisation sont standards dans la communauté des semiconducteurs [48].

Les mesures DLTS ont été élaborées en utilisant une amplitude d'impulsion de 1.5 V, de durée de 10 ms et de tension de biais inverse de -3 V. La figure (V.14.a) montre les courbes spectroscopiques obtenues pour différents taux de fenêtre. Trois pièges peuvent être observés. Le graphe d'Arrhenius tiré de ces données est montré dans la figure (V.14.b). Comme il peut être observé dans cette figure, la courbe du défaut ayant l'activation de 195 meV, qui est déterminé à partir de l'ensemble des températures basses des pics, se compose de plus de points que les deux autres niveaux. Ceci est dû à la magnitude du pic observé aux températures basses qui se réduit d'une manière modérée par rapport au changement lent du taux de fenêtre, ce qui n'est pas le cas

des deux autres. Le tableau V.9 contient le niveau d'énergie de chaque piège, la position de son pic par rapport à la température (à un taux de fenêtre standard de 100 s^{-1}) et sa concentration. La concentration est calculée en utilisant la concentration du dopant superficiel de valeur de $2.02 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, qui est obtenue des mesures CV à la fréquence de 1 MHz.

La mesure de MCTS a été réalisée en utilisant une tension de biais inverse de -1 V et une impulsion d'illumination de remplissage de piège de 100 ms. Une diode électroluminescente (LED) émettant dans l'infra rouge (IR) au dessus la hauteur de gap de CuInSe_2 de haute puissance est utilisée comme une source d'illumination. La figure (V.15.a) illustre les spectres spectroscopiques obtenus pour différents taux de fenêtres.

Un seul piège a été observé. Le graphe d'Arrhenius tiré de ces données est montré dans la figure (V.15.b). Le tableau V.9 contient le niveau du piège de 271 meV et sa concentration.

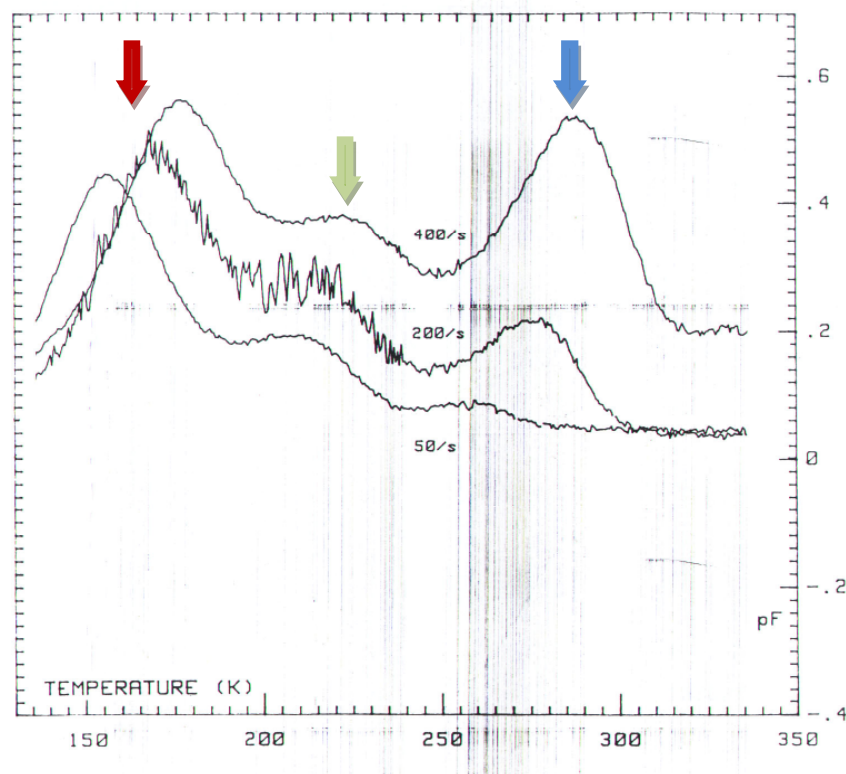


Figure (V.14.a) : Les spectres DLTS des pièges majoritaires dans Al-(p-CuInSe₂).

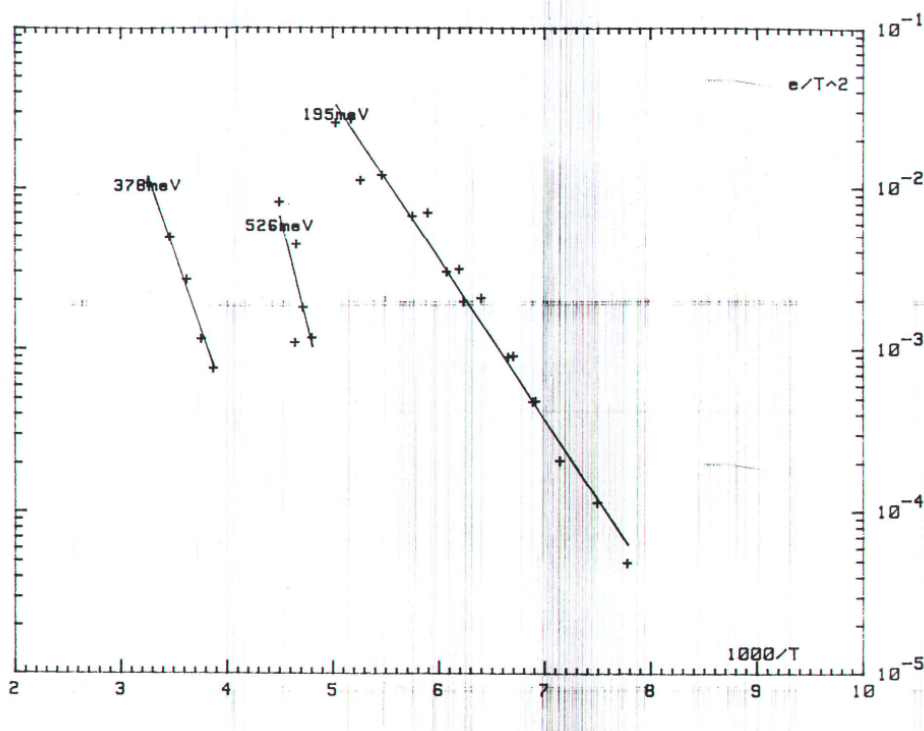


Figure (V.14.b) : Les graphes d'Arrhenius.

Tableau V.9 : Les niveaux observés dans Al-(p-CIS).

Niveau du piège (meV)	T_{pic} à $100 s^{-1}$ (K)	Concentration du piège (cm^{-3})
Piège à porteur majoritaire à 195	166.5	1.13×10^{14}
Piège à porteur majoritaire à 526	213.4	5.35×10^{13}
Piège à porteur majoritaire à 378	267.4	2.86×10^{13}
Piège à porteur minoritaire à 271	182.3	9.39×10^{13}

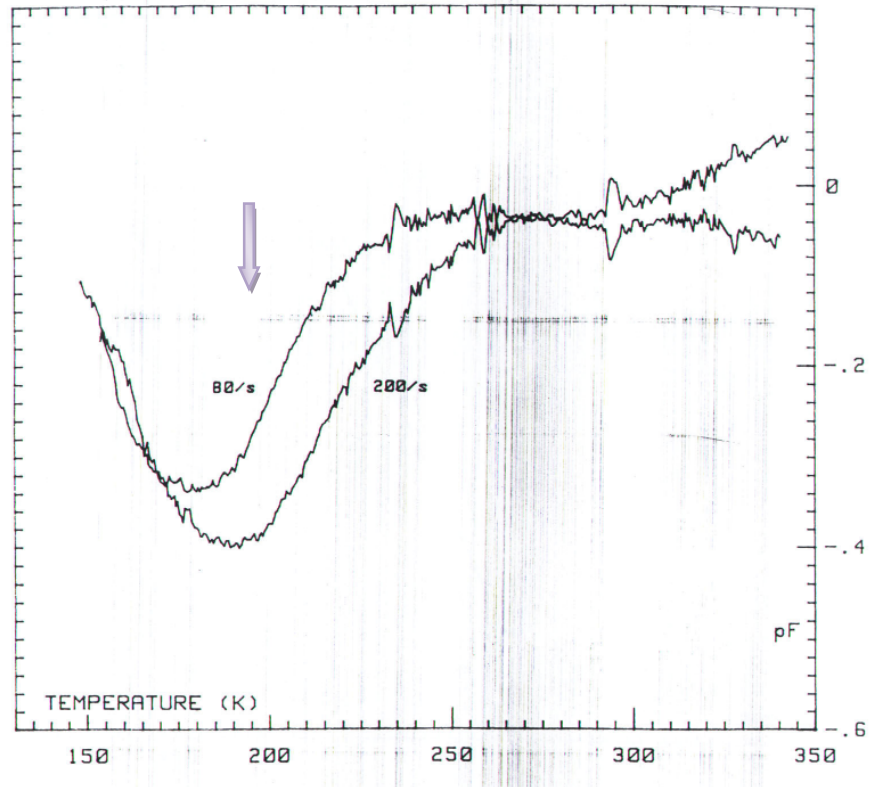


Figure (V.15.a) : Les spectres MCTS des pièges minoritaires dans Al-(p-CuInSe₂).

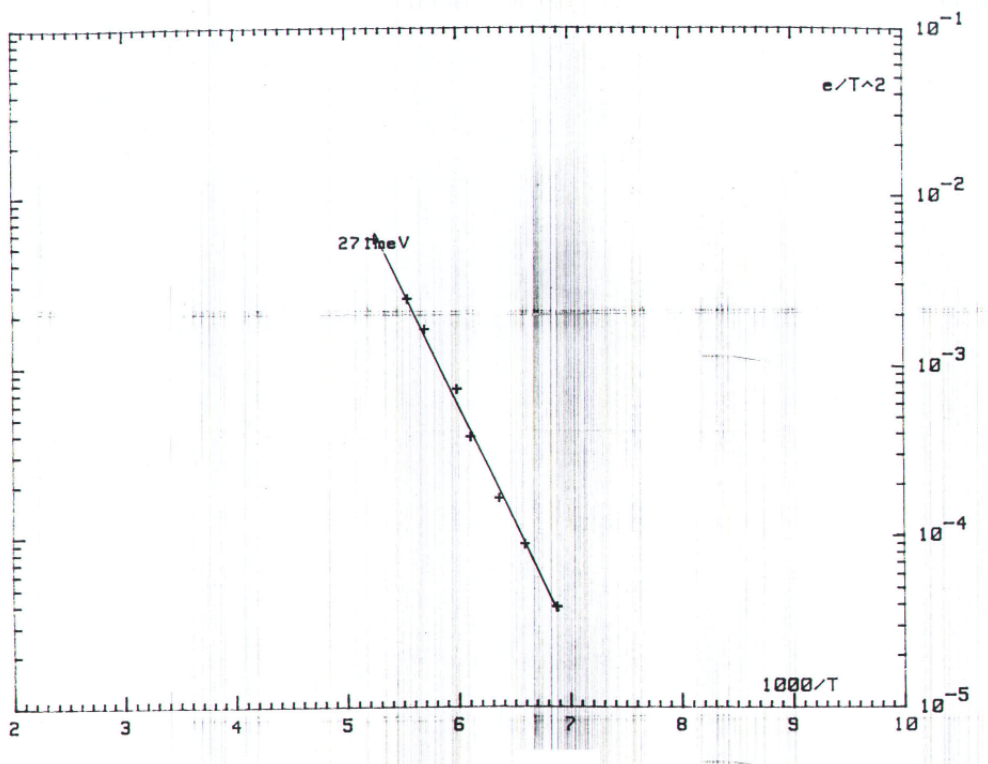


Figure (V.15.b) : Le graphe d'Arrhenius extrait des spectres MCTS.

V. 3. 3. 3. Comparaison des données avec la littérature

Pour avoir un degré de certitude d'un accord entre les niveaux des pièges ainsi détectés par rapport à ceux rapportés dans la littérature, il est nécessaire de comparer les énergies d'activation aussi bien que les valeurs extrapolées de la section efficace de capture. Ce dernier paramètre a été rarement publié par les chercheurs travaillant sur le CuInSe_2 . Cependant, la comparaison peut être entamée si l'on regarde la position du pic par rapport à la température à un taux de fenêtre d'émission standard. Le taux d'émission standard utilisé pour le but comparatif est celui de 100 s^{-1} . Au fait, là encore, la plupart des nouveaux travaux récemment publiés n'inclue pas de graphe d'un certain taux de fenêtre bien spécifié ou de graphe d'Arrhenius, et par conséquent, il n'est pas possible de calculer la position du pic en fonction de la température pour un taux d'émission standard dans tous les cas. En plus, la largeur des graphes spectroscopiques, typiquement des mesures DLTS sur CuInSe_2 , introduit des erreurs dans la localisation des positions des pics en fonction de la température. Le tableau V.10 contient des niveaux publiés dans la littérature qui s'étalent à l'intérieur du rang des niveaux reportés dans cette étude.

Tableau V.10 : Les niveaux rapportés dans la littérature qui se retrouvent dans la gamme des niveaux observés.

Niveau du piège [meV]	T_{pic} à 100 s^{-1} [K]	Concentration du piège [cm^{-3}]	Concentration du dupant [m^{-3}]	Référence
Piège trou à 234	157.5	1.2×10^{14}	Non-spécifié	49
Piège trou à 200	Non-disponible	$(2 \text{ à } 4) \times 10^{12}$	3×10^{14} à 7×10^{15}	51
Piège trou à 186	Non-disponible	Non-disponible	4.9×10^{14}	21
Piège trou à 166	182.7	3.5×10^{13}	Non-spécifié	52
Piège trou à 540	Non-disponible	4×10^{12}	3×10^{14} à 7×10^{15}	51
Piège trou à 530	289.3	Non-spécifié	Non-spécifié	50
Piège trou à 520	280.2	2.7×10^{14}	2×10^{15}	21
Piège trou à 498	281.9	9.6×10^{-2} du [dopant]	Non-spécifié	48
Piège trou à 493	281.1	Non-spécifié	Non-spécifié	49
Piège trou à 423	263.8	4.8×10^{-2} du [dopant]	Non-spécifié	52
Piège trou à 320	Non-spécifié	$(5 \text{ à } 10) \times 10^{12}$	3×10^{14} à 7×10^{15}	52
Piège électron à 289	184.3	Non-spécifié	Non-spécifié	50

Le tableau V.11 résume les défauts détectés dans les échantillons massifs de CuInSe_2 ainsi que leurs possibles activités électriques.

Tableau V.11 : Les défauts détectés dans le CIS et leurs activités électroniques.

Niveau d'énergies en (meV)	Activité électronique	Niveau d'énergies en (meV)	Activité électronique
35 (CIS n)	D, A	223 (CIS 17, p)	D
48 (CIS n)	D, A	226 (CIS 17, p)	D
62 (CIS n)	D	228 (CIS 60, p)	D
73 (CIS n)	D	229 (CIS 1, n)	D
98 (CISm3.3, n)	A	238 (CIS m3.3, n)	D
113 (CIS 60, p)	A	249 (CIS 17, p)	A
116 (CIS 17, p)	A	254 (CIS 17, p)	A
118 (CIS 1, n)	D, A	271 (CIS 17, p)	A
119 (CIS 17, p)	D, A	288 (CIS m3.3, n)	A
128 (CIS m3.3, n)	A	313 (CIS m3.3, n)	D
147 (CIS 17, p)	A	315 (CIS 60, p)	A
156 (CIS 1, n)	A	338(CIS 60, p)	A
173 (CIS m3.3, n)	D	378 (CIS 17, p)	A
193 (CIS 17, 60, p)	A	526 (CIS 17, p)	A
207 (CIS m3.3, n)	D		

V. 4. Conclusion

L'étude que l'on vient d'effectuer sur le monocristal de CuInSe_2 nous amène à conclure que de nombreux défauts électriquement actifs sont présents dans ce matériau. La plupart de ces défauts sont profonds. La comparaison de nos résultats à ceux rapportés dans la littérature nous a permis d'identifier leurs activités électriques.

Conclusion générale

Reproduire un dispositif à base de semiconducteur CuInSe_2 ayant certaines propriétés physiques désirées est un rêve d'un grand intérêt dans le domaine photovoltaïque. L'étude des défauts profonds dans ce semiconducteur est un sujet de recherche très important. Il existe un manque de compréhension sur la formation de sa structure de défauts intrinsèques malgré le nombre de techniques utilisées dans sa caractérisation.

Dans ce travail quatre techniques de pointe ont été utilisées dans l'étude des défauts intrinsèques omniprésents dans le composé ternaire CuInSe_2 . Ces techniques sont : la spectroscopie de photoacoustique (SPA), la spectroscopie de photoconductivité (SPC), la spectroscopie transitoire des défauts profonds (DLTS) et la spectroscopie transitoire des porteurs minoritaires (MCTS).

Des études théoriques sur la spectroscopie de photoacoustique (PA) et la spectroscopie de photoconductivité (PC) ont été faites dans le but d'extraire la dépendance spectrale du coefficient d'absorption. Les informations utiles que l'on peut extraire à partir des spectres de mesure des techniques DLTS et MCTS ont fait aussi objet de recherche.

Les défauts intrinsèques observés en utilisant la SPA et la SPC dans les spectres d'absorption aux faibles énergies du photon ont été comparés entre eux et ils ont été trouvés en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature. Les défauts intrinsèques détectés par les techniques DLTS et MCTS sont des niveaux profonds. Leurs énergies d'activation se comparent à celles publiées. La synthèse des résultats obtenus montre qu'il existe plusieurs défauts qui sont nouvellement détectés.

En perspective, nous souhaitons

- combiner les deux techniques SPA et PC à la fois, de telle manière à réaliser une cellule PA permettant la mesure du signal PC ;
- généraliser la théorie des défauts cristallins aux couches minces en tenant compte des conditions de préparation et de post-traitement de recuit.

Références

- [1] A. Zegadi, A. Bouloufa, N. Mazouz, B. Barka, E. Ahmed, A. E. Hill, R. D. Pilkington and R. D. Tomlinson, « Photoacoustic spectroscopy of CuInSe_2 and $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$ thin films », PV in Europe, From PV Technology to Energy Solutions, Rome, Italy, pp 83-86, 2002.
- [2] V. Mertens, « Capacitance spectroscopy on indium diselenide based solar cells », thèse de PhD, Université de Paderborn, Allemagne, 2005.
- [3] A. Zegadi, M. V. Yakushev, E. Ahmed, R. D. Pilkington, A. E. Hill and R. D. Tomlinson, « A photoacoustic study on the effect of Se content on defect levels in CuInSe_2 single crystals », Solar energy materials and solar cells, Vol 41/42, pp 295-305, 1996.
- [4] S. H. Wei and S. B. Zhang, « Defect properties of the CuInSe_2 CuGaSe_2 », Phys. Chemistry of solids, Vol 66, pp 1994-1999, 2005.
- [5] A. Zegadi, « Photoacoustic study of CuInSe_2 single crystal », Thèse de PhD, Université de Salford, Grande Bretagne, 1993.
- [6] R. D. Tomlinson, « Fabrication of CuInSe_2 single crystals using melt-growth techniques », Solar cells, Vol 16, pp 17-26, 1986.
- [7] A. Rockett and R. W. Brimire, « CuInSe_2 for photovoltaic application », J. Appl. Phys, Vol 70, pp 81-96, 1991.
- [8] L. L. Kazmerski, M. Hallerdt, P. J. Ireland, R. A. Mickelsen and W. Schen, « Optical properties and grain boundary effects in CuInSe_2 », J. Vac, Sci. Technol, Vol 1, pp 395-398, 1983.
- [9] H. Belmili, « Etude photoacoustique et photoconductive du composé CuInSe_2 », Mémoire de Magister, Université de Ferhat Abbas, Sétif, 2004.
- [10] A. Vappaille and R. Castagné, « Dispositifs et circuit intégrés semi-conducteur », Bordas, Paris, France, 1990.
- [11] M. Gassoumi, « Etude des défauts électriquement actifs dans les composants hyperfréquences de puissance dans les filières SiC et GaN », Thèse de PhD, Université de Monastir, Tunisie, 2006.
- [12] A. Rockett, F. A. Fotouh, D. Albin, M. Bode, J. Ermer, R. Klenk, T. Lommasson, T. W. F. Russell, R. D. Tomlinson, J. Tull, L. Sholt, T. Walter and T.M. Peterson, « Structure and chemistry of CuInSe_2 for solar cell technology: current understanding and recommendations », Thin solid films, Vol 237, pp 1-11, 1994.
- [13] C. Rinson and S. M. Wassim, « Defects chemistry of $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ chalcopyrite semiconducting compounds », Invited paper, Materials Research Society, pp 443-452, 1987.

-
- [14] S. B. Zhang, S. H. Wei, A. Zenger and H. K. yoshida, « Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor », Phys. Review, Vol 57, pp 9642-9656, 1998.
- [15] H. Neumann, « Influence of intrinsic defects on the electronical properties of A^IB^{III}C^{VI} compounds », Crystal Res and technol, Vol 18, pp 483-490, 1983.
- [16] H. Neumann and R. Tomlinson, «Relation Between electrical properties and composition in CuInSe₂ single crystals», Solar cells, Vol 28, pp 301-313, 1990.
- [17] G. Massé, « Concerning lattice defects levels en CuInSe₂ and the I-III-VI₂ compounds », J. Appl. Phys, Vol 68, pp 2206-2210, 1990.
- [18] F. A. Fotouh, D. J. Dunavy and T. J. coutts, « Intrinsic defect stats in CuInSe₂ single crystals », Solar cells, Vol 27, pp 237-246, 1989.
- [19] C. Rincon and C. Bellabara, « Optical properties of copper indium diselenuide near the fundamental absorption edge », Phys. Review, Vol 33, pp 7160-7163, 1986.
- [20] A. Zegadi, M. A. Slifkin, M. Djamin, R. D. Tomlinson and H. Neuman, « Photoacoustic spectroscopy of defect states in CuInSe₂ single crystals », Vol 83, pp 587-591, 1992.
- [21] A. L. LI and I. Shih, « Majority and minority carrier traps in monocrystalline CuInSe₂ », J. Elect. materials, Vol 22, pp195-199, 1993.
- [22] A. Fouad, A. Elfotouh, L. L. Kazmerski, H. R. Moutinho, J. M. Wissel, R. G. Dhere, A. J. Nelson and A. M. Bakry, « Determination and observation of electronic defect levels in CuInSe₂ crydtals and thin films », J. Vac Sci. Technol, Vol 9, pp 554-558, 1991.
- [23] I. Shih and A. L. Li, « Deep level transient spectroscopy on CuInSe₂ junctions », 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference. Las Vegas, Nevada, USA, Vol 2, pp 1100-1104, 1991.
- [24] V. Nadzdy, M. Yakushey, E. H. Djebbar, A. E. Hill and R. D. Tomlinson, « Switching of CuInSe₂ due to electronic field-induced Cu ion migration », J. Appl. Phys, Vol 84, pp 4322-4326, 1998.
- [25] A. Rosencwaig and A. Gersho, « Theory of photoacoustic effect with solids », J. Appl. Phys, Vol 47, pp 64-69, 1976.
- [26] A. C. Tam, « Application of photoacoustic sensing techniques », Rev. Mod. Phys, Vol 58, pp 381-431, 1986.
- [27] K. T. Reddy, M. A. Slifkin and A. M. Weiss, « Characterization of inorganic materials with photoacoustic spectroscopy », Optical material, Vol 16, pp 87-91, 2001.
- [28] J. G. Parker, « Optical absorption in glass: Investigation using an acoustic technique », Appl. Opt, Vol 12, pp 2974-2977, 1973.
-

- [29] J. Fesquet, B. Grirault and M. D. M. Razafindrandsimanry, « Determination of absorption coefficients of thin semiconductor samples using photoacoustic spectroscopy », *Appl. Opt.*, Vol 23, pp 2784-2787, 1984.
- [30] L. C. Miranda, « Theory of the photoacoustic effect in semiconductors: influence of carrier diffusion and recombination », *Appl. Opt.*, Vol 21, pp 2923-2928, 1982.
- [31] I. N. Bandeira, H. Closs and C. Ghizoni, « Study of the photoacoustic effect in semiconductors. Effects of an applied DC-electrical field », *J. PA*, Vol 1, pp 275-290, 1982.
- [32] V. A. Sablikov and V. B. Sandomirskii, « The photoacoustic effect in semiconductors », *Phys. Stat. Sol.*, Vol 120, pp 471-480, 1983.
- [33] A. Zegadi, H. Neumann, M. A. Slifkin and R. D. Tomlinson, « Near-edge optical properties of CuInSe₂ studied by photoacoustic spectroscopy », *Ryst. Res. Technol.*, Vol 28, pp 83-88, 1993.
- [34] J. I. Pankov, « Optical process in semiconductors », Dover publications: New York, USA, Vol 11, pp 93, 1971.
- [35] R. H. Bube, « photoelectronic properties of semiconductors », Cambridge, Univ. Press, 1992.
- [36] S. M. Sze, « Semiconductors for devices physics and technology », Wiley, New York, USA, 1985.
- [37] C. Rincon and Gonzalez, « Residual optical absorption below the band gap in CuInSe₂ », *Phys. Stat. Sol.*, Vol 11, pp K21-K24, 1983.
- [38] M. A. Slifkin, A. A. Rahmanieh, R. D. Tomlinson et H. Neumann, « Photoconductivity spectral of n type CuInSe₂ single crystals », *Res. Technol.*, Vol 26, pp 109-119, 1991.
- [39] M. Igalson, « Photoconductivity of p type CuInSe₂ », *Phys. Stat. Sol.*, Vol 139, 1993.
- [40] D. V. Lang, « Deep level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors », *J. Appl. Phys.*, Vol 45, pp 3023-3032, 1974.
- [41] D. W. Palmer, « Characterization of semiconductors by capacitance Methods », IOP publication, Bristol, Grande Bretagne, 1990.
- [42] G. L. Miller, D. V. Lang and Kimerling, « Capacitance transient spectroscopy », *Ann. Rev. Mater. Sci.*, pp 377-418, 1974.
- [43] T. R. Hanak, A. M. Bakri, D. J. Dunlavy, F. A. Elfotouh and R. K. Ahrenkiel, « Deep level transient spectroscopy of AlGaAs and CuInSe₂ », *Solar cells*, Vol 27, pp 347-356, 1989.
- [44] J. A. Abushama, S. Johnson, R. Ahrenkiel, R. Crandall, D. Young and R. Noufi, « Evolution of electronic properties of Cu(InGa)Se₂ (CIGS) based solar cells during a 3 stage

growth process », Materials Research Society Spring Meeting, San Francisco, California, USA, April 21-25, 2003.

[45] N. Christoforou, J. D. Leslie and S. Danaskimas, « Study of deep levels in CuInSe₂ by deep level transient spectroscopy measurement on Cds/CuInSe₂ solar cells », Solar cells, Vol 26, pp 197-214, 1989.

[46] C. Rincon, C. Bellabarba, J. Gonzalez and G. S. Perez, « Optical properties and characterisation of CuInSe₂ », Solar cells, Vol 16, pp 335-349, 1986.

[47] W. Horig, H. Neumann, H. Sobotta, B. Schumann and G. Kuhn, « The optical properties of CuInSe₂ thin films », Thin Solid Films, Vol 48, pp 67-72, 1978.

[48] P. Blood and J. W. Orton, « The electrical characterization of semiconductors: Majority Carriers and Electron States », Academic Press, New York, USA, 1992.

[49] F. A. Elfotouh, H. Montinho, A. M. Bakry, T. J. Coutts and L. L. Kazmerski, « Characterization of the defect levels in copper indium diselenide » Solar cells, Vol 30, pp 151-160, 1991.

[50] T. R. Hanak, A. M. Bakry, D. J. Dunlavy, F. Abou-Elfotouh, R. K. Ahrenkiel, and M. L. Timmons, « Deep Level Spectroscopy of AlGaAs and CuInSe₂ », Solar cells, Vol 27, pp 347, 1989.

[51] H. J. Moller and A. M. Rodak, « Nonstoichiometry of Semiconductors », 10th European Photovoltaic Solar Energy Conference, pp 913-916, 1991.

[52] F. A. Elfotouh, L. L. Kazmerski, A. M. Bakry and A. Al-Douri, « Correlation of single-crystal CuInSe₂ surface processing with defect levels and cell performance », 21st IEEE, Photovoltaic Specialists Conference, Vol 1, pp 541-544, May 21-25, 1990.

Annexe

Propriétés de CuInSe₂

Paramètres	
Formule	CuInSe ₂
poids moléculaire	336,286 g
Groupe spatial	142d – D _{2d} ¹²
Couleur	Gris
Densité	5,77 g cm ⁻³
E _g (à la température ambiante)	1.02 eV
Poids de fusion	987°C
Symétrie	chalcopyrite
Paramètre du réseau	a = 5,789 Å c = 11,612 Å c/a = 2,006
Coefficient d'expansion thermique (à la température ambiante)	$\alpha^a = 8,3182 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha^c = 7089 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha^d = 8,1755 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Conductivité thermique (à la température ambiante)	0,0680 W cm ⁻¹ K ⁻¹
Chaleur spécifique (à la température ambiante)	0,2944 J g ⁻¹ K ⁻¹
Température de Debye	221,9 K
Microdureté (orientation : 112)	3,2 · 10 ⁹ N m ⁻²
Compressibilité	(1,4 ± 0,1) · 10 ⁹
Indice de réfraction complexe (n _c = 32.8nm)	n = 2,96 k = 0,53
Constante diélectrique	Fréquence basse 13,6 Fréquence élevée 8,1
Vitesse de son longitudinal	3,43 · 10 ⁵ cm s ⁻¹
Concentration des porteurs (à la température ambiante)	10 ¹⁶ – 10 ¹⁷ cm ⁻³
Mobilité (à la température ambiante)	Electron : 140 – 700 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ Trou : 4 – 60 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹

Propriétés de certains matériaux utilisés dans la simulation

Matériau	Conductivité thermique [W/mK]	Densité [Kg/m³]	Capacité de chaleur spécifique [J/kgK]
Air	0,0258	1.19	1000
Eau	0,61	1000	4186,8
Aluminium	237	2700	900
Acier inoxydable	13,8	7500	503
Plexiglas	0.188	1190	1446
Brasse	108,8	8500	373
Si	142	2330	700
Nickel	90,8	8910	444
Cuivre	401	8930	390
Verre	1,05	2600	670
Quartz	0,921	2660	787
Hélium	0,124	0,18	5232
Cds	27,2	4820	368,8
CuInSe ₂	8,6	5770	294

Résumé

CuInSe₂ (CIS) et ses alliages font actuellement le sujet d'un développement rigoureux et de programmes d'étude qui sont simulés par leur potentiel dans des applications de dispositifs photovoltaïques. Cependant et malgré les améliorations apportées vis-à-vis les techniques de fabrication en couches minces, les dispositifs à base de ces composés ont à faire beaucoup de chemin pour atteindre leurs limites d'efficacité. Les difficultés majeures sont dues dans la reproduction du matériau avec les mêmes propriétés physiques désirées. Il est bien connu que les propriétés électriques de ces matériaux sont largement contrôlées par les défauts intrinsèques.

Dans ce travail, on analyse les défauts profonds mesurés dans le monocristal de CuInSe₂ à l'aide de quatre techniques différentes : la spectroscopie de photoacoustique (SPA), la photoconductivité (PC), la spectroscopie transitoire des défauts profonds (DLTS) et la spectroscopie transitoire des porteurs minoritaires (MCTS). Les mesures ont été faites sur des échantillons monocristallins de CuInSe₂ préparés en utilisant le four de Bridgman à translation verticale. Les résultats obtenus de ces mesures sont interprétés à la lumière des connaissances existantes sur les défauts chimiques de ce composé.

Mots clés : CuInSe₂, propriétés optiques, photoacoustique, photoconductivité, DLTS.

Abstract

CuInSe₂ (CIS) and related compounds are currently the subject of vigorous development and study programs stimulated by their potential for use in photovoltaic devices. There are, however, a number of processing difficulties in consistently producing the material with desired properties. It is well known now that the electrical properties of this material are governed by its complex defect structure. This is far from understood. A comprehensive knowledge of the optical spectra of these compounds is of prime importance if they are to be used in efficient photovoltaic devices.

In this work, we analyse deep defects measured in single crystals of CuInSe₂ using four different techniques: photoacoustic spectroscopy (PAS), photoconductivity (PC), deep levels transient spectroscopy (DLTS) and minority carrier transient spectroscopy (MCTS). Measurements are made on single crystal samples as-grown by using the vertical Bridgman technique. The obtained results of these measurements are explained in the light of existing knowledge on chemical defects in this compound.

Keywords : CuInSe₂, optical properties, photoacoustic, photoconductivity, DLTS.

ملخص

CuInSe₂ (CIS) وسبائكها هي من مواضيع التطوير الهام، وبرامج للدراسة التي يتمثل بإمكانيتها في تطبيقاته الهياكل الفولط – ضوئية. رغم التحسينات في التقنيات الصناعية للطبقات الرقيقة، الهياكل المصنوعة من هذا المركبات لازال الطريق أمامها طويلا لبلوغ حدود فعاليتها. الصعوبات الكبرى راجعة في إعادة تكوين المادة بنفس الخصائص الفيزيائية المرجوة. كما هو معروف، فإن الخصائص الكهربائية لهذه المواد جد متحكم فيها من طرف العيوب الأصلية. في هذا العمل، نحلل العيوب العميقة في البلور الأحادي بواسطة أربع تقنيات مختلفة: المطيافية ضوء – صوة (SPA)، المطيافية ضوء – ناقليّة كهربائية (PC)، المطيافية العابرة للمستويات العميقة (DLTS) و المطيافية العابرة للناقل الأقلية (MCTS). القياسات تمت على عينات من البلور الأحادي محضر باستعمال فرن Bridgman النقل العمودي. النتائج المحصل عليها مفسرة على ضوء المعلومات الموجودة على العيوب الكيميائية لهذا المركب.

ملخص : CuInSe₂، الخصائص البصرية، المطيافية الضوئية – الصوتية، المطيافية الضوئية-الناقلية الكهربائية، المطيافية العابرة للمستويات العميقة (DLTS).