

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ferhat Abbas – Sétif -

U F A S (A LGERIE)

## **MÈMOIRE**

Présenté à la faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département d'Electronique

Pour l'obtention du Diplôme de

## **MAGISTER**

Option: Instrumentation

Par

**M<sup>elle</sup>: BENABID MAHDIA**

## **Thème**

**Analyse de l'effet de recuit dans l'air sur les propriétés  
photoacoustiques du semiconducteur CuInSe<sub>2</sub>**

Soutenu le: 20/01/2010 devant la commission d'examen:

Mr. T.	MOHAMADI	Prof. à l'université de Sétif	Président
Mr. F.	DJAHLI	Prof. à l'université de Sétif	Examineur
Mr. A.	BOULOUBA	M.C. à l'université de Sétif	Examineur
Mr. H. A.	FERHAT	M.C. à l'université de Sétif	Examineur
Mr. A.	ZEGADI	Prof. à l'université de Sétif	Rapporteur

*... Ainsi, comme le travailleur, dans la production moderne, doit se subordonner aux conditions morales et matérielles du travail, de même la pensée, dans l'investigation scientifique, doit de nos jours se subordonner aux résultats acquis de la science ; et la science, qui devait faire clairement comprendre toute chose et dissiper tous les mystères, est devenue le mystère par excellence, au point que l'obscurité, voire même l'absurdité, apparaissent aujourd'hui, dans une théorie scientifique, comme un signe de profondeur.*

Simone Weil,

# Remerciements

*Ma* première reconnaissance et ma profonde gratitude doivent être exprimées à DIEU qui m'a donné la patience, le courage et la volonté.

*Je* remercie Monsieur A.ZEGADI, ce travail n'aurait pu voir le jour sans sa confiance. Je lui suis reconnaissante pour son soutien constant, tout au bout de la période de l'apprentissage jusqu'à la phase finale de la rédaction de cette thèse. Il a mis à ma disposition les moyens nécessaires à cette étude. Je lui suis reconnaissante également pour ses conseils, sa disponibilité, ses multiples corrections et critiques qui ont permis à ce travail de prendre forme. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude.

*Je* remercie également Monsieur T.MOHAMADI, professeur à l'université de Sétif, d'avoir bien voulu me faire l'honneur d'accepter d'être le président de jury de ce mémoire.

*Mes* plus vifs remerciements vont à Messieurs le professeur F.DJAHLI, les maîtres de conférences A.BOULOUDA et H.A.FERHAT à l'université de Sétif et qui me font l'honneur de participer à ce jury.

*La* compréhension et les encouragements constants de ma famille m'ont également soutenu et rassuré durant toutes ces années, si j'ai réalisé une telle étude, je le dois à chaque membre de ma famille.

*J'*adresse mes remerciements les plus sincères à mon mari, pour son aide et son soutien. Un grand merci.

*Enfin*, merci encore à toutes mes amies et à toutes les personnes que j'ai croisées aux cours de ces années et qui m'ont accordés un peu de leur temps et fait partager leur savoir. A tous ceux qui m'ont aidé à mener à bien cette thèse et grâce auxquels ces années resteront pour moi plus qu'une aventure scientifique.

## Résumé

Les cellules solaires à base du semiconducteur  $\text{CuInSe}_2$ , dit CIS, qui ont été soumises à un recuit dans l'air ont montré une amélioration dans leur efficacité de conversion. Il a été aussi montré que la sensibilité photoconductive obtenue d'un échantillon CIS augmente suite à un recuit dans l'air.

Notre objectif dans ce travail est d'étudier l'effet de recuit dans l'air du composé  $\text{CuInSe}_2$  en utilisant la spectroscopie de photoacoustique. Durant ces dernières années, la technique de spectroscopie photoacoustique (SPA) a émergé comme une technique très prometteuse et fiable dans l'investigation des propriétés optiques et thermiques des semiconducteurs. La SPA offre un outil de contrôle direct sur le canal non-radiatif des matériaux, ainsi que sur les dispositifs à base de ces matériaux. En plus, c'est un outil non destructif, et permet d'analyser l'échantillon en profondeur.

Les mesures PA ont été faites sur des échantillons monocristallins de  $\text{CuInSe}_2$  préparés en utilisant le four de Bridgman à translation verticale. Les résultats obtenus ont été interprétés à la lumière des connaissances existantes sur les défauts chimiques dans ce composé.

## Abstract

Solar cells based on the semiconductor  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) as the absorber layer which have been subjected to an annealing in air have shown an improvement in their conversion efficiency. It has been also shown that the photoconductive sensitivity obtained of a CIS sample increase following a heat treatment.

Our objective in this work is to study the effect of air annealing of the compound  $\text{CuInSe}_2$  using photoacoustic spectroscopy. During these last few years, the photoacoustic spectroscopy technique (PAS) has emerged as a potential and reliable technique in the analysis of the optical and thermal properties of semiconductors. PAS yields direct information on non radiative absorption processes. In addition, it is contact-less, non-destructive and offer depth profiling analysis.

Measurements are carried out on single crystal samples of  $\text{CuInSe}_2$  grown by using the vertical Bridgman technique. The results, hence, obtained are interpreted in the light of knowledge in the existing data on chemical defects in this compound.

## ملخص

أثبتت الخلايا الشمسية المصنوعة من المركب الشبه الناقل  $\text{CuInSe}_2$  و الذي يرمز إليه بـ CIS، بعد تعرضها للتسخين في الهواء، فعاليتها بتحسين مردوديتها في تحويل الطاقة، كما تم إكتشاف أيضا إرتفاع في حساسية الموصلية الضوئية لصنف من CIS بعد تعرضه للتسخين.

هدفنا في هذا البحث هو دراسة التسخين في الهواء للمركب CIS باستعمال المطيافية الضوئية الصوتية PAS. في السنوات الأخيرة أثبتت هذه التقنية وجودها على أنها فعالة في تقسي الخصائص الضوئية و الحرارية للمواد الشبه الناقلية. تعطي المطيافية الضوئية الصوتية معلومات بطريقة مباشرة حول عملية الإمتصاص بدون إشعاع، بالإضافة إلى كونها وسيلة غير مدمرة و التي تسمح أيضا بالحصول على تحليل في العمق للمعدن.

أجريت القياسات الضوئية الصوتية على أصناف من  $\text{CuInSe}_2$  أحادي التبلور، تم تحضيره بتقنية Bridgman العمودية. و قد تم تفسير النتائج المتحصل عليها طبقا للدراسات الموجودة حول العيوب الكيميائية لهذا المركب.

## Table des matières

Introduction générale.....	5
Chapitre I: Une synthèse sur les propriétés physiques de CuInSe <sub>2</sub>	
I.1. Introduction.....	8
I.2. Préparation du cristal.....	9
I.3. Structure cristalline et croissance .....	9
I.4. Propriétés de CuInSe <sub>2</sub> .....	11
I.5. Les défauts .....	12
I.5.1. Les défauts chimiques dans les composés A <sup>I</sup> B <sup>III</sup> C <sup>VI</sup> .....	13
I.6. Propriétés électriques .....	15
I.6.1. Les paires de défauts prédominants dans le CIS .....	15
I.7. Les impuretés de dopage .....	19
I.7.1. Les impuretés de dopage usuelles.....	19
I.7.2. Les niveaux profonds.....	19
I.7.3. Energies de transitions calculées .....	20
I.8. Propriétés optiques .....	21
I.8.1. Paramètres optiques .....	21
I.8.2. Coefficient d'absorption .....	22
I.9. Conclusion .....	22
Chapitre II: La spectroscopie photoacoustique appliquée aux semiconducteurs	
II.1. Introduction .....	24
II.2. Instrumentation.....	24
II.3. Modèle de Rosencwaig et Gersho:modèle RG.....	26
II.3.1. Les équations du flux de chaleur .....	26
II.3.2. Production du signal PA .....	30
II.3.3. Détermination du coefficient d'absorption.....	31

<b>II.4. Modèle de L.C.M Miranda (MR) .....</b>	<b>31</b>
<b>II.4.1. Formulation .....</b>	<b>32</b>
<b>II.4.2. Comparaison entre les modèles RG et MR.....</b>	<b>34</b>
<b>II.5. Modèle de Sablikov et Sandomirski (SS) .....</b>	<b>36</b>
<b>II.5.1. Calcul de la réponse (PA) .....</b>	<b>36</b>
<b>II.6. Conclusion.....</b>	<b>40</b>

### **Chapitre III: Etude photoacoustique de monocristallins de CuInSe<sub>2</sub>**

<b>III.1. Introduction .....</b>	<b>42</b>
<b>III.2. Préparation des échantillons.....</b>	<b>42</b>
<b>III.2.1. Croissance de lingots .....</b>	<b>42</b>
<b>III.2.2. Polissage et traitement chimique.....</b>	<b>43</b>
<b>III.2.3. Détermination de la conductivité électrique .....</b>	<b>44</b>
<b>III.2.4. Détermination de la composition des échantillons.....</b>	<b>45</b>
<b>III.3. Instrumentation de la SPA .....</b>	<b>45</b>
<b>III.4. Mesures photoacoustiques .....</b>	<b>46</b>
<b>III.5. Dépendances spectrales du coefficient d'absorption .....</b>	<b>48</b>
<b>III.5.1. Détermination de la hauteur de gap .....</b>	<b>51</b>
<b>III.5.2. Défauts profonds.....</b>	<b>53</b>
<b>III.5.3. Résidu de l'absorption optique au-dessous du gap.....</b>	<b>56</b>
<b>III.6. Analyse PA en profondeur .....</b>	<b>58</b>
<b>III.7. Conclusion.....</b>	<b>63</b>

### **Chapitre IV: Analyse photoacoustique de l'effet de recuit de CuInSe<sub>2</sub> dans l'air**

<b>IV.1. Introduction.....</b>	<b>65</b>
<b>IV.2. Procédure expérimentale de recuit .....</b>	<b>66</b>
<b>IV.3. Analyse photoacoustique .....</b>	<b>66</b>

<b>IV.3.1. Fréquence de modulation 112 Hz .....</b>	<b>66</b>
<b>IV.3.2. Fréquence de modulation 185 Hz .....</b>	<b>71</b>
<b>IV.4. Conclusion .....</b>	<b>75</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>77</b>

**Bibliographie**

**Annexes**

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

## **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

Les cellules solaires hétérojonctions ayant une hauteur de gap large ont été considérées comme un domaine de recherche important et parmi les composés qui le constitue, on trouve les ternaires chalcopyrites, utilisés comme couche absorbeur dans ces cellules, cette famille ayant déjà attiré l'attention depuis longtemps compte:  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$ ,  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  et  $\text{CuInSe}_2$ .

Le diséléniure de cuivre et d'indium  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) qui appartient à la famille I- III-VI<sub>2</sub> est utilisé dans la fabrication des cellules solaires sous la forme monocristalline ou polycristalline.

En général, après une absorption optique, il existe quatre mécanismes de désexcitation possibles : par émission radiative (luminescence), par effet photoélectrique, par réactions chimiques (processus photochimiques), et par excitation phononique (production de chaleur). Parmi ces quatre mécanismes, le dernier est le plus efficace car une bonne partie de l'énergie absorbée est pratiquement dissipée sous forme de chaleur (échauffement de l'échantillon).

L'utilisation pratique de l'effet photoacoustique pour les matériaux de phase condensés a dû attendre des avancées dans l'instrumentation et la théorie. En 1973, la SPA a été redécouverte simultanément par A. Rosencwaig aux laboratoires de Bell et par A.G. Parker à l'Université John Hopkins. Une théorie générale pour l'effet photoacoustique a été développée par Rosencwaig et Gersho et est généralement mentionnée comme le modèle de RG.

La spectroscopie photoacoustique est maintenant utilisée généralement dans l'analyse d'une série de matériaux. Cette technique qui est issue de l'effet photothermique est non destructive, elle s'applique presque à tous les types d'échantillons, elle n'exige aucune préparation de l'échantillon. La SPA peut être utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative. En particulier, la profondeur profilant des expériences sont également utiles pour la caractérisation des matériaux laminaires et pour des études de la désagrégation, du vieillissement, du traitement, et de la diffusion des espèces dans ou en dehors de la matrice polymère.

Le rendement des cellules est amélioré d'une manière significative suite à un traitement thermique des échantillons dans l'air, dans ce sens notre travail est inscrit, à savoir étudier l'effet de ce recuit sur les propriétés optiques du composé ternaire  $\text{CuInSe}_2$  en utilisant la technique de la spectroscopie de photoacoustique. Ce manuscrit est divisé en quatre parties :

1. Le premier chapitre est consacré à l'étude des propriétés physiques du composé  $\text{CuInSe}_2$ , sa structure ainsi que les défauts formés dans ce composé.
2. Une étude théorique sur la technique utilisée qui est la spectroscopie de photoacoustique, est donnée dans le second chapitre.
3. Le troisième chapitre est consacré pour l'analyse des données PA pratiques mesurées à partir des échantillons monocristallins vierges.
4. Dans le dernier chapitre, on donne les résultats de l'analyse spectrale des échantillons soumis à un recuit dans l'air avec une interprétation conformément aux publications qui existent.

**Chapitre I**  
**Une synthèse sur les propriétés physiques**  
**de CuInSe<sub>2</sub>**

## I.1. Introduction :

Le diséléniure de cuivre et d'indium ( $\text{CuInSe}_2$ ), noté CIS, qui appartient à la famille I-III-VI<sub>2</sub>, présente actuellement beaucoup d'intérêt dans le domaine des cellules solaires. Au fait, celles qui ont été fabriquées à base de ce composé (aussi bien qu'avec ses alliages  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ ) possèdent une durée de vie plus longue, une efficacité plus grande et peuvent être fabriquées à un prix très intéressant par rapport aux cellules à base de silicium (Si).

Le semiconducteur ternaire CIS est considéré comme un concurrent important parmi les matériaux destinés au développement des sources d'énergie photovoltaïques obéissant à la loi du coût minimum et performance maximum, ce réserve certainement va servir à long terme comme une alternative fiable aux générateurs d'énergie conventionnels comme le pétrole et la technologie de silicium.

Les propriétés que possède CIS sont [1]:

- ❖ Une bande interdite d'environ 1.01eV à la température ambiante qui est proche à l'optimale pour englober le spectre solaire.
- ❖ Un coefficient d'absorption mesuré au voisinage du bord fondamental des couches minces polycristallines d'environ  $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , qui est le plus élevé pour n'importe quel semiconducteur.
- ❖ CIS peut être facilement préparé de conductivité électrique de type n ou de type p. Ce qui permet la fabrication facile des homojonctions et les différents types des diodes hétérojonctions.
- ❖ Contrairement aux autres matériaux, il est possible de fabriquer des composants en utilisant des monocristaux pour établir des limites pratiques du rendement et des autres paramètres électriques du composant.

Les applications possibles de CIS sont dans l'optique non linéaire et les diodes électroluminescentes. A présent, les efforts majeurs sont concentrés dans son développement pour le photovoltaïque.

## I.2. Préparation du cristal :

Les lingots monocristallins de  $\text{CuInSe}_2$  sont fabriqués en utilisant la technique de Bridgman à translation verticale. La fusion des éléments constituant ce composé est considérée comme étant la base de toutes les méthodes de production d'échantillons de ce type. La mixture stoechiométrique des éléments (pureté 99.999%) est préparée et portée sous vide dans une ampoule de quartz. La préparation d'ampoule est un facteur très important pour éviter la réaction qui peut apparaître entre le composé et le quartz, cette réaction conduit au collage du composé sur les parois, et au craquement de l'ampoule durant la congélation. Pour éviter, l'absorption des gaz par les parois du quartz, l'ampoule est vidée continuellement puis chauffée à la température d'adoucissement de  $1100^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. Les lingots polycristallins sont préparés par la fusion des éléments à cette température [2] [3].

## I.3. Structure cristalline et croissance :

CIS appartient à la famille des composés I-III-VI<sub>2</sub>, il est obtenu à partir des composés binaires II-VI et les matériaux tels que  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Se}$ . Ces composés ont été d'abord étudiés par Hahn et ses co-équipiers [4]. CIS cristallise dans la structure chalcopyrite, voir la figure I.1, avec les paramètres  $a = 5.789 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.62 \text{ \AA}$  et  $c/a = 2.006$  à la température ambiante [4].

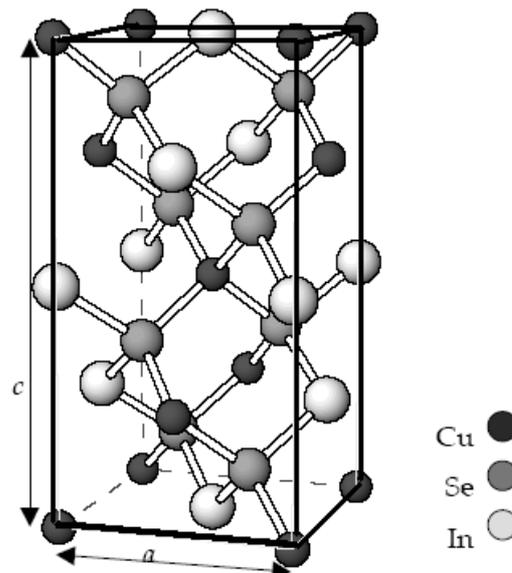
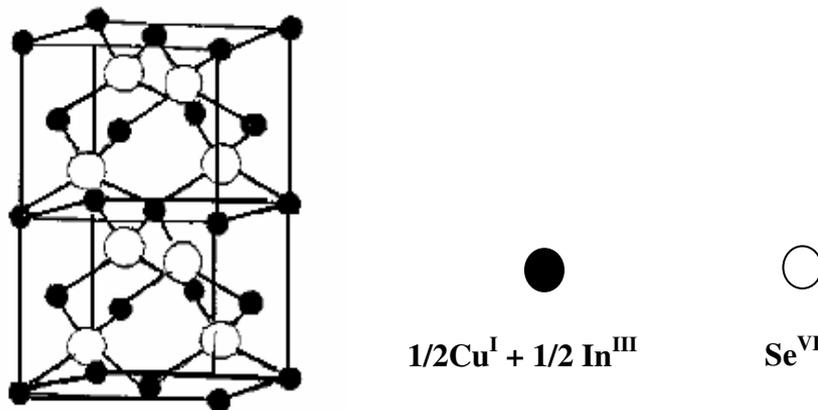


Figure I.1 : Représentation schématique de la structure chalcopyrite

Cette structure diffère de la structure zincblende ou sphalérite, que l'on montre dans la figure I.2, par une substitution régulière de sphalérite avec deux métaux qui ont la même valence, par exemple, les atomes de Zn dans le ZnSe sont remplacés alternativement par les atomes de Cu et In dans le  $\text{CuInSe}_2$ , chaque atome de Se est le centre d'un tétraèdre avec deux atomes de Cu et deux atomes de In situés dans les coins.



**Figure I.2 : Représentation schématique de la structure sphalérite**

Le point de fusion a été récemment trouvé à  $987^\circ\text{C}$ . Les deux phases de transformations à l'état solide sont à  $810$  et  $665^\circ\text{C}$  qui ont été observés par des analyses thermiques différentielles. Des indications de transitions similaires ont été aussi détectées à partir de la discontinuité dans la dépendance de température des données de puissance thermoélectrique. Au-dessus de  $810^\circ\text{C}$ , CIS montre la structure sphalérite et la phase du solide entre  $665$  et  $810^\circ\text{C}$  n'est pas bien caractérisée [5]. Le diagramme de phase appelé aussi le diagramme de changement d'état est montré dans la figure I.3.

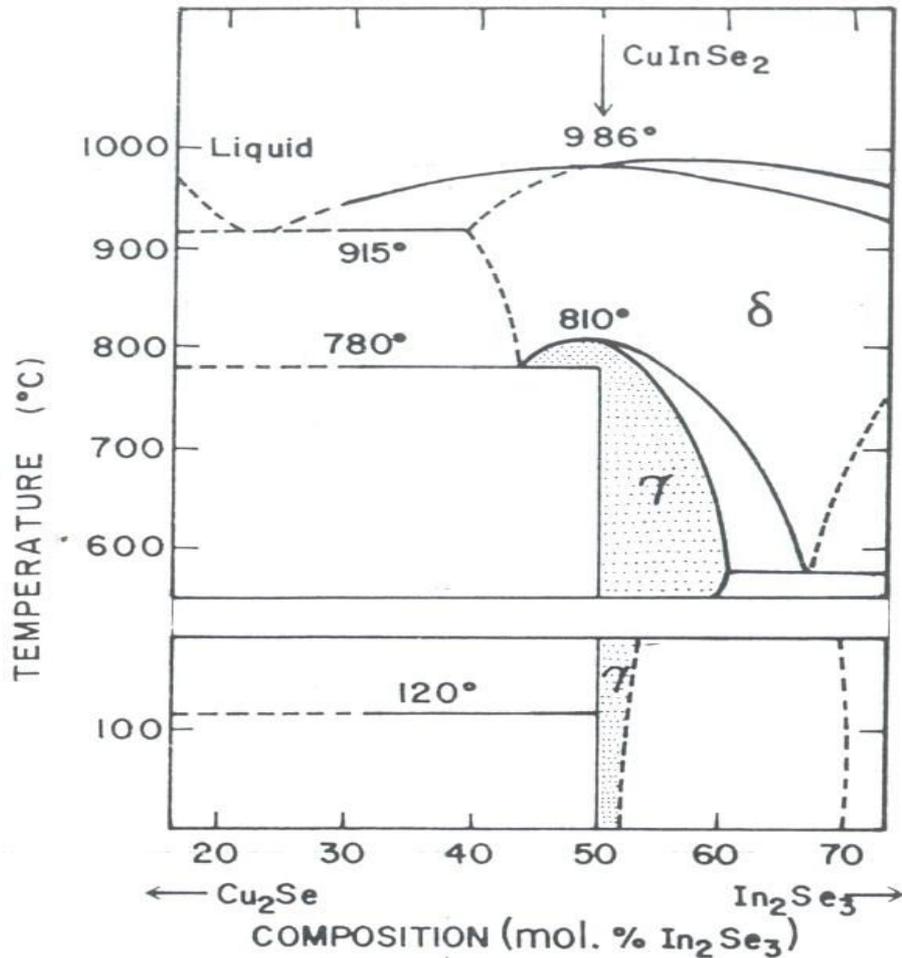


Figure I.3 : Le diagramme de phase

#### I.4. Propriétés de $\text{CuInSe}_2$ :

Les propriétés de CIS ont été étudiées pendant ces deux dernières décennies par différentes techniques : électriques, optiques, chimiques, structurales, mécaniques et magnétiques. Dans certaines techniques de mesure, des contacts électriques, généralement ohmiques, robustes sont exigés. Pour le type n, a été vérifiées par différentes méthodes:

- L'évaporation de l'étain ou l'indium à une température de 600 °C.
- Le soudage direct de l'indium (In).
- L'électrodéposition de Cu à partir de  $\text{CuSO}_4$ .

Récemment, Cahen et ses co-équipiers [6] ont utilisé un mélange de Ga et In qui permet d'avoir des contacts ohmiques sur CIS de type n et de type p.

Pour le CIS de type p :

- L'alliage avec Au du  $\text{AuCu}_3$ .
- L'électrodéposition de Ni.
- Le soudage d'une plaquette mince d'or en utilisant une décharge électrique brusque.

## I.5. Les défauts :

Il faut que le solide contiennent des défauts pour être de façon thermodynamique stable car en il faut de l'entropie (désordre). Tous les solides en contiennent énormément, mais ils sont organisés et on peut même en ajouter [7].

➤ Les lacunes :

Ce sont des positions non occupées par un atome qui sont considérées comme étant les défauts les plus simples. La probabilité pour qu'un site cristallin soit vacant à l'équilibre thermique est donnée par le facteur de Boltzmann :

$$p = \exp(-E_v / K_B T) \quad (I-1)$$

où  $E_v$  est l'énergie nécessaire pour porter un atome d'un site à l'intérieur du réseau à un site à la surface du cristal. S'il y a N atomes, la concentration des lacunes n à l'équilibre est donnée par :

$$\frac{n}{N-n} \cong \exp(-E_v / K_B T) \quad (I-2)$$

➤ Les défauts auto interstitiels :

Il y a un atome en plus, de même nature que les autres mais à une place qui n'est pas prévue pour un atome.

➤ Les défauts interstitiels étrangers :

Il y a un atome en plus, de nature chimique différente (étrangère) à une mauvaise position. Cela peut parfois être forcé, et ça permet de changer les propriétés mécaniques ou électriques. On nomme défauts de Schottky lorsqu'il n'y a que des lacunes paires et défauts de Frenkel lorsqu'il y a une lacune et un interstice.

Si le nombre  $n$  de défauts de Frenkel est très inférieur au nombre  $N$  des sites du réseau et au nombre  $N'$  des sites interstitiels le résultat est :

$$n \cong \sqrt{(N'N)} \exp\left(-\frac{E_1}{2K_B T}\right) \quad (I-3)$$

avec  $E_1$  l'énergie nécessaire pour faire passer un atome d'un site normal à une position interstitielle. Ces défauts impliquent directement un ou deux points géométriques.

### I.5.1. Les défauts chimiques dans les composés $A^I B^{III} C^{VI}$ :

Jusqu'à maintenant la réussite des matériaux  $A^I B^{III} C^{VI}$  dans la fabrication des mécanismes de conversion de l'énergie solaire fiables reste limitée, par le fait que, la préparation de ces matériaux avec des propriétés électriques et optiques souhaitables est difficile à cause des défauts de dopage intrinsèques.

L'influence des conditions de croissance sur les caractéristiques électriques des semiconducteurs ternaires a été publiée dans la littérature. Néanmoins, aucun modèle à travers lequel ces résultats peuvent être interprétés de manière convenable n'a été actif. En particulier, l'identification des défauts intrinsèques qui sont électriquement actifs est une question qui reste posée. Les mesures optiques et électriques faites sur ces matériaux indiquent l'existence simultanée de plusieurs niveaux accepteurs et donneurs.

Récemment et avec l'étude de Groenink et Janse sur les défauts chimiques des composés ternaires de forme générale  $\text{Cu}_a \text{In}_b \text{Se}_c$  qui consiste à (a+b) cation et c anion ont déterminé les conditions d'existence des paires de défauts majoritaires dans le type de composition du cristal.

Pour le composé stœchiométrique avec  $a=1$ ,  $b=1$ ,  $c=2$ , la déviation de sa composition actuelle est décrite par deux paramètres  $\Delta x$  et  $\Delta y$  qui déterminent respectivement les déviations moléculaires et stœchiométrie de valence [8] [9].

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

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

$|Cu|$ ,  $|In|$  et  $|Se|$  sont respectivement les concentrations totales de Cu, In et Se dans le composé.

Dans le cas de CIS nominal :

- un excès de  $\text{Cu}_2\text{Se}$  donne  $\Delta x > 0$  et un excès de  $\text{In}_2\text{Se}_3$  donne  $\Delta x < 0$ .
- $\Delta y$  détermine à la fois qu'il y'a un excès de sélénium ( $\Delta y > 0$ ) ou un manque de sélénium ( $\Delta y < 0$ )

Les signes de  $\Delta x$  et  $\Delta y$  appartenant à chaque paire possible sous la condition de neutralité sont indiqués dans le tableau I.1 sous forme d'une matrice.

**Tableau I.1 : Paires de défauts possibles dans le composé  $\text{CuInSe}_2$  et leurs dépendance de  $\Delta x$  et  $\Delta y$  (par exemple +, - indique  $\Delta x > 0$  et  $\Delta y < 0$ ), (e : électron, h : trou)**

	$V_{Cu}$	$V_{In}$	$2V_{In}''$	$3V_{In}'''$	$Se_i$	$2Se_i''$	$Cu_{In}$	$2Cu_{In}''$	$e'$
$Cu_i$	0,0	+,+	+,+	+,0	+,+	+,0	+,+	+,0	+, -
$In_{Cu}$	-, -	-, +	-, -	-, -	-, 0	-, -	0, 0	-, -	-, -
$2In''$	-, 0	0, +	-, +	-, 0	-, +	-, 0	+, +	0, 0	-, -
$In_i$	-, -	0, 0	-, -	-, -	-, -	-, -	+, -	0, -	-, -
$2In''$	-, -	+, +	0, 0	-, -	-, +	-, -	+, +	+, -	-, -
$3In''$	-, 0	+, +	+, +	0, 0	-, +	-, 0	+, +	+, 0	-, -
$V_C$	-, -	+, +	+, -	+, -	0, 0	0, -	+, 0	+, -	0, -
$2V_C''$	-, 0	+, +	+, +	+, 0	0, +	0, 0	+, +	+, 0	0, -
$h'$	-, +	+, +	+, +	+, +	0, +	0, +	+, +	+, +	0, 0

Il est à noter que les échantillons de type n sont caractérisés par  $\Delta x < 0$  (riche en In) et  $\Delta y < 0$  (déficient en Se) alors que les échantillons de type p peuvent être obtenus avec  $\Delta x > 0$  ;  $\Delta y < 0$  ou  $\Delta x > 0$  ;  $\Delta y > 0$  (riche en Se). Les échantillons de type n soumises à un maximum de pression de Se peuvent aussi être convertis au type p et vice versa. Il est attendu qu'un niveau de défaut conçu à partir de la déviation de la stoechiométrie de valence ( $\Delta y < 0$ ) pour les échantillons de type n et p ont le même niveau d'énergie. Selon différents arguments, les niveaux de défauts dus à la déviation moléculaires  $\Delta x < 0$  et  $\Delta x > 0$  dans le CIS de type n et p respectivement, ayant le même signe de  $\Delta y < 0$  donne différents niveaux d'énergies tandis que dans le cas de  $\Delta x > 0$ ,

$\Delta y < 0$ , et  $\Delta x > 0$ ,  $\Delta y > 0$  les mêmes niveaux d'énergies ont leurs origines dans les lacunes de cations ou dans les désordres antisites.

## I.6. Propriétés électriques :

Les propriétés électriques de  $\text{CuInSe}_2$  sont dominées par différents types de défauts intrinsèques électriquement actifs causés par les déviations de stoechiométrie parfaites du composé. Pendant la croissance ou par les procédures de recuit et pour bien expliquer la tendance des caractéristiques électriques de CIS en terme de défaut intrinsèque chimique, des essais ont été faites qui supposent que les points de défauts (vacants, interstitiels, antisites) sont des espèces électriques les plus actives dans  $\text{CuInSe}_2$  [10]. L'identification de ces défauts est liée aux informations qui concernent la composition des films et l'énergie de formation. Cependant, l'activité électrique de ces défauts et leurs énergies de formations est donnée dans le tableau I.2

Il y'a 12 défauts intrinsèques possibles qui peuvent exister dans  $\text{CuInSe}_2$  incluant trois vacants et trois interstitiels des trois éléments de Cuivre, Indium et Sélénium et six antisites. On note par exemple  $V_{\text{Cu}}$  qui est le site vacant d'atomes Cu,  $\text{Cu}_i$  le type interstitiel de Cu, et  $\text{Cu}_{\text{In}}$  est l'atome de Cu antisite dans le site In.

### I.6.1. Les paires de défauts prédominants dans le CIS :

L'identification des paires de défauts prédominants que ce soit dans les échantillons de type n ( $\Delta x < 0$ ,  $\Delta y < 0$ ) ou dans les échantillons de type p ( $\Delta x > 0$ ,  $\Delta y < 0$ ) est difficile à cause de l'existence de plusieurs possibilités dans chaque cas. Cependant, en se basant sur l'énergie de formation des défauts calculés par Neumann pour le CIS est qui est donnée dans le tableau I.2, il est évident que les paires prédominantes donneurs-accepteurs peuvent être facilement formées avec  $\text{In}_{\text{Cu}}$  ou  $V_{\text{Se}}$  et  $V_{\text{Cu}}$  dans le matériau de type n.

On voit clairement que pour une valeur fixée,  $\Delta x$  et  $\Delta y$  qui dépendent sur les conditions de croissances, un nombre de paires de défauts majoritaires limités est possible dans le cristal.

La concentration de ces défauts dépend de la pression partielle  $X_2$  et de l'activité thermodynamique de chaque composé binaire [11]. L'analyse de ces deux paramètres donne les différentes conditions pour l'existence de différentes paires de défauts majoritaires possibles pour les composés ternaires. Le tableau I.3 résume ces paires de défauts majoritaires dans le  $\text{CuInSe}_2$  sous la condition de  $\Delta x < 0$ .

**Tableau I.2 : Energie de formation des défauts intrinsèques et leurs activités électriques dans le  $\text{CuInSe}_2$**

Type de défaut		Energie de formation $E_f$ (eV)	Activité électrique
<b>Lacunes</b>	$V_{\text{Cu}}$	2,6	Accepteur
	$V_{\text{Se}}$	2,4	Donneur - ionique Accepteur - covalent
	$V_{\text{In}}$	2,8	Accepteur
<b>Interstitial</b>	$\text{Cu}_i$	4,4	Donneur
	$\text{In}_i$	9,1	Donneur
	$\text{Se}_i$	22,4	Accepteur
<b>Antisite</b>	$\text{In}_{\text{Cu}}$	1.4	Donneur
	$\text{Cu}_{\text{In}}$	1.5	Accepteur
	$\text{In}_{\text{Se}}$	5.0	Donneur
	$\text{Se}_{\text{In}}$	5.5	Accepteur
	$\text{Cu}_{\text{Se}}$	7.5	Accepteur
	$\text{Se}_{\text{Cu}}$	7.5	Donneur

Les cinq paires de défauts possibles doivent être considérées et selon l'énergie de formation de défaut dans  $\text{CuInSe}_2$ , les deux dernières possibilités sont moins probable par ce que  $\text{Se}_i$  et  $\text{In}_{\text{Se}}$  sont énergétiquement défavorable, des considérations indiquent que  $\text{In}_{\text{Cu}}$  et  $V_{\text{Cu}}$  sont des défauts intrinsèques prédominant dans le  $\text{CuInSe}_2$  riche en In [12].

Le type de conductivité peut être contrôlé sur le lingot en utilisant un excès d'In pour le type n et un excès de Se pour le type p. Les mesures électriques fondamentales sont la résistivité et l'effet de Hall. La conductivité est :  $\sigma = nq\mu$  (où n est la concentration des porteurs, q est la charge et  $\mu$  est la mobilité).

**Tableau I.3 : Paires de défauts majoritaires dans le  $\text{CuInSe}_2$  avec  $\Delta x < 0$** 

Paires de défauts majoritaires		Déviation de la stœchiométrie ( $\Delta y$ )
Accepteur	Donneur	
$V_{Cu}$	$In_{Cu}$	$< 0$
$V_{Cu}$	$V_{Se}$	$< 0$
$V_{Cu}$	$In_i$	$> 0$
$Se_i$	$In_{Se}$	$> 0$
$Se_i$	$In_i$	$> 0$

Les mesures des concentrations des porteurs n et p pour les monocristaux est dans la gamme  $10^{16}$  à  $10^{17} \text{cm}^{-3}$  à une température ambiante. Le recuit dans Zn ou Cd (donneur) vaporisé donne respectivement les valeurs de  $3 \cdot 10^{18}$  et  $10^{18} \text{cm}^{-3}$ .

A partir des mesures électriques, deux niveaux de donneurs sont 8 à 2meV au dessous de la bande de conduction  $E_C$  l'autre est 80 à 5 meV.  $In_{Cu}$  (8meV) appelé un défaut antisite, les lacunes de Se  $V_{Se}$  (80meV) et In interstitiel  $In_i$  (180meV).

Pour les échantillons préparés avec un excès de In, il a été trouvé que n augmente rapidement au dessus de 400 K indiquant une énergie de 180 meV déduites à partir des mesures d'absorption optiques. Les échantillons convertis de type n à p par le recuit sous l'excès de Se ont été étudiés pour avoir un niveau de compensation six fois plus élevée ceci est expliqué en supposant à la fois que les donneurs et les accepteurs sont générés pendant le recuit dans Se. Les niveaux observés dans les échantillons de type p sont  $V_{Cu}$  (12 à 30meV),  $V_{In}$  et  $Cu_{In}$  (68, 82, 98meV) et  $Fe_{In}$  (400meV). Il a été trouvé que la mobilité des électrons à la température ambiante est dans une gamme de  $140$  à  $700 \text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

Pour les échantillons de type p, la mobilité à la température ambiante a été trouvée dans la gamme de  $4$  à  $60 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  qui est plus basse pour les électrons.

Tableau I. 4 : Energie d'ionisation des donneurs et accepteurs pour  $\text{CuInSe}_2$  [6] [12] [13]

Type	Technique employée	$E_{D1}$	$E_{D2}$	$E_{D3}$	$E_{A1}$	$E_{A2}$	$E_{A3}$
n	Mesures électriques	12	-	180	-	-	-
		10	-	220	-	-	-
		7	-	-	-	-	-
		6	-	-	-	-	-
		5	80	-	-	-	-
	Absorption électrique et photoconductivité	-	-	-	-	-	-
		7	-	225	-	-	400
	Photo tension	11	-	-	-	-	-
	Absorption optique	6	-	-	41	-	-
		26	90	232	54	-	154
Luminescence	-	70	-	40	-	-	
	10	-	-	33	-	-	
	35	72	-	45	130	-	
	-	60- 80	-	40	80	-	
P	Mesures électriques	-	-	-	20-28	-	-
		-	-	-	35	100	400
	luminescence	-	70	-	40	80	-
		-	-	-	-	85	-
		-	55	-	30	85	130
		45	55	-	35	70	-
		-	60	-	40	80	-
	DLTS	-	-	-	16-39	87-92	166-191

Les différents niveaux et leurs attributions sont donnés dans le tableau I.5 pour différentes déviations de la molécularité et de la stoechiométrie.

**Tableau I.5 : Les niveaux de donneurs et accepteurs dans le  $\text{CuInSe}_2$  pour différentes déviations de la molécularité et stoechiométrie de valence**

Type d'échantillon	Déviation de la molécularité et la stoechiométrie de valence		Energie d'ionisation (m eV)						
	$\Delta x$	$\Delta y$	Donneurs			Accepteurs			
<b>n</b>	-	-	10-20	70	200		40		
			$\text{In}_{\text{Cu}}$	$\text{V}_{\text{Se}}$	$\text{In}_i$	x	$\text{V}_{\text{Cu}}$	x	x
<b>p</b>	+	-		70			30	90	
			x	$\text{V}_{\text{Se}}$	x	x	$\text{Cu}_{\text{In}}$	$\text{V}_{\text{In}}$	x
	+	+				?	30	90	400
			x	x	x	$\text{Cu}_i$	$\text{Cu}_{\text{In}}$	$\text{V}_{\text{In}}$	$\text{Fe}_{\text{In}}$

## I.7 . Les impuretés de dopage :

### I.7.1. Les impuretés de dopage usuelles :

On appelle impuretés de dopage usuelles, les impuretés qui introduisent dans la bande interdite du semiconducteur :

- ❖ Soit des niveaux donneurs voisins du bas de la bande de conduction (1meV ou 10meV)
- ❖ Soit des niveaux accepteurs voisins du sommet de la bande de valence (1meV ou 10meV)

Ces niveaux voisins des limites de la bande interdite sont parfois appelés "niveaux légers" ou "shallow levels".

### I.7.2. Les niveaux profonds :

D'autres impuretés, de même que certains défauts cristallins introduisent des niveaux d'énergies situés dans la région centrale de la bande interdite (niveaux profonds ou deep-levels). Ces impuretés peuvent jouer le rôle d'accepteur (capteur d'électron) ou de donneur (fournisseur

d'électrons). Toutefois en raison de l'éloignement de leur niveau de la bande de conduction (donneur) ou de la bande de valence (accepteur) elles ne constituent pas des dopants commodes puisqu'elles ne s'ionisent qu'à température élevée. Elles ont néanmoins une action sur la conductivité du matériau par effet de compensation [14]. Le rôle le plus important des niveaux profonds est de contrôler la durée de vie des porteurs. Il est clair, que si le dispositif exige une durée de vie des porteurs longue, les niveaux profonds doivent être évités.

### I.7.3. Energies de transitions calculées :

Les défauts de niveaux d'énergies profonds jouent des rôles totalement différents. Ils contribuent de façon négligeable à la concentration des porteurs de courant. Par contre, leur fonction dans la plupart des cas est de réagir comme des catalyseurs pour la recombinaison des électrons et des trous. Ceci est accompli en leur fournissant un niveau quelque part au centre de la bande interdite. Puisque pour qu'une recombinaison d'un électron avec un trou puisse avoir lieu une quantité d'énergie égale à l'énergie de gap doit être dissipé en petites fractions.

A partir de la figure I.4 qui montre les niveaux d'énergies de transition des défauts,  $V_{\text{Cu}}$  a un niveau accepteur superficiel  $E(-/0) = E_V + 0.03\text{eV}$ ,  $V_{\text{In}}$  a un niveau profond qui est  $E(-/0) = E_V + 0.17\text{eV}$ . Tous les autres niveaux sont profonds incluant les deux niveaux accepteurs  $V_{\text{In}}$ . Les états de charges pour ces transitions sont donnés entre parenthèse.

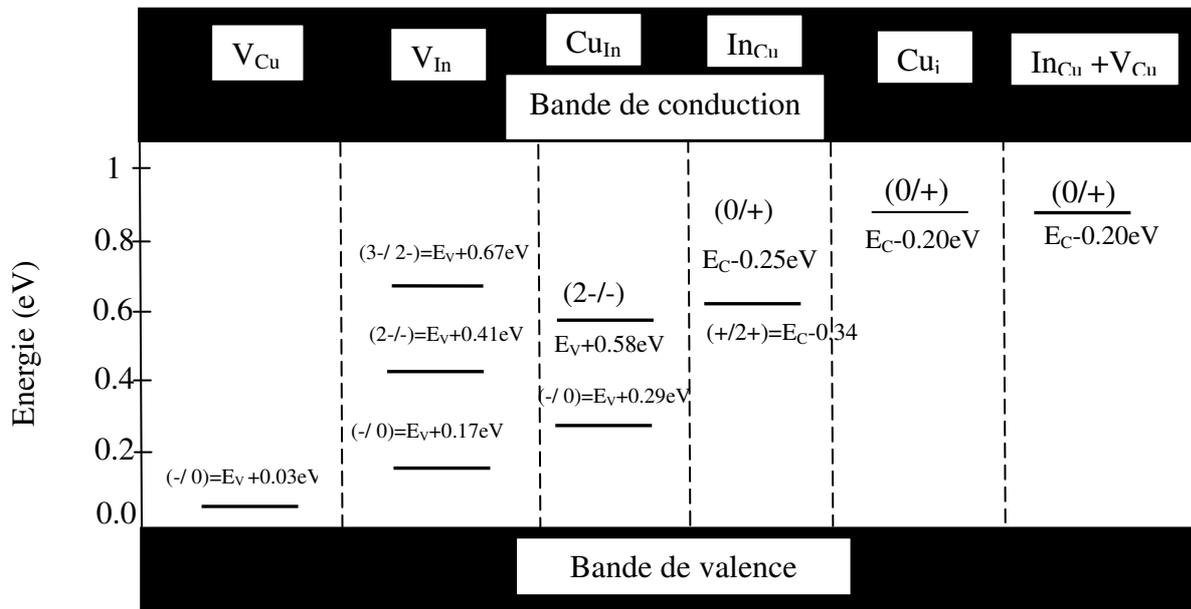


Figure I.4 : Les niveaux d'énergies de transitions de défauts

## I.8. Propriétés optiques :

Le composé  $\text{CuInSe}_2$  est devenu un semiconducteur important pour les applications des cellules solaires. Les propriétés optiques de ce matériau ternaire ont été étudiées par électroreflectance, réflexion, transmission, absorption, luminescence, phototension et photoconductivité. Il a été établi que  $\text{CuInSe}_2$  est un semiconducteur à bande directe avec une énergie de gap de 0.095 à 1.04 eV. Cependant, quelques études ont conclu que le bord d'absorption fondamentale est indirect selon les dernières études théoriques de structure de bande [15].

Des études récentes par Horig et ses co-équipiers ont montré que l'absorption additionnel près du bord de la bande est dû au transition interdite-directe avec une énergie de gap égale à l'énergie de transition permise directe. Rincon et ses co-équipiers ont examiné les caractéristiques d'absorption pour conclure qu'elles apparaissent comme les transitions directes, avec une absorption additionnelle causée par la dépendance de polarisation entre les bandes de valence et de conduction.

Les raisons d'étudier les propriétés optiques de  $\text{CuInSe}_2$  sont :

- ◆ la compréhension de la structure du bord d'absorption fondamentale et les transitions fondamentales.
- ◆ Pour différencier entre les propriétés optiques des monocristaux et polycristalins à couche mince.
- ◆ Pour présenter quelques propriétés optiques de base qui n'ont pas apparus précédemment dans la littérature.

Les propriétés optiques et les caractéristiques électriques des semiconducteurs polycristallins à couche mince se diffèrent de ceux des monocristallins et cela est dû aux différents effets de compositions.

### I.8.1. Paramètres optiques :

Les plus importantes propriétés optiques du semiconducteur sont le bord d'absorption ou l'énergie de gap optique et l'indice de réfraction [16].

L'indice de réfraction complexe est défini comme suit :

$$n_c = n - jk \quad (I - 6)$$

avec  $n$  l'indice de réfraction et  $k$  le coefficient d'extinction. Puisque le coefficient d'absorption dépend sur ces paramètres, il est important de connaître leurs dépendances sur la longueur d'onde. Deux méthodes générales pour déterminer ces constantes optiques sont :

- ✓ La transmission et la réflexion à une incidence normale.
- ✓ La technique d'ellipsométrie.

### I.8.2. Coefficient d'absorption :

Le coefficient d'absorption est lié à l'énergie de photon par la relation suivante :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (I-7)$$

avec  $A$  est une constante et  $E_g$  est l'énergie de gap.

La variation de  $E_g$  avec  $T$  a été étudiée par différents auteurs et il a été trouvé que  $E_g$  décroît avec la température suivant la relation :

$$E_g(T) = E_g(T_0) - \frac{aT^2}{(b+T)} \quad (I-8)$$

où  $T_0$  est la température ambiante.

## I.9. Conclusion :

Dans ce chapitre, on a résumé les différentes propriétés physiques du ternaire semiconducteur  $\text{CuInSe}_2$  publiées jusqu'à présent. Il a été constaté que les mesures électriques, optiques et thermiques indiquent la présence d'un grand nombre de défauts intrinsèques qui sont électriquement actifs. Il est à noter que malgré l'intérêt porté sur ce composé dans le domaine photovoltaïque, il reste limité dans ces applications et ceci est dû à sa structure complexe de ses défauts intrinsèques et leur identification reste incomplète à cause du manque des données expérimentales. Pour cela, des efforts considérables sont nécessaires pour améliorer la compréhension des propriétés du CIS afin d'optimiser son utilisation dans la fabrication des composants.

# **Chapitre II**

## **La spectroscopie photoacoustique appliquée aux semiconducteurs**

## II.1. Introduction :

Le terme photoacoustique (PA) ou bien optoacoustique (OA) implique la génération des ondes acoustiques ou d'autres effets thermoélastiques par n'importe quel type de radiation énergétique y compris la radiation électromagnétique allant des fréquences radios aux rayons X, où des sources d'électrons, ions, protons, et autres particules.

L'effet PA a été découvert par Alexandre Graham Bell (1880). L'intérêt actuel renoué dans la PA semble avoir commencé avec le travail de Kreuzer (1971). Plusieurs travaux théoriques et pratiques ont montrés, non seulement, les applications spectroscopiques mais aussi d'autres applications de la PA dans différents domaines de la physique, chimie, biologie, l'ingénierie et la médecine.

L'amplitude du signal PA est mesurée pour une gamme de longueurs d'onde d'excitation optique, produisant un spectre PA ; autres facteurs par exemples l'efficacité dans la de-excitation thermique et dans la génération des ondes acoustiques sont assumés fixés lorsque le spectre PA est obtenu. En réalité, le spectre d'excitation est basé sur la détection acoustique [17].

Actuellement, la spectroscopie PA a attiré une grande attention comme une technique pour l'étude des propriétés optiques des semiconducteurs. Cette technique n'est pas destructive, unique dans le contrôle des processus de dé-excitations non radiatifs et offre un potentiel pour une analyse en profondeur [18].

## II.2. Instrumentation :

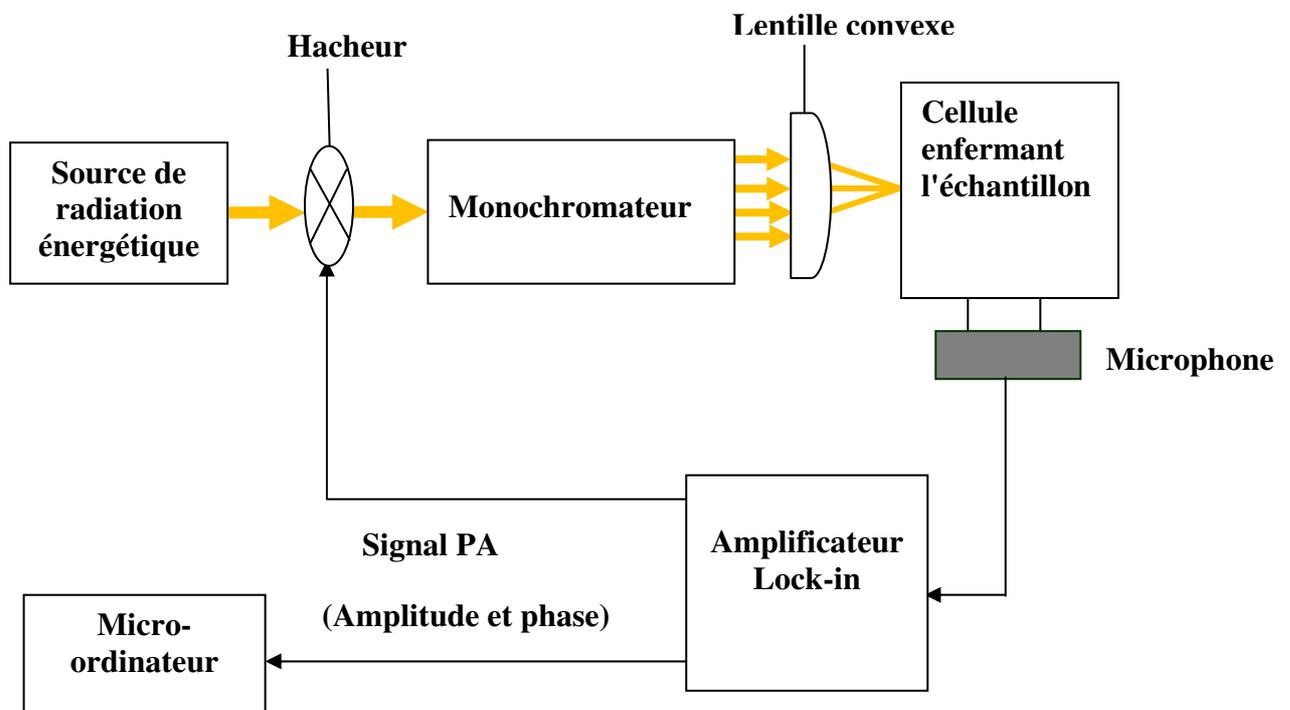
Le mécanisme de base de la spectroscopie PA est d'illuminer l'échantillon par un faisceau de lumière périodiquement modulée, échauffé par un processus de dé-excitation non radiatif, suivit d'une absorption de lumière. Cette source de chaleur qui est générée dans la région entre la surface illuminée et la sous-surface à une distance intérieure de la longueur de diffusion thermique du matériau  $\mu_s$  donne naissance à des fluctuations de température et pression qui peuvent être détectées à l'aide de composants thermiques, acoustiques ou bien les deux à la fois.  $\mu_s$  est la longueur dans laquelle l'onde thermique se décline de  $1/e$  pour une fréquence de modulation de la radiation incidente. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$\mu_s = \sqrt{\frac{2k_s}{\omega c_s \rho_s}} \quad (II - 1)$$

où  $k_s$ ,  $c_s$ ,  $\rho_s$  sont respectivement la conductivité thermique, la capacité de chaleur spécifique et la densité de l'échantillon et  $\omega = 2\pi f$  est la fréquence angulaire.

La figure II.1 montre les principaux éléments constituant un spectromètre photoacoustique :

1. Une source de radiation périodique (une onde modulée ou à impulsion).
2. Une cellule contenant l'échantillon.
3. Un détecteur du signal PA.
4. Un équipement pour le traitement de signal [19] [20].



**Figure II.1 : les principaux éléments d'un spectromètre photoacoustique**

Yamasaki et ses co-équipiers [21] ont décrit les moyens à utiliser pour la spectroscopie PA afin de déterminer les constantes optiques de Si en couches minces. Le coefficient d'absorption optique est trouvé entre 1 et  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  dans la gamme de longueurs d'ondes entre 200 et 1200 nm pour des échantillons de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Un des principaux avantages de la spectroscopie PA, c'est qu'elle permet d'obtenir des spectres similaires aux spectres d'absorption optiques de n'importe quel type de matériaux solides ou semi-solides, même en poudre, amorphe ou gel. Cette capacité est basée sur le fait que seulement la lumière absorbée est convertie en son.

### **II.3. Modèle de Rosencwaig et Gersho : modèle RG**

Quand un faisceau lumineux modulé se projette sur un solide enfermé dans une cellule, un signal acoustique se produit. C'est le fondement d'une nouvelle technique spectroscopique pour l'étude des solides et des semi-solides. Dans la spectroscopie PA, l'échantillon à étudier est placé à l'intérieur d'une cellule fermée contenant un gaz, tel que l'air, et un microphone sensible. L'échantillon est illuminé avec une lumière monochromatique et le signal du microphone est amplifié puis enregistré en fonction de la longueur d'onde du faisceau lumineux incident [22].

L'expérience a montré que le signal acoustique PA généré dans la cellule est produit par le flux de chaleur périodique transporté du solide vers le gaz lorsque ce solide est périodiquement chauffé par la lumière modulée. Relativement, seule une fine couche du gaz remplissant la cellule, et qui est adjacente à la surface du solide répond thermiquement aux flux de chaleur périodique. Son principe de fonctionnement peut être vu comme un piston vibratoire créant ainsi le signal acoustique qui est détecté dans la cellule photoacoustique.

#### **II.3.1. Les équations du flux de chaleur :**

L'énergie absorbée par le solide est convertie en grande partie ou en totalité en chaleur par des processus de dé-excitations non radiatives dans le solide. Rosencwaig et Gersho ont formulé un modèle unidimensionnel du flux de chaleur dans la cellule résultant de l'énergie lumineuse absorbée par le solide.

Considérons une cellule cylindrique simple comme on le montre sur la figure II.2. La cellule a un diamètre  $D$  et une longueur  $L$  qui est supposée être petite par rapport à la longueur d'onde du signal acoustique. L'échantillon est considéré comme un disque ayant un diamètre  $D$  et une épaisseur  $l_s$ , ce dernier repose contre un mauvais conducteur thermique d'épaisseur  $l_b$ , la longueur  $l_g$  de la colonne du gaz dans la cellule est donnée par:

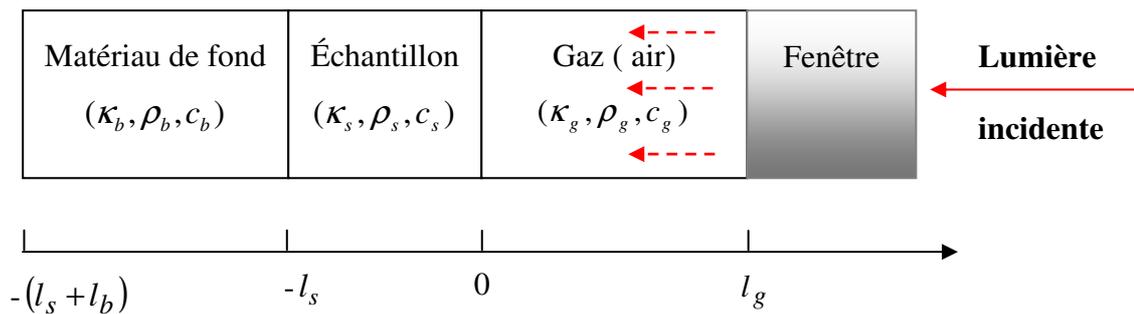


Figure II.2: La Cellule Photoacoustique

$$l_g = L - l_s - l_b \quad (II-2)$$

On suppose que le gaz et le matériau de fond n'absorbent pas la lumière. On définit les paramètres suivants:

$\kappa_i$  : La conductivité thermique du matériau i (cal /cm sec °C)

$\rho_i$  : La densité du matériau (g/cm<sup>3</sup>)

$C_i$  : La chaleur spécifique du matériau (cal / g °C)

$\alpha_i = \frac{\kappa_i}{\rho_i C_i}$  : La diffusivité thermique du matériau (cm<sup>2</sup>/sec)

$a_i = \left( \frac{\omega}{2\alpha_i} \right)^{1/2}$  : Le coefficient de diffusion thermique du matériau (cm<sup>-1</sup>)

$\mu_i = 1/a_i$  : La longueur de diffusion thermique (cm)

L'indice i est remplacé respectivement par le solide(s), le gaz (g) et le matériau de fond (b).

$\omega$  est la fréquence angulaire de modulation du faisceau de lumière incident (rad/sec).

On suppose une source de lumière monochromatique avec une longueur d'onde  $\lambda$  et d'intensité donnée par:

$$I = \frac{1}{2} I_0 (1 + \cos \omega t) \quad (II-3)$$

où  $I_0$  est le flux de lumière monochromatique incident (W/cm<sup>2</sup>).

La densité de chaleur produite, à n'importe quel point  $x$ , dûe à lumière absorbée dans le solide est:

$$\frac{1}{2} \alpha I_0 \exp(\alpha x) (1 + \cos \omega t) \quad (II - 4)$$

où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption optique du solide ( $cm^{-1}$ )

L'équation de diffusion thermique dans l'échantillon est donnée par :

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \phi}{\partial t} - A \exp(\alpha x) [1 + \exp(j\omega t)] \quad -l_s \leq x \leq 0 \quad (II - 5)$$

où  $\phi$  est la température,  $A$  une constante et  $\eta$  est le rendement.

Pour le matériel de fond et le gaz, les équations de diffusion de chaleur sont données par:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad -l_s - l_b \leq x \leq -l \quad (II - 6)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (II - 7)$$

La solution explicite de l'amplitude complexe de la température périodique à l'interface gaz-échantillon ( $x=0$ ), est donnée par la relation suivante :

$$\theta = \frac{\alpha I_0}{2k_s (\alpha^2 - \sigma_s^2)} \left( \frac{(r-1)(b+1) \exp(\sigma_s l) - (r+1)(b-1) \exp(-\sigma_s l) + 2(b-r) \exp(-\alpha l)}{(g+1)(b+1) \exp(\sigma_s l) - (g-1)(b-1) \exp(-\sigma_s l)} \right) \quad (II - 8)$$

où:

$$b = \frac{k_b a_b}{k_s a_s} \quad (II - 9)$$

$$g = \frac{k_g a_g}{k_s a_s} \quad (II - 10)$$

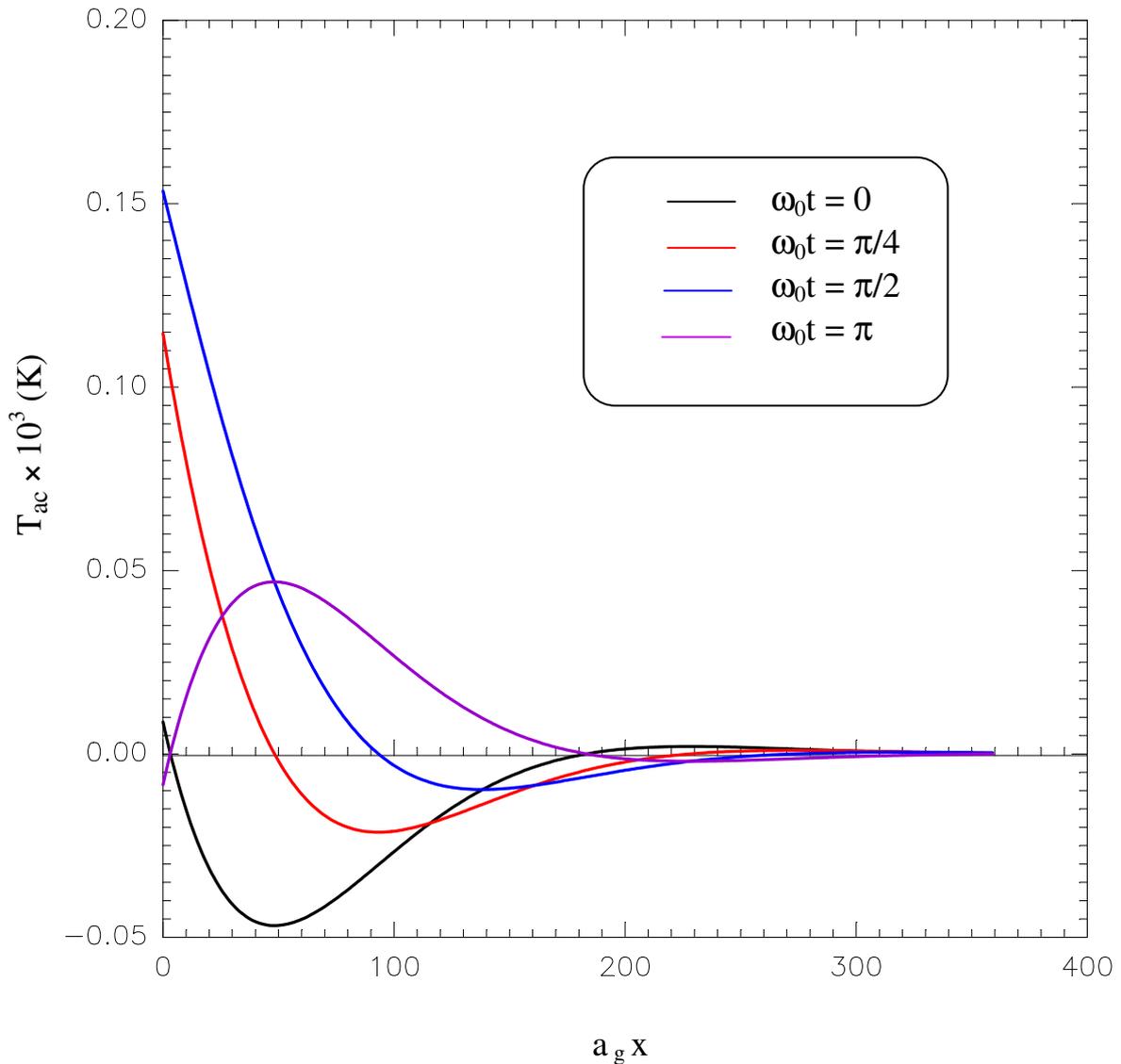
$$\sigma_s = (1+j) a_s \quad (II - 11)$$

$$\sigma_s = (1+j) a_s \quad (II - 12)$$

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

$$T_{ac}(x,t) = \exp(-a_g x) [\theta_1 \cos(\omega t - a_g x) - \theta_2 \sin(\omega t - a_g x)] \quad (II-13)$$

où  $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont les parties réelle et imaginaire de  $\theta$ . La distribution spatiale de la température dans la couche de gaz adjacente à la surface du solide est montrée dans la figure II.3.



**Figure II. 3 : La distribution spatiale de la température dans la couche de gaz adjacente à la surface du solide**

Dans notre simulation les paramètres des matériaux du fond et du gaz, sont ceux de l'acier inoxydable et de l'air (ces paramètres sont donnés dans l'annexe). En ce qui concerne l'échantillon, on a pris ceux de  $\text{CuInSe}_2$ .

De ces courbes, il est clair que les ondes sont atténuées après une distance  $l/e$ . En revanche, Rosencwaig et Gersho ont défini une couche limite d'une épaisseur égale à  $2\pi\mu_g$  d'être la seule responsable thermiquement de la variation de la température à la surface de l'échantillon.

### II.3.2. Production du signal PA :

La température moyenne du gaz à l'intérieur des limites de la couche peut être déterminée par :

$$\bar{\phi}_{ac}(t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} \phi_{ac}(x,t) dx \quad (II.14)$$

L'échauffement périodique cause, dans cette couche, une dilatation puis une contraction périodique, ce qui mène à penser à un piston acoustique agissant sur le reste du gaz. Le déplacement du piston du gaz peut être estimé en utilisant les lois du gaz idéal [23] :

$$\partial x(t) = 2\pi\mu_g \frac{\bar{\phi}_{ac}(t)}{T_0} = \frac{\theta\mu_g}{T_0\sqrt{2}} \exp[j(\omega t - \frac{\pi}{4})] \quad (II.15)$$

Si le reste du gaz répond aux actions du piston de la façon adiabatique, la pression acoustique dans la cellule peut être réduite à la loi du gaz adiabatique  $PV^\gamma = \text{Constante}$  où  $\gamma$  est le rapport des chaleurs spécifiques, ce qui implique que la variation de la pression soit donnée par :

$$\partial P(t) = \frac{\gamma P_0}{V_0} \partial V = \frac{\gamma P_0}{l_g} \partial x(t) \quad (II.16)$$

En introduisant l'équation (II.15) dans (II.16) on trouve :

$$\partial P(t) = \frac{\gamma P_0}{l_g} \frac{\theta\mu_g}{T_0\sqrt{2}} \exp[j(\omega t - \frac{\pi}{4})] \quad (II.17)$$

En posant :

$$Q = \frac{\gamma P_0 \theta}{\sqrt{2} l_g a_g T_0} \quad (II.18)$$

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

$$\Delta P(t) = Q_1 \cos(\omega t - \frac{\pi}{4}) - Q_2 \sin(\omega t - \frac{\pi}{4}) \quad (II.19)$$

avec  $Q_1, Q_2$  les parties réelle et imaginaire de  $Q$ .

En remplaçant  $\theta$  par son expression, on obtient :

$$Q = \frac{\alpha I_0 \gamma P_0}{2\sqrt{2} \kappa_s l_g a_g T_0 (\alpha^2 - \sigma_s^2)} \frac{(r-1)(b+1) \exp(\sigma_s l) - (r+1)(b-1) \exp(-\sigma_s l) + 2(b-r) \exp(-\alpha l)}{(g+1)(b+1) \exp(\sigma_s l) - (g-1)(b-1) \exp(-\sigma_s l)} \quad (II.20)$$

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

### II.3.3. Détermination du coefficient d'absorption :

Pour un échantillon épais et optiquement opaque, tel est le cas des échantillons de CuInSe<sub>2</sub> que l'on va analyser, le coefficient d'absorption est donné par la relation :

$$\alpha = \frac{1}{\mu_e} \frac{q^2 + q\sqrt{2-q^2}}{1-q^2} \quad (II.21)$$

où  $q$  est le signal PA normalisé d'amplitude que l'on mesure.

### II.4. Modèle de L.C.M Miranda (MR) :

Ici, nous allons revoir l'extension apportée par Miranda au modèle RG dans l'étude de l'effet PA dans les semiconducteurs en prenant en considération les deux caractéristiques importantes qui ont été négligées sur le comportement des porteurs sous excitation à variation temporelle à savoir la diffusion et la recombinaison des porteurs. [24]

### II.4.1. Formulation :

La configuration de la cellule PA, montrée dans la figure II-2, est utilisée dans ce modèle. La distribution de la température  $\phi_s(x,t)$  est la solution de :

$$\frac{\partial^2 \phi_s}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \phi_s}{\partial t} - \frac{Q_s(x,t)}{\kappa_s}, \quad -l_s < x < 0 \quad (II-22)$$

avec  $Q_s(x,t)$  est la densité de puissance thermique produite a un point  $x$  de l'échantillon. La densité de puissance thermique générée dans l'échantillon peut être écrite comme suit :

$$Q_s = \varepsilon h\nu \frac{\partial n(x,t)}{\partial t} \quad (II-23)$$

où  $\varepsilon$  est l'efficacité de conversion de lumière en chaleur.

En négligeant la diffusion des porteurs et la recombinaison, le taux de changement de concentration des porteurs dans la bande de conduction dû au pompage de la lumière modulé est :

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = \frac{\beta I_0}{h\nu} \exp(\beta x) \exp(j\omega t) \quad (II-24)$$

en combinant les équations (II-26) et (II-27), la densité de chaleur devient alors :

$$Q_s = \beta I_0 \exp(\beta x) \exp(j\omega t) \quad (II-25)$$

qui est l'expression utilisée jusqu'à présent dans les théories de l'effet PA.

Dans le cas des semiconducteurs il est important de prendre en considération la diffusion et la recombinaison des porteurs dans la description des porteurs sous excitations à temps variable. La concentration des porteurs est déterminée de l'équation complète de la diffusion des porteurs, à savoir,

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = -\frac{n}{\tau} + D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} + \frac{\beta I_0}{h\nu} \exp(\beta x) \exp(j\omega t) \quad -l_s < x < 0 \quad (II-26)$$

où  $D$  et  $\tau$  sont respectivement le coefficient de diffusion des porteurs et le temps de recombinaison.

L'équation (II-29) avec les conditions aux limites qui exigent que le taux de l'excès de diffusion des porteurs envers la surface doit être égale au taux de recombinaison de surface, qui spécifie complètement la concentration des porteurs.

$$-D \left. \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = v_s n(0,t) \quad (II-27 a)$$

$$D \left. \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} \right|_{x=-l_s} = v_s n(-l_s,t) \quad (II-27 b)$$

où  $v_s$  est la vitesse de recombinaison surfacique; dans le cas où les conditions aux limites se réduisent à  $n(0,t) = n(-l_s,t) = 0$ .

La solution de l'équation (II-28) avec les conditions aux limites appropriées prises en considération est :

$$n(x,t) = \frac{\beta I_0}{h\nu D (\beta^2 - \alpha^2)} \left[ \chi_1 \exp(\alpha x) + \chi_2 \exp(-\alpha x) - \exp(\beta x) \right] \exp(j\omega t) \quad (II-28)$$

où  $\alpha^2 = \frac{(1 + j\omega\tau)}{D\tau}$ , et

$$\chi_1 = \frac{\left(1 + \frac{v_s}{v_d}\right) \left(\frac{\beta}{\alpha} + \frac{v_s}{v_d}\right) \exp(\alpha l_s) - \left(1 - \frac{v_s}{v_d}\right) \left(\frac{\beta}{\alpha} - \frac{v_s}{v_d}\right) \exp(-\beta l_s)}{\left(1 + \frac{v_s}{v_d}\right)^2 \exp(\alpha l_s) - \left(1 - \frac{v_s}{v_d}\right)^2 \exp(-\alpha l_s)} \quad (II-29)$$

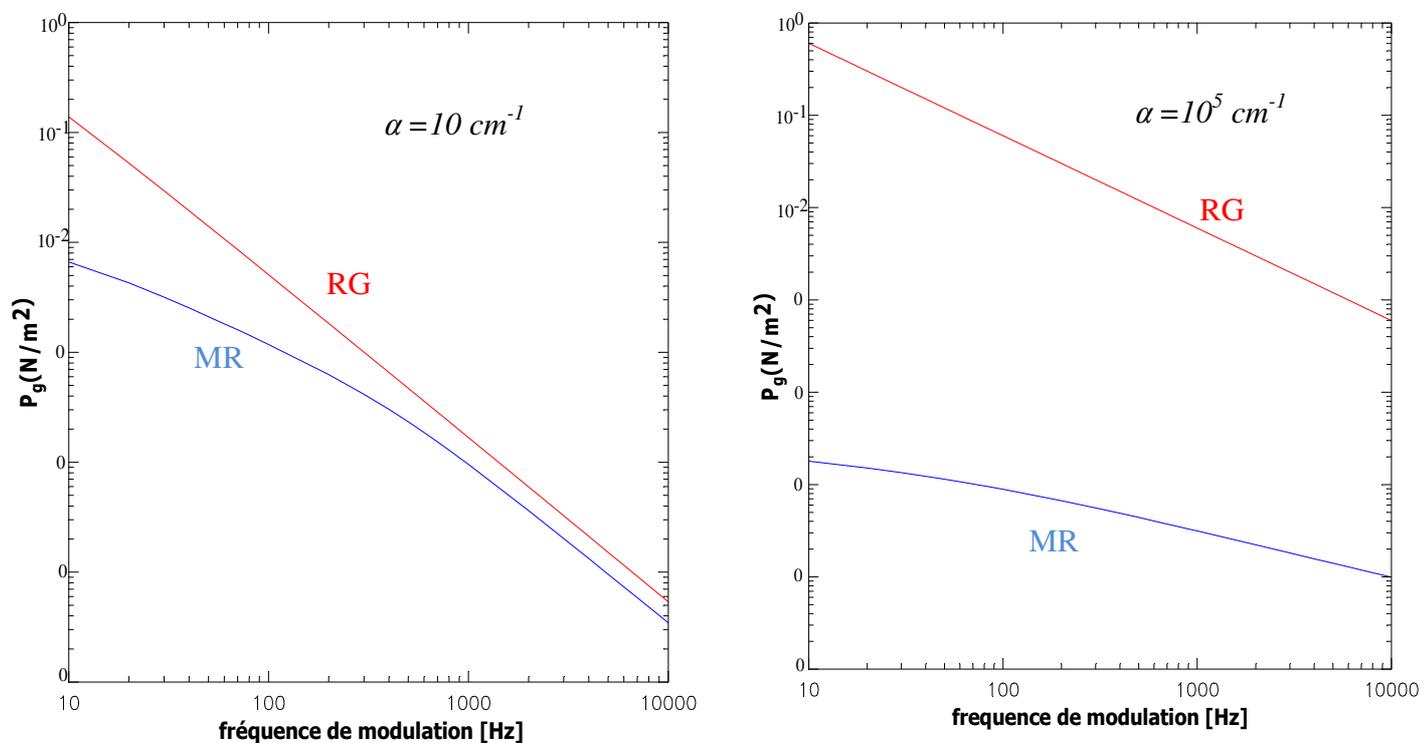
$$\chi_2 = \frac{\left(1 - \frac{v_s}{v_d}\right) \left(\frac{\beta}{\alpha} + \frac{v_s}{v_d}\right) \exp(-\alpha l_s) - \left(1 + \frac{v_s}{v_d}\right) \left(\frac{\beta}{\alpha} - \frac{v_s}{v_d}\right) \exp(-\beta l_s)}{\left(1 + \frac{v_s}{v_d}\right)^2 \exp(\alpha l_s) - \left(1 - \frac{v_s}{v_d}\right)^2 \exp(-\alpha l_s)} \quad (II-30)$$

avec  $v_d = D\alpha$  est la vitesse de recombinaison des porteurs. En substituant l'équation (II-28) dans l'équation (II-22), la source de chaleur dans l'échantillon est alors :

$$Q_s = \frac{j\omega\beta I_0}{D (\beta^2 - \alpha^2)} \left[ \chi_1 \exp(\alpha x) + \chi_2 \exp(-\alpha x) - \exp(\beta x) \right] \exp(j\omega t) \quad (II-31)$$

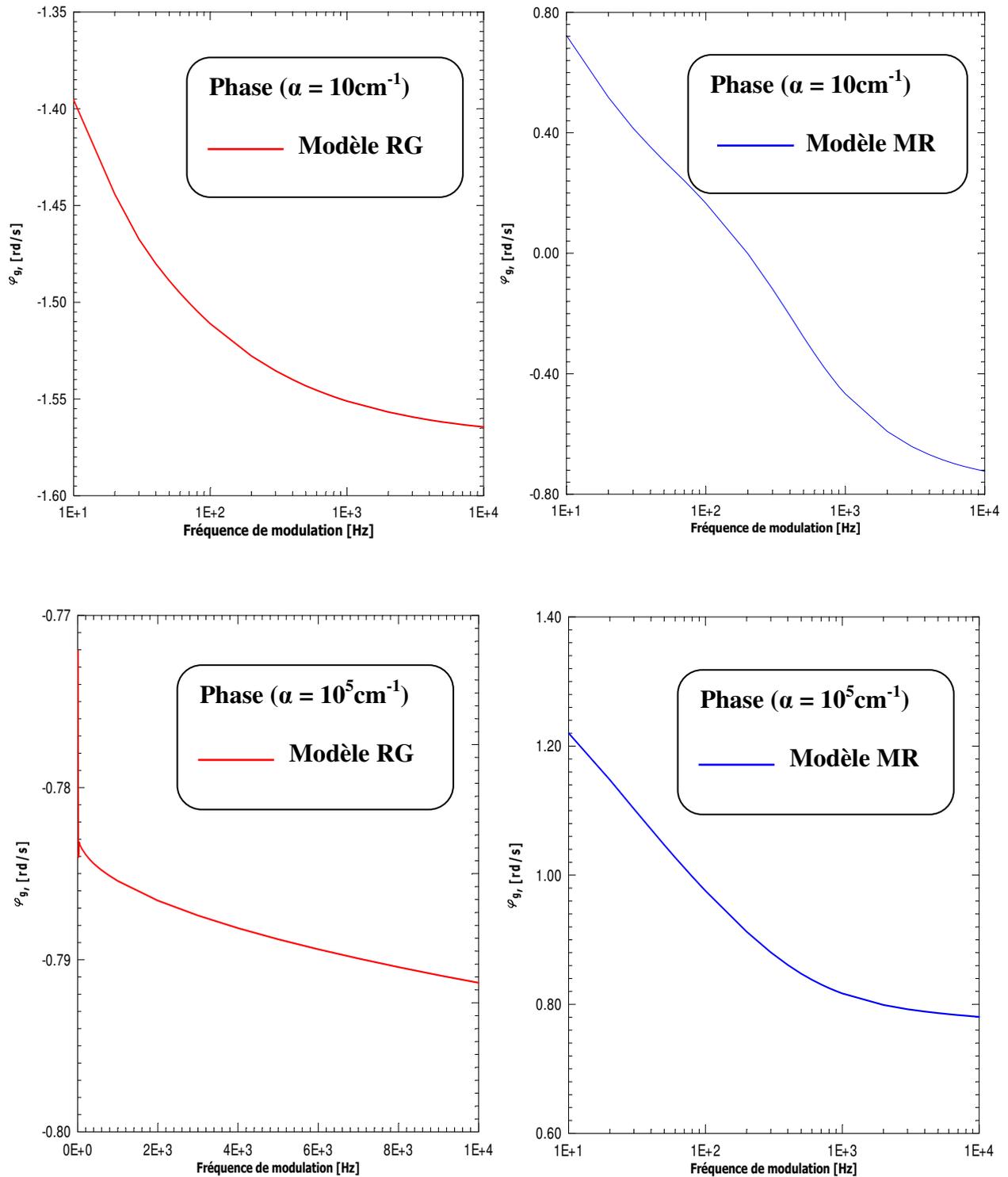
#### II.4.2. Comparaison entre les modèles RG et MR :

La figure II.4 illustre la différence apportée par le complément du modèle de Miranda (MR) au modèle de base de Rosencwaig et Gersho (RG) par rapport à la variation du signal PA d'amplitude en fonction de la fréquence de modulation pour deux valeurs du coefficient d'absorption  $\alpha$ . On remarque que l'amplitude du signal PA décroît considérablement pour des valeurs de  $\alpha$  élevées. Dans cette étude, les courbes ont été obtenues en supposant une configuration d'une cellule fabriquée en acier inoxydable et que le gaz utilisé soit de l'air. En ce qui concerne les paramètres électriques de l'échantillon on a supposé ceux de  $\text{CuInSe}_2$ .



**Figure II. 4: Amplitude du signal PA selon les modèles (RG) et (MR) pour des coefficients d'absorption faible et élevé.**

Le comportement de la phase du signal PA avec le coefficient d'absorption  $\alpha$  est représenté dans la figure II.5.



**Figure II.5:** la distribution de la phase du signal PA en fonction de la fréquence de modulation selon (RG) et (MR) pour des coefficients d'absorptions faibles et élevées

On remarque que la phase du signal PA est beaucoup plus affectée par les paramètres de transport que l'amplitude du signal PA.

## II.5. Modèle de Sablikov et Sandomirskii (SS) :

Ce complément au modèle de base de Rosencwaig et Gersho est considéré dans la littérature le plus proche à décrire l'effet photoacoustique (EPA) dans les semiconducteurs. Il a été développé dans la région fondamentale d'absorption en prenant en considération la génération d'électrons et de trous libres et de leurs diffusions et recombinaisons.

La température dans la surface éclairée du semiconducteur est calculée sous une forme générale. Les mesures PA permettent de déterminer la longueur de diffusion des porteurs, la vitesse de recombinaison, la durée de vie aussi bien que le coefficient d'absorption de la lumière. La différence qualitative des résultats de la théorie de (RG) est démontrée.

Dans la théorie conventionnelle (EPA) dans les solides le fait le plus évident a été ignoré qui dit que les excitations d'électrons ayant une durée de vie finie sont générées dans le processus d'absorption de la lumière. Les possibilités de la spectroscopie PA s'avèrent être étendues puisque l'EPA contient des informations sur les processus de transport. En l'appliquant sur les semiconducteurs il est possible d'utiliser l'EPA pour déterminer la longueur de diffusion des porteurs de courant (L), la vitesse effective de recombinaison de surface (s), la durée de vie ( $\tau$ ) aussi bien d'étudier les hétérogénéités. [25-26]

### II.5.1. Calcul de la réponse (PA) :

Le microphone détecte la pression variable dans le gaz, Q, qui est associé avec la température variable  $\Delta T(\omega)$  sur la surface de l'échantillon.

$$Q = \frac{\gamma P_0}{L_g T_0} \alpha_g^{1/2} \omega^{-1/2} \Delta T(\omega) e^{-j\pi/4} \quad (II - 32)$$

$\gamma$  est le rapport adiabatique du gaz,  $P_0$  est la pression et  $T_0$  est la température ambiante.

La concentration des porteurs à l'état de non-équilibre ( $\Delta p$ ) dans l'échantillon est décrite par l'équation :

$$\frac{\partial \Delta p}{\partial t} - D \frac{\partial^2 \Delta p}{\partial x^2} = -\frac{\Delta p}{\tau} + \alpha \frac{I_0}{E_0} e^{-\alpha x} \quad (II - 33)$$

Le flux des porteurs est décrit par la vitesse de recombinaison de surface s :

$$-D \frac{\partial \Delta p}{\partial x} \Big|_{x=\omega} = -s \Delta p(\omega) + \frac{I_0}{E_0} (1 - e^{-\alpha \omega}) \quad (II-34)$$

La solution de l'équation de diffusion thermique pour un échantillon semiconducteur de la température à la surface est la suivante :

$$\Delta T = \frac{1}{k_s \eta} \left( W_s + \frac{W_1}{\alpha + \eta} e^{-\alpha \omega} + \frac{W_2}{\beta + \eta} \right) \quad (II-35)$$

où

$$\beta = \frac{(1 + j\omega\tau)^{1/2}}{L} \quad \text{avec } L = D\tau$$

$$\eta = (1 + j) \left( \frac{\omega}{2\alpha_s} \right) \quad (II-36)$$

$$W_s = I_0 \left[ 1 - e^{-\alpha \omega} - \frac{E_g}{E_0} \frac{\beta}{\beta + sD^{-1}} + \frac{E_g}{E_0} \frac{\alpha(\beta + sD^{-1}) + \beta^2}{(\alpha + \beta)(\beta + sD^{-1})} e^{\alpha \omega} \right] \quad (II-37)$$

$$W_1 = \alpha I_0 \left[ 1 - \frac{E_g}{E_0} \left( 1 + \frac{1}{L^2(\alpha^2 - \beta^2)} \right) \right] \quad (II-38)$$

$$W_2 = I_0 \frac{E_g}{E_0} \frac{(\alpha^2 - \beta^2) + (\beta^2 + \alpha sD^{-1}) e^{-\alpha \omega}}{L^2(\alpha^2 - \beta^2)(\beta + sD^{-1})} \quad (II-39)$$

La figure II.6 illustre la différence apportée par le complément du modèle de Sablikov et Sandomirskii (SS) au modèle de base de Rosencwaig et Gersho (RG) par rapport à la variation du signal PA d'amplitude en fonction de la fréquence de modulation pour deux valeurs du coefficient d'absorption  $\alpha$ . On remarque bien que pour de faibles coefficients d'absorption  $\alpha$  la différence entre les deux modèles devient importante en augmentant la fréquence de modulation. Par contre pour des coefficients d'absorption élevés les deux modèles ont la même tendance.

De même que dans le cas du complément de Miranda, l'influence des paramètres de transport sur la réponse PA est plus claire quand la phase du signal PA soit considérée, voir la figure II.7.

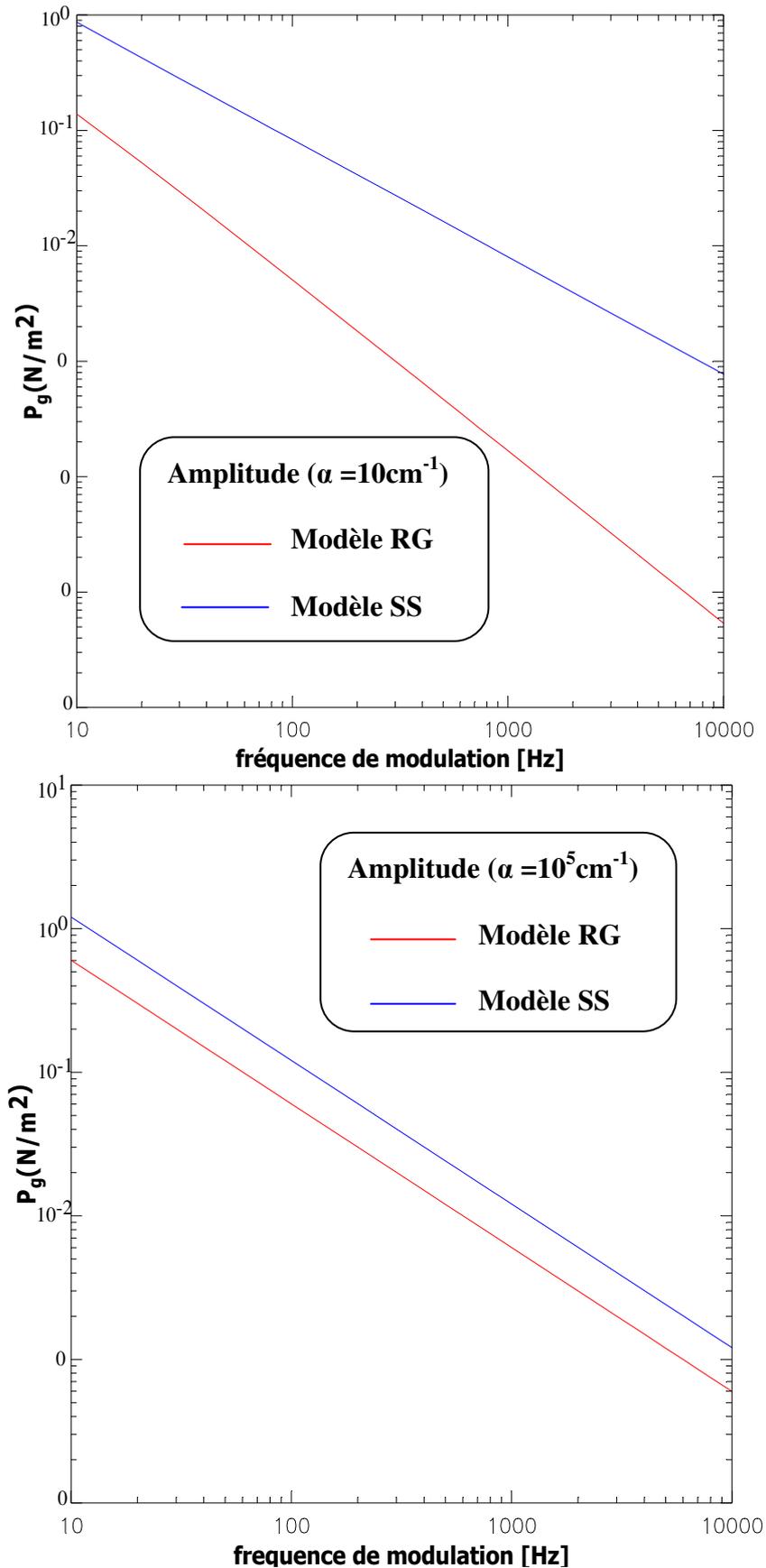
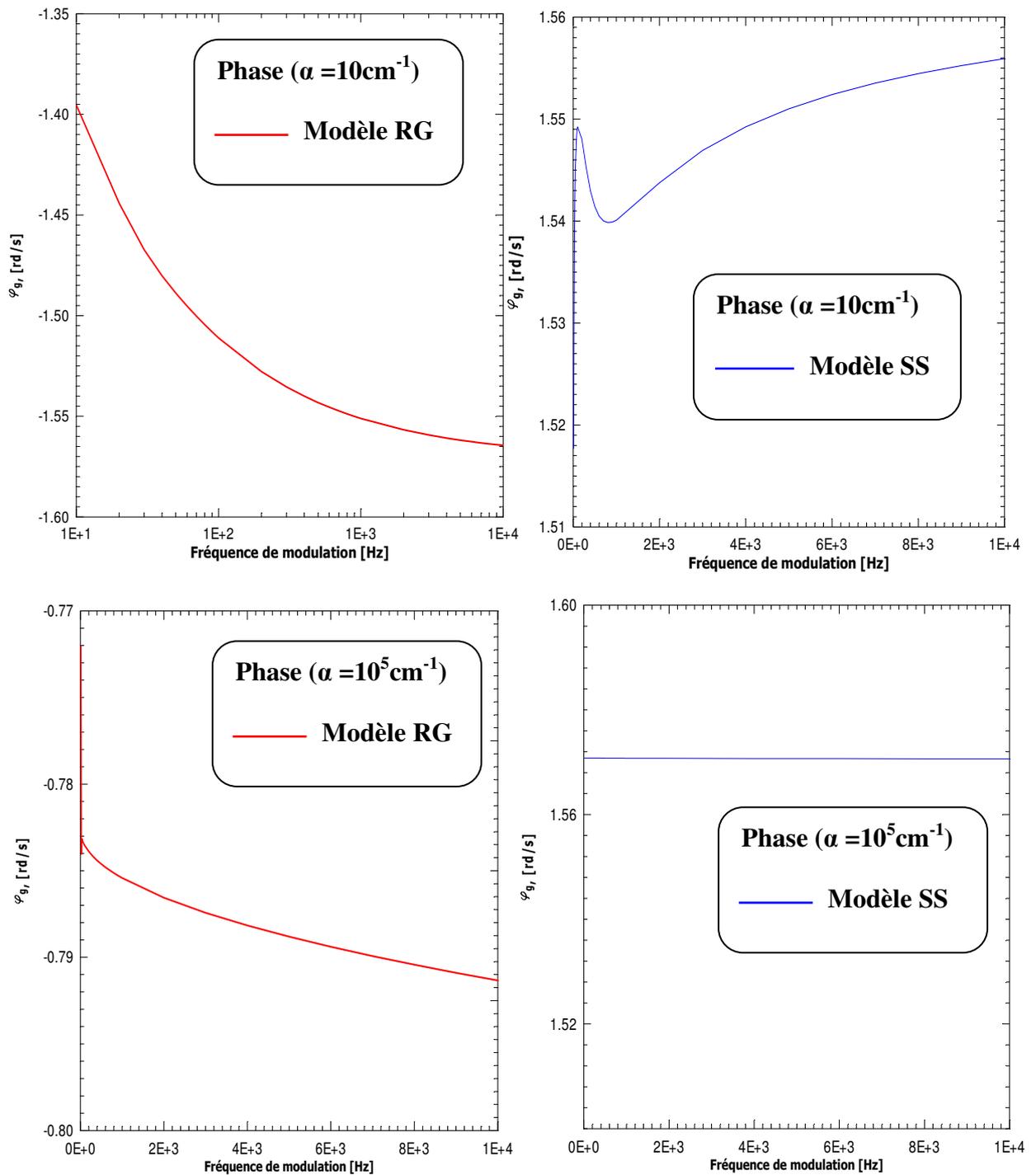


Figure II.6: Amplitude du signal PA selon (RG) et (SS) pour des coefficients d'absorption faible et élevé.



**Figure II.7:** la distribution de la phase du signal PA en fonction de la fréquence de modulation selon (RG) et (SS) pour deux coefficients d'absorption (faible et élevé).

**II.6.Conclusion :**

La spectroscopie PA est une technique importante fournissant des informations directes sur les processus d'absorption non-radiatives qui sont associés aux mécanismes de pertes d'énergie dans les dispositifs électroniques.

Ici, nous avons présenté un rappel théorique sur l'effet photoacoustique dans les semiconducteurs. Trois modèles ont été revus et simulés. On a constaté que pour l'amplitude du signal PA les trois modèles convergent, c'est-à-dire qu'ils donnent la même tendance. Par conséquent, le modèle de base de Rosencwaig et Gersho peut être utilisé pour interpréter les résultats pratiques obtenus en employant la spectroscopie de photoacoustique dans l'étude des échantillons massifs semiconducteurs. Par contre, en ce qui concerne la phase du signal PA, celle-ci est trouvée d'être beaucoup plus sensible aux paramètres de transport de l'échantillon semiconducteur. Par conséquent, il est recommandé d'utiliser le modèle de Sablikov et Sandomirskii (SS) pour l'interprétation des données PA pratiques des échantillons semiconducteurs massifs.

## **Chapitre III**

# **Etude photoacoustique de monocristallins de CuInSe<sub>2</sub>**

### III.1. Introduction:

Cela fait déjà trois décennies que le composé semiconducteur  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) et ses alliages  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGS) soulèvent beaucoup d'intérêt à cause de leurs applications pratiques dans la technologie terrestre et spatiale des systèmes photovoltaïques. Les cellules solaires à base de ces composés ont atteint une efficacité de conversion excédant 19% [27]. Cependant, malgré le progrès dans les techniques de fabrication, les dispositifs à base de ces composés ont un long parcours à faire pour pouvoir atteindre leur limite de rendement qui a été estimée théoriquement à 25%. Le progrès est ralenti par un manque de compréhension de la structure complexe des défauts chimiques intrinsèques de ces composés.

La technique spectroscopique de photoacoustique (SPA) est non destructive, n'exigeant pas de contacts et permet d'étudier le canal non radiatif des échantillons (généralement c'est le canal responsable des pertes dans les dispositifs). L'autre grand avantage de la SPA est sa capacité d'analyser l'échantillon en profondeur, ce qui permet de vérifier l'homogénéité de l'échantillon.

Dans ce chapitre, on présente une étude photoacoustique sur des échantillons monocristallins de  $\text{CuInSe}_2$  n'ayant subi aucun préalable traitement. On a sélectionné des échantillons de conductivité électrique n et p et qui sont pris de différents lingots. Les défauts observés dans la queue des spectres PA ont été étudiés en tenant compte des différents modèles proposés dans la littérature sur la formation des défauts dans les ternaires et quaternaires. On exploite la propriété de la SPA en ce qui concerne l'analyse en profondeur en vous présentant une étude photoacoustique d'un échantillon en jouant sur la fréquence de modulation de la source d'excitation pour vérifier son homogénéité.

### III.2. Préparation des échantillons :

#### III.2.1. Croissance de lingots :

Le four de Bridgman à translation verticale (de l'université de Salford – Grande Bretagne) a été utilisé pour la croissance des lingots cristallins du composé  $\text{CuInSe}_2$  [3]. Ce four est à deux zones de température. Une composition stœchiométrique des éléments (Cu, In et Se) de pureté 99.999% (5N) est préparée en premier lieu, mise dans une ampoule en quartz propre et puis portée à une pression de  $10^{-7}$  torr avant le scellement. Pour éviter l'absorption des gaz par les

parois du tube de quartz, celle-ci est vidée continuellement puis chauffée à la température d'adoucissement à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 24 heures.

Une charge pré-réagie de  $\text{CuInSe}_2$  en poudre scellée dans une ampoule est montée dans la zone haute et puis elle est chauffée jusqu'à la température de  $1050^\circ\text{C}$  à un taux approximatif de  $80^\circ\text{C}/\text{heure}$ . La température de la zone froide est normalement contrôlée à  $900^\circ\text{C}$  et le gradient de température entre les zones est dans la gamme [ $15, 20^\circ\text{C}/\text{cm}$ ]. Après une durée de 48 heures à  $1050^\circ\text{C}$  le four est déplacé le long de l'ampoule à une vitesse de  $1\text{ mm}/\text{heure}$  jusqu'à ce que la charge solidifiée entière, se trouve dans la zone froide.

L'ampoule est refroidie à un taux de  $1^\circ\text{C}/\text{heure}$  jusqu'à  $750^\circ\text{C}$  en utilisant un contrôleur de température programmable. A  $750^\circ\text{C}$ , le taux de refroidissement peut être augmenté à  $2^\circ\text{C}/\text{heure}$ , à  $650^\circ\text{C}$  à  $3^\circ\text{C}/\text{heure}$  et au-dessous  $400^\circ\text{C}$  un taux de refroidissement plus élevé peut être utilisé, approximativement  $6^\circ\text{C}/\text{heure}$ . La durée prise pour la croissance d'un lingot est approximativement 24 jours. La figure (III.1) montre un lingot typique produit par la croissance de Bridgman [3].



**Figure (III.1) : Une image d'un lingot préparé en utilisant un four de Bridgman à translation verticale [3].**

### III.2.2. Polissage et traitement chimique :

Les échantillons  $\text{CuInSe}_2$  que nous avons utilisé dans notre étude sont des monocristaux de conductivité électrique n et p ayant des épaisseurs qui ne dépassent pas  $1\text{ mm}$ . Ils étaient

coupés à l'aide d'un fil en diamant à partir de lingots monocristallins. Ce procédé de découpage en rondelles minces (d'une épaisseur qui peut aller jusqu'à 2 mm) laisse des défauts visuels considérables sur les surfaces des échantillons. Pour surmonter cet obstacle, on recourt au polissage mécanique. Celui-ci a pour objectif de rendre les faces des rondelles lisses, uniformes, réfléchissantes et brillantes. On utilise deux étapes de polissage (dur et fin) :

1. Etape 1 : on utilise de la pâte en diamant donnant un degré de polissage de  $1 \mu\text{m}$ .
2. Etape 2 : une solution contenant de la poudre de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans un système mécanique rotatif et vibratoire à la fois donnant un degré de polissage de  $0.05 \mu\text{m}$ .

Ce processus de polissage mécanique est suivi par un traitement chimique à l'aide d'une solution contenant 1% de brome dans du méthanol afin de nettoyer les surfaces de l'échantillon de tout résidu (les restes de graisse, de polissage mécanique, etc.). Ce genre de solution est trouvé non nuisible à la composition stoechiométrique du composé [28]. Ce traitement chimique est suivi par un rinçage dans l'eau dé-ionisée.

### III.2.3. Détermination de la conductivité électrique :

Pour déterminer la conductivité d'un échantillon on utilise la méthode des deux pointes. L'écart entre les deux pointes doit être faible. Les bouts des aiguilles sont connectés à un galvanomètre suivant la figure (III.2). On chauffe une pointe à l'aide d'un fer à souder et on observe la déviation de l'aiguille du galvanomètre. Cette déviation indique la direction du mouvement des électrons.

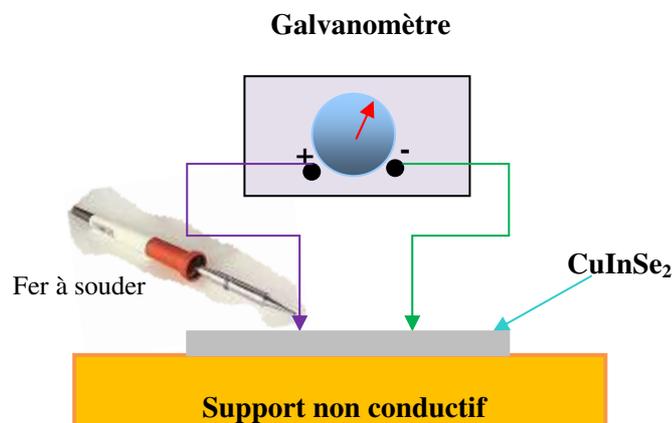


Figure (III.2) : Mesure du type de la conductivité électrique des échantillons.

### III.2.4. Détermination de la composition des échantillons :

La spectroscopie de fluorescence à énergie dispersive aux rayons X a été utilisée pour vérifier la composition des échantillons. Le tableau III.1 donne le type de conductivité électrique, l'épaisseur et les compositions des échantillons utilisés. Tous les échantillons exposent un manque de Cu par rapport à la composition stœchiométrique indépendamment de la conductivité électrique de ceux-ci. On peut dire que le défaut  $V_{\text{Cu}}$  va jouer un rôle important dans l'établissement des états de défauts dans ces échantillons.

**Tableau III.1 : Type, épaisseur et compositions des échantillons utilisés.**

Echantillon	Type de conductivité	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Cu Atomique%	In Atomique%	Se Atomique%
N-CIS	<b>n</b>	800	23.126	25.258	50.268
CIS4	<b>n</b>	1125	23.474	26.258	50.268
CIS17	<b>p</b>	575	22.653	26.32	51.027
S21	<b>p</b>	1500	24	25.5	50.5

### III.3. Instrumentation de la SPA :

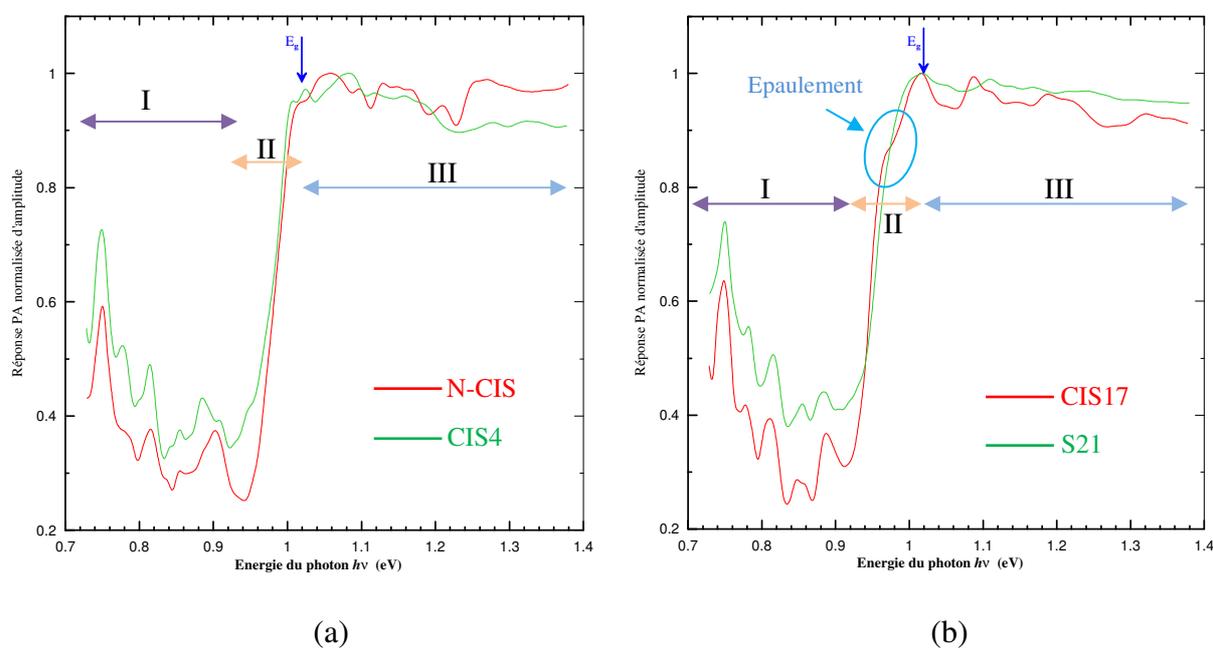
Le spectromètre PA utilisé appartient à l'université de Salford (Manchester – Grande Bretagne) où les mesures ont été faites par Prof. Zegadi Ameer. Ce spectromètre photoacoustique a été décrit brièvement dans le deuxième chapitre, on donne ici une description détaillée de ses composantes. Une lampe halogène de puissance de 300 W au xénon à arc court est utilisée comme source de radiation. Le faisceau lumineux est modulé ON-OFF à l'aide d'un hacheur. Le faisceau lumineux est dispersé à l'aide d'un monochromateur de haute précision dans la région optique proche à l'infrarouge. Dans la région d'intérêt (0.7 à 1.4 eV correspondant aux longueurs d'ondes 900 nm – 1700 nm) on a utilisé une grille de haute efficacité. Le faisceau monochromatique modulé est ensuite filtré à l'aide d'un filtre passe-bande. Le faisceau est ensuite dirigé à l'aide d'un miroir elliptique sur l'échantillon enfermé dans la cellule PA. Cette dernière est de forme rectangulaire et fabriquée en acier inoxydable. Le microphone très sensible est utilisé. Le signal de sortie est amplifié en utilisant un amplificateur à verrouillage. Son signal

de sortie est envoyé sur un voltmètre numérique. Un ordinateur fait l'acquisition des données et contrôle le monochromateur. Le signal PA est enregistré en fonction de la longueur d'onde pour une fréquence de modulation [6].

#### III.4. Mesures photoacoustiques :

Les spectres PA sont corrigés par rapport à la distribution spectrale du système optique, le microphone et la cellule en normalisant la réponse photoacoustique de l'échantillon par rapport à celle de la poudre de carbone noir. Les mesures PA ont été faites en majorité à la fréquence de modulation de 112 Hz à la température ambiante donnant une longueur de diffusion thermique  $\mu_s=120 \mu\text{m}$  dans un échantillon de  $\text{CuInSe}_2$ . Une cellule fabriquée en acier inoxydable de géométrie rectangulaire a été utilisée dans les mesures [6,18].

La figure (III.3) montre les spectres du signal normalisé PA d'amplitude mesurés à partir d'échantillons monocristallins vierges de  $\text{CuInSe}_2$ : (a) des échantillons de type n ; (b) des échantillons de type p. On note que chacun des spectres présentés comprend trois régions distinctes : la région de transparence (I), la région du bord fondamental (II) et la région de saturation (III) que l'on indique sur la figure (III.3.a).

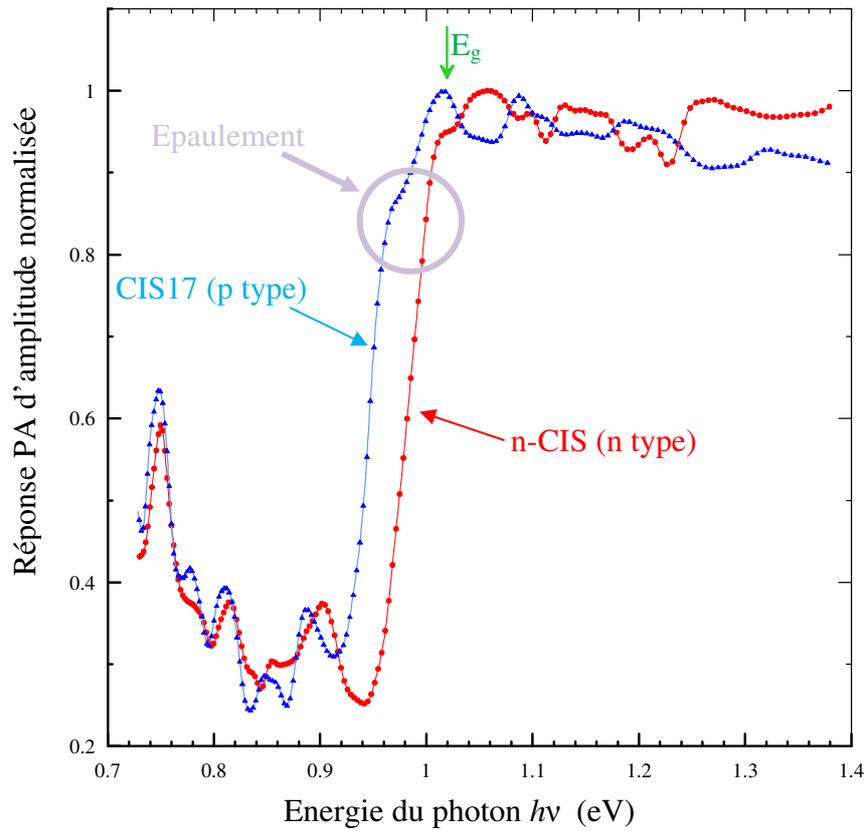


**Figure III.3: Mesures du signal photoacoustique normalisé d'amplitude obtenues des échantillons monocristallins de  $\text{CuInSe}_2$  : (a) type n et (b) type p.**

La limite du bord fondamental est indiquée à l'aide d'une flèche et marquée  $E_g$  sur les spectres. Sa valeur correspond à 1.02 eV qui est la plus répandue hauteur de gap de ce composé selon la littérature. On remarque que celle-ci coïncide bien avec la limite supérieure des spectres photoacoustiques. Chaque spectre comprend trois régions distinctes :

1. La région I, dite région de transparence, où  $h\nu < 0.92$  eV, l'absorption est supposée être nulle. On remarque la présence de plusieurs pics ayant diverses intensités. Ces pics sont attribués à la présence de défauts (des transitions entre les états de défauts et les bandes de conduction/valence) [29].
2. La région II, dite région du bord fondamental, où  $0.92 \leq h\nu \leq E_g$ . On remarque dans cette région que tous les spectres montrent une montée raide jusqu'à  $E_g$  la limite du bord fondamental. La manière de montée indique la nature de la transition principale (directe ou indirecte). Les changements dans la pente de cette courbe indiquent la présence de défauts légers.
3. La région III, dite région de saturation, où le coefficient d'absorption atteint sa valeur maximale. Cette région décrit beaucoup plus la surface de l'échantillon. Les pics observés dans cette région et qui varie d'un échantillon à un autre sont dus aux effets de réflexion [29].

Il est à noter la présence d'un épaulement sur le bord fondamental des échantillons de conductivité électrique p en plus par rapport aux échantillons de type n, voir la figure (III.3.b). Cet épaulement est une caractéristique des échantillons de type p. On associe cet épaulement à un défaut de niveau, probablement dû à un défaut accepteur. Sa concentration diffère d'un échantillon à un autre. Ce genre de défaut contrôle la conductivité de l'échantillon. Cet épaulement apparaît plus nettement en superposant les spectres mesurés des deux type (n et p), voir la figure (III.4). L'identification du défaut à l'origine de cette caractéristique n'est pas facile. Son énergie d'ionisation est de 39 meV (en supposant une hauteur de gap de 1.01eV). Cette valeur est typique pour un accepteur superficiel dans le  $\text{CuInSe}_2$  qui est  $V_{\text{Cu}}$ .



**Figure III.4: Comparaison entre les réponses PA obtenues des échantillons des deux types (n et p).**

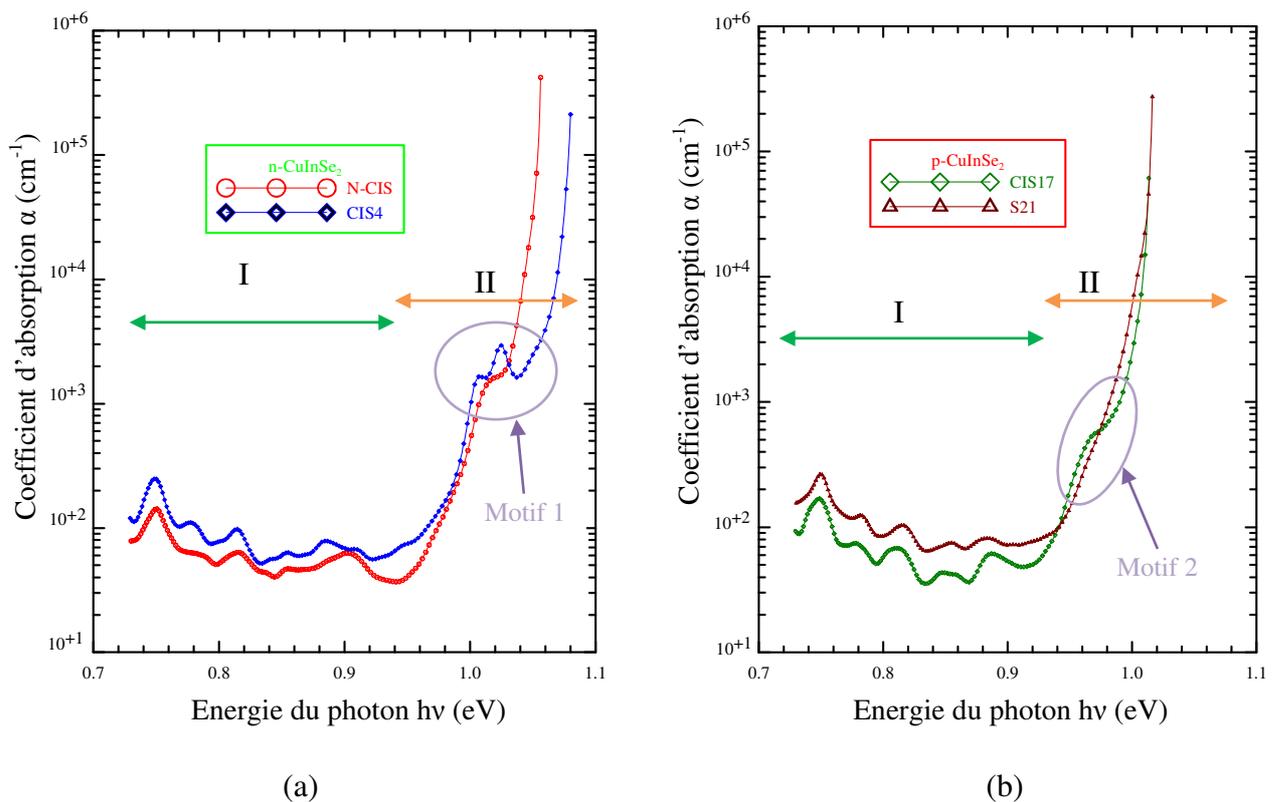
### III.5. Dépendances spectrales du coefficient d'absorption :

Les dépendances spectrales du coefficient d'absorption sont déterminées dans la gamme des régions I et II, c-à-d  $0.92 \leq h\nu \leq E_g$  (à la limite du bord fondamental) en utilisant l'équation (II.21). Celle-ci est comme suit :

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

où  $q$  est l'amplitude du signal photoacoustique normalisé et  $\mu_s$  est la longueur de diffusion thermique de l'échantillon. Puisque nos mesures ont été faites à la fréquence de 112 Hz,  $\mu_s = 120 \mu\text{m}$ .

Les dépendances spectrales du coefficient d'absorption dans la gamme d'intérêt de nos échantillons sont montrées dans la figure (III.5) ((a) les échantillons de type n et (b) les échantillons de type p). On remarque que les spectres d'absorption des échantillons montrent deux régions distinctes (régions I et II). La région I est celle de transparence. Elle s'étend de 0.7 à 0.92 eV. Elle contient les pics détectés par la SPA et dont chaque pic reflète la présence d'un défaut profond qui peut être de nature donneur ou accepteur. La région II est celle du bord fondamental. La montée en valeur indique le type de la transition fondamentale (directe ou indirecte). On remarque d'après les courbes que ce soit du type n ou du type p, la présence d'un épaulement qui est indiqué par un cercle (les motifs I et II) qui est une caractéristique de la présence d'un défaut superficiel ce qui donne une différence entre les spectres obtenus des différents échantillons. La nature du défaut superficiel ne peut être indiquée (donneur ou accepteur) vu le haut degré de compensation du composé  $\text{CuInSe}_2$ . On remarque que le coefficient d'absorption atteint une valeur en excès de  $10^{+5} \text{ cm}^{-1}$  à la limite du bord fondamental et c'est pour cela que ce composé est d'intérêt dans le domaine photovoltaïque.



**Figure III.5 : Dépendances spectrales du coefficient d'absorption déterminées à partir des spectres PA mesurés des échantillons monocristallins de  $\text{CuInSe}_2$  ((a) type n et (b) type p).**

Un regard attentif sur la dépendance spectrale du coefficient d'absorption dans le bord fondamental nous montre que celui-ci suit une allure bien spécifique. Les figures III.6 et III.7 illustrent, respectivement, les spectres du coefficient d'absorption des échantillons de CuInSe<sub>2</sub> de type n et de type p dans cette région :

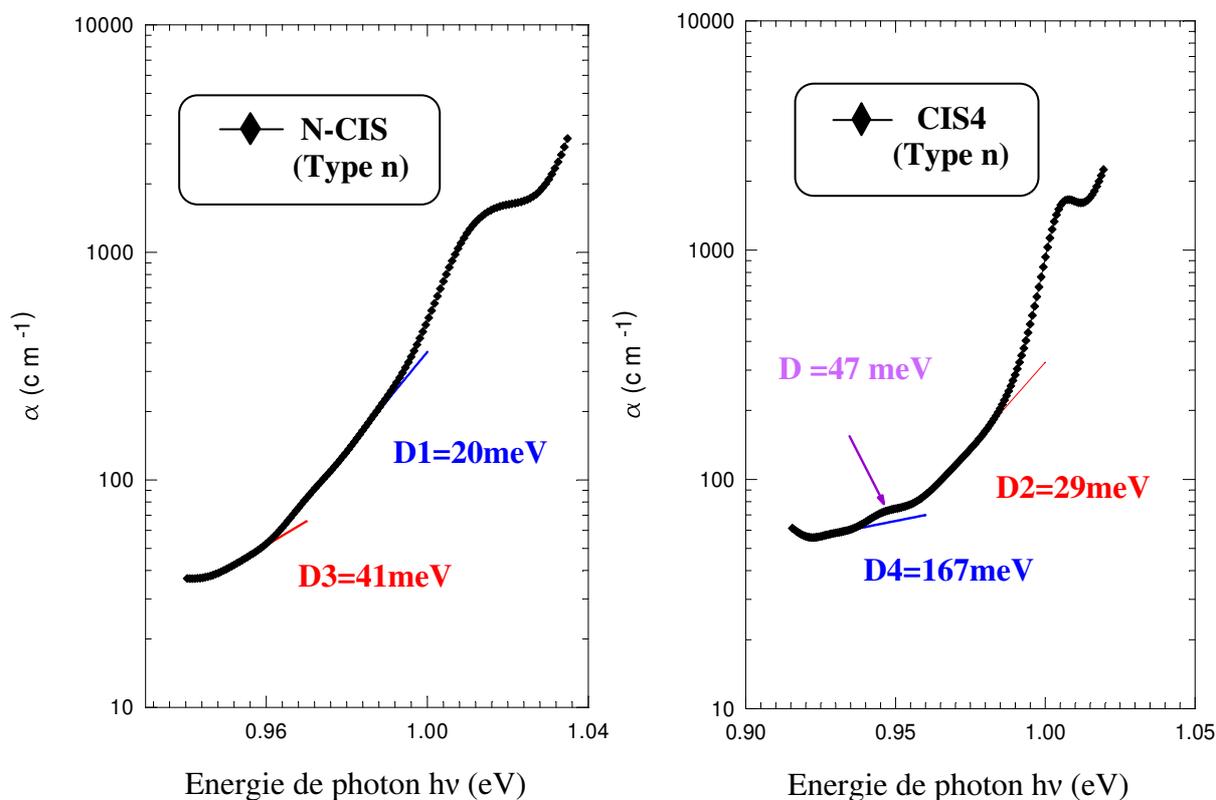
- Une première région où tous les spectres suivent une loi exponentielle de la forme suivante [30] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_0}\right) \tag{III.2}$$

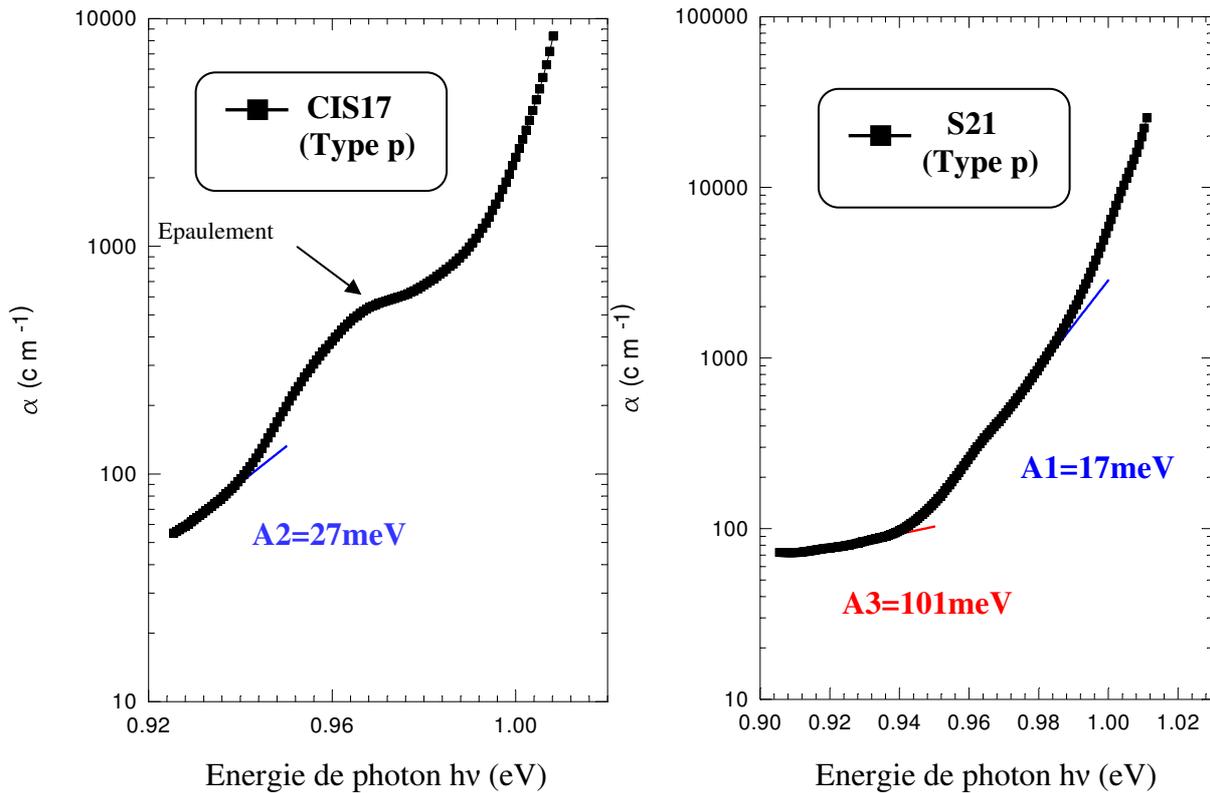
où E<sub>0</sub> est un paramètre qui caractérise l'extension de la queue de la densité des états dans la bande interdite.

- La deuxième région se distingue par l'épaule.
- La troisième région se distingue par l'augmentation rapide du coefficient d'absorption à des valeurs supérieures à 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>.

En appliquant la relation (III.2) aux spectres des échantillons de type n on trouve plusieurs niveaux : 20 meV et 41 meV pour l'échantillon N-CIS, 29 meV, 47 meV et 167 meV pour le cas de l'échantillon CIS4.



**Figure III.6: Le coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de l'énergie de photon  $h\nu$  auprès du bord fondamental des échantillons de type n.**



**Figure III.7: Le coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de l'énergie de photon  $h\nu$  auprès du bord fondamental des échantillons de type p.**

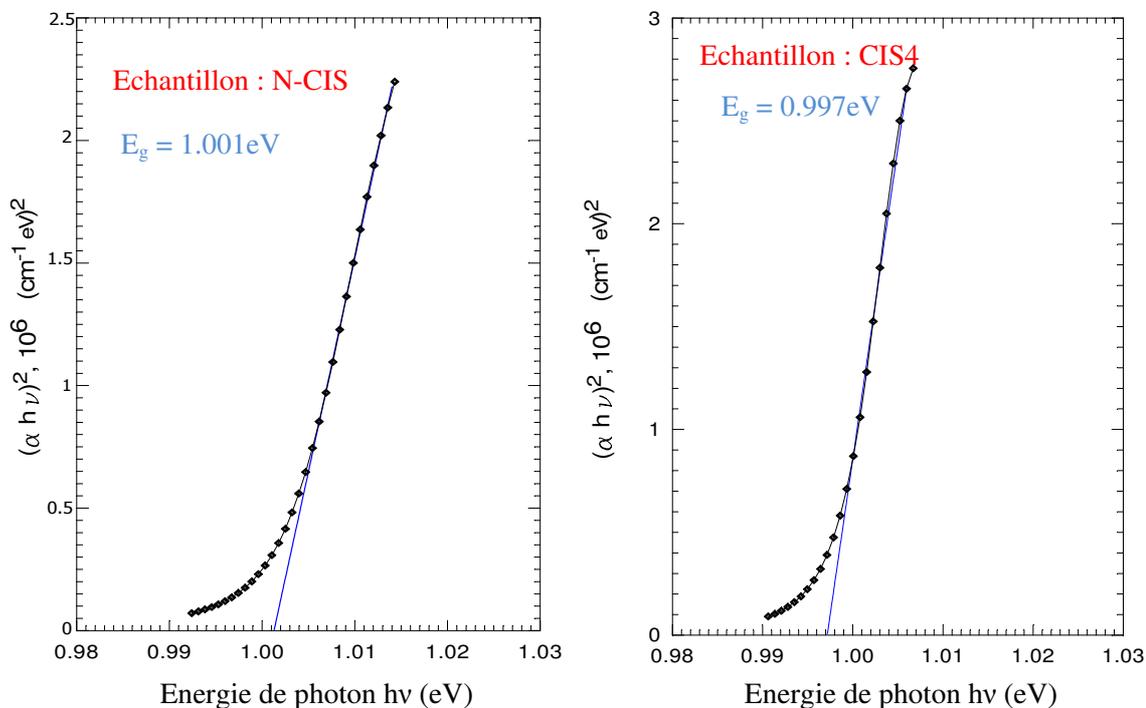
De même, en appliquant cette même relation aux spectres des échantillons de type p, on trouve : 27 meV dans l'échantillon CIS17; 17 meV et 101 meV dans S21.

Ces états peuvent être des donneurs comme ils peuvent être des accepteurs. L'épaulement mentionné auparavant pour le cas de l'échantillon CIS17 est dû à un défaut de surface d'énergie d'activation de 35 meV. Son origine mène au défaut  $V_{\text{Cu}}$ .

### III.5.1. Détermination de la hauteur de gap :

Les figures (III.8) et (III.9) illustrent, respectivement, les distributions spectrales de  $(\alpha h\nu)^2$  déterminées à partir des mesures PA prises des échantillons de  $\text{CuInSe}_2$  de type n et de type p. Le lissage des courbes montre qu'elles suivent l'allure de la relation suivante [31] :

$$\alpha h\nu = A\sqrt{h\nu - E_g} \quad (\text{III.3})$$

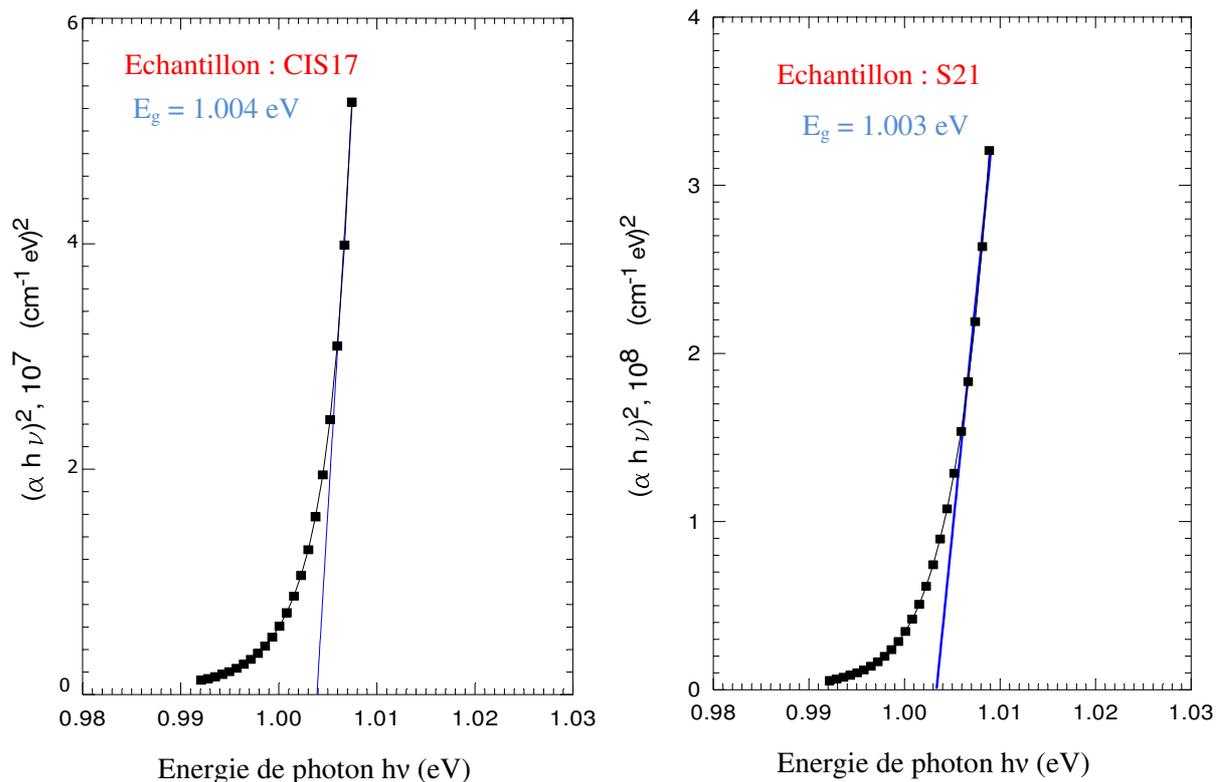


**Figure III.8: La dépendance de  $(\alpha h\nu)^2$  sur l'énergie de photon des échantillons de type n.**

Ceci implique que la transition fondamentale bande à bande est de nature directe. La hauteur de gap est déterminée en extrapolant les parties linéaires des spectres à zéro. La hauteur de gap ainsi déterminée de chaque échantillon est donnée dans le tableau III.2.

**Tableau III.2 : Hauteur de gap des échantillons utilisés.**

Echantillon	Conductivité électrique	Hauteur de gap (eV)
N-CIS	n	1.001
CIS4	n	0.997
CIS17	p	1.004
S21	p	1.003



**Figure III.9: La dépendance de  $(\alpha h\nu)^2$  sur l'énergie de photon des échantillons de type p.**

### III.5.2. Défauts profonds:

La figure (III.10) montre les pics observés dans les queues des spectres d'absorption. Cinq pics ( $E_1$  à  $E_5$ ) sont présents. Chaque pic correspond à un défaut qui peut être soit un donneur, soit un accepteur. Les énergies d'ionisations sont déterminées par la relation suivante [32-33] :

$$E_d = E_g - E_i \quad \text{(III.4)}$$

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 III.3 donne la hauteur de gap ainsi que la

position énergétique des différents pics détectés dans la queue des spectres d'absorption dans chaque échantillon.

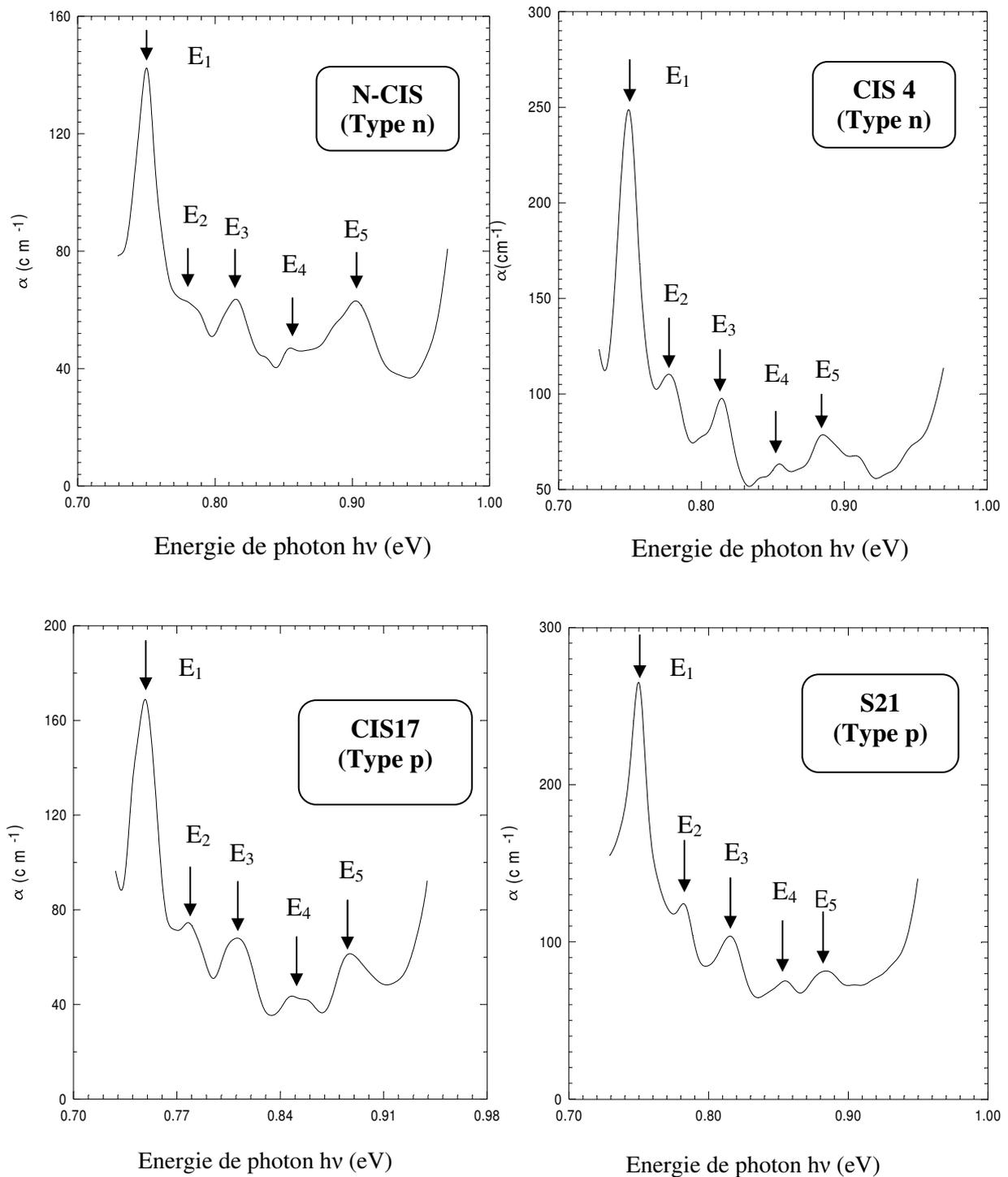
		$E_g$	Position énergétique des pics				
			$E_1$	$E_2$	$E_3$	$E_4$	$E_5$
Echantillons type n	N-CIS	1.001	0.75	0.78	0.815	0.855	0.90
	CIS4	0.997	0.75	0.78	0.815	0.855	0.885
Echantillons type p	CIS17	1.004	0.75	0.78	0.81	0.85	0.89
	S21	1.003	0.75	0.782	0.82	0.855	0.88

**Tableau III.3:** Energie de gap  $E_g$  et les positions énergétiques des pics (Type n et p)

Energie d'ionisation (meV)	Echantillon				Littérature	Référence
	N-CIS	CIS4	CIS17	S21		
$E_1$	251	221	186	146	270	[34], [35], [36]
$E_2$	247	217	182	142	220(D), 234	[34], [35], [36]
$E_3$	254	224	194	154	180-190	[34], [35], [36]
$E_4$	253	221	183	148	160	[34], [35], [36]
$E_5$	101	112	114	123	115(D) 110-130(A)	[34], [35], [36]

**Tableau III.4:** Energies d'ionisation des différents défauts détectés dans la queue d'absorption dans les échantillons de  $\text{CuInSe}_2$  utilisés dans cette étude.

Le tableau III.4 donne l'énergie d'ionisation des différents pics détectés ainsi qu'une comparaison aux résultats existants dans la littérature récente. Un bon accord est trouvé.



**Figure III.10: Courbes comparatives des coefficients d'absorption montrant les niveaux profonds.**

### III.5.3. Résidu de l'absorption optique au-dessous du gap :

Des queues d'absorption au bas du spectre PA (faibles absorptions) et proche au bord fondamental sont observés. Ils sont liés aux absorptions des phonons. Ces transitions sont observées aux énergies de photons  $h\nu \leq E_g$ . La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie de photon obéit à la relation [36-37]:

$$\alpha = \frac{B(h\nu - E_g + E_p)^2}{e^{\frac{E_p}{KT}} - 1} \quad (\text{III.5})$$

où B est une constante,  $E_p$  est l'énergie de phonon, T est la température absolue et K est la constante de Boltzmann.

Les figures (III.11) et (III.12) illustrent les dépendances spectrales  $\alpha^{1/2}$  de nos échantillons de  $\text{CuInSe}_2$  massifs de type n et de type p, respectivement. Des lignes droites sont clairement observées dans les courbes des deux types d'échantillons. Les différences des énergies en extrapolant les lignes droites à 0 donnent les nombres d'ondes de phonon et qui sont donnés dans le tableau (III.5).

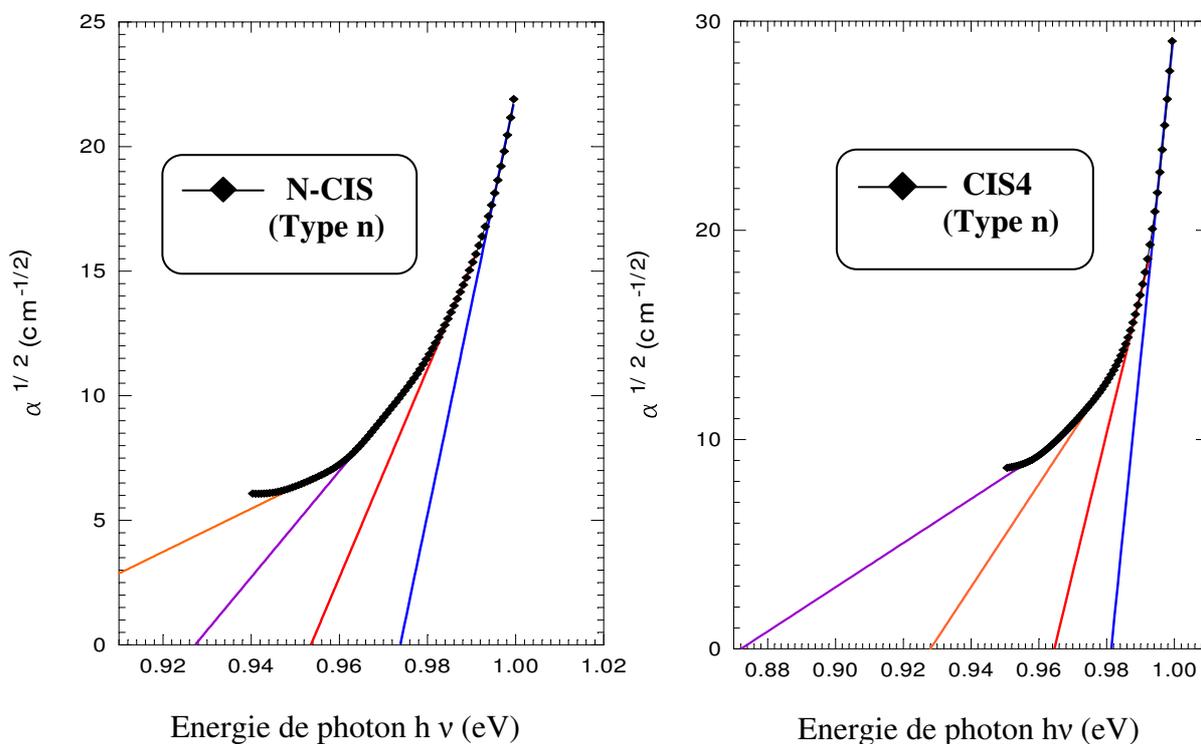
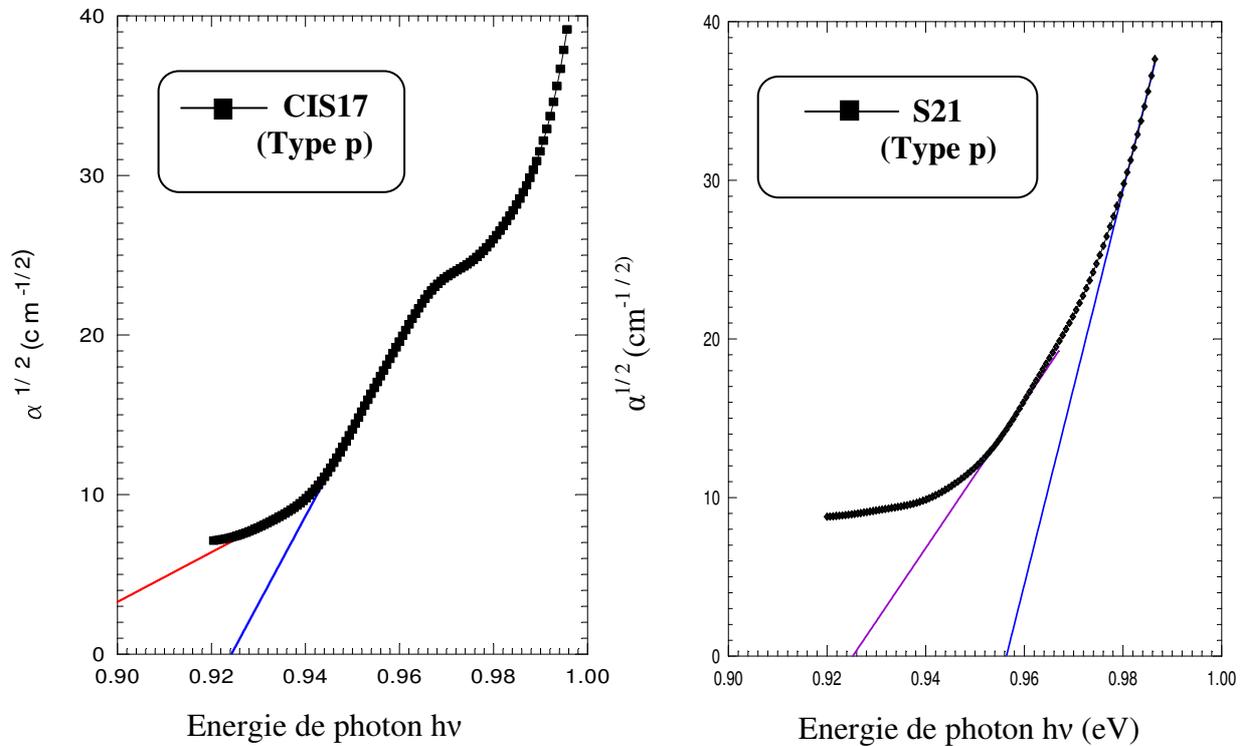


Figure III.11 : Variation de  $\alpha^{1/2}$  en fonction de l'énergie des photons des échantillons de type n.

Ces transitions apparaissent comme des transitions directes puisque aucun changement appréciable dans le moment du cristal ne se produit. Il faut mentionner que les valeurs que nous avons obtenues sont en accord avec celles publiées.



**Figure III.12 : Variation de  $\alpha^{1/2}$  en fonction de l'énergie des photons des échantillons de type p.**

**Tableau III.5: Les valeurs des intervalles trouvés des spectres  $\alpha^{1/2}$**

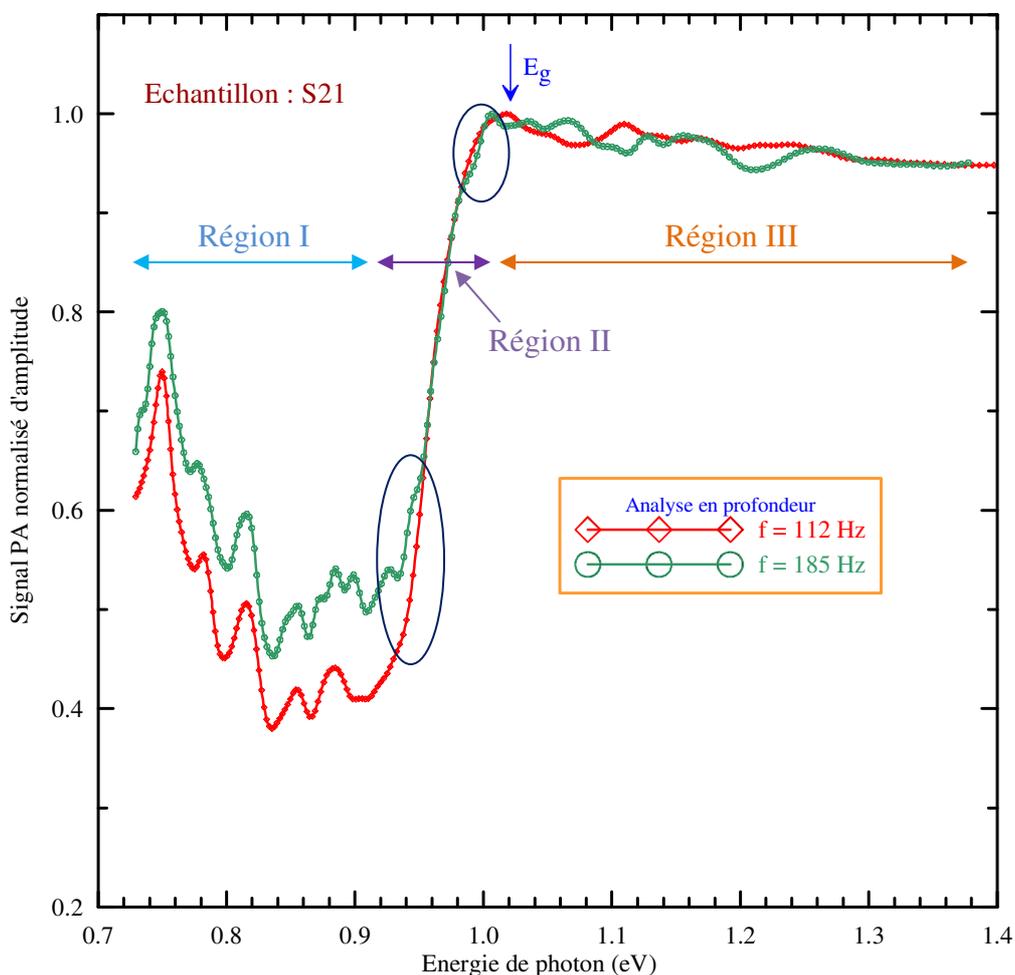
Echantillon	N-CIS	CIS 4	CIS 17	S 21	Littérature
$\alpha^{1/2}$	20, 26, 50	17, 36, 56	44	31	19, 31, 58 [34] [37]

### III.6. Analyse PA en profondeur :

L'une des meilleures applications de la SPA réside dans sa capacité d'analyse de profil en profondeur. Des informations sur les caractéristiques optique et thermique d'un échantillon comme une fonction de la profondeur au-dessous de sa surface peuvent être obtenues en utilisant la SPA [6]. L'étude du profil en profondeur, qui est non-destructif et sans-contacts, est unique de la SPA due à l'amortissement critique des ondes thermiques qui sont générées durant le processus. Deux études sont appelées PA imagerie et sont classées essentiellement dedans deux catégories en dépendance sur la résolution exigée. L'une de ces catégories est la SPA d'analyse de profil en profondeur dans laquelle seulement une faible résolution est obtenue, et dans laquelle l'imagerie de la SPA n'est seulement concernée qu'avec les changements dans les propriétés de l'échantillon le long de son épaisseur. Ceci s'obtient en mesurant soit l'amplitude du signal PA ou sa phase comme une fonction de la fréquence de modulation. Cette technique est basée sur l'idée simple de soustraction de quelques spectres pris avec différentes longueurs de diffusion thermique. La chaleur générée dedans la région entre la surface illuminée et la sous-surface interne, de profondeur : la longueur de diffusion thermique  $\mu_s$ , contribue principalement au signal PA. Par conséquent, une information quantitative du profil en profondeur de l'échantillon peut être obtenue en comparant les spectres PA de différentes longueurs de diffusion thermique. Une telle technique à été appliquée à l'échantillon de S21 (p-CuInSe<sub>2</sub>). Une fréquence de modulation de 185 Hz a été utilisée donnant une longueur de diffusion thermique de  $\mu_s=94.4 \mu\text{m}$ .

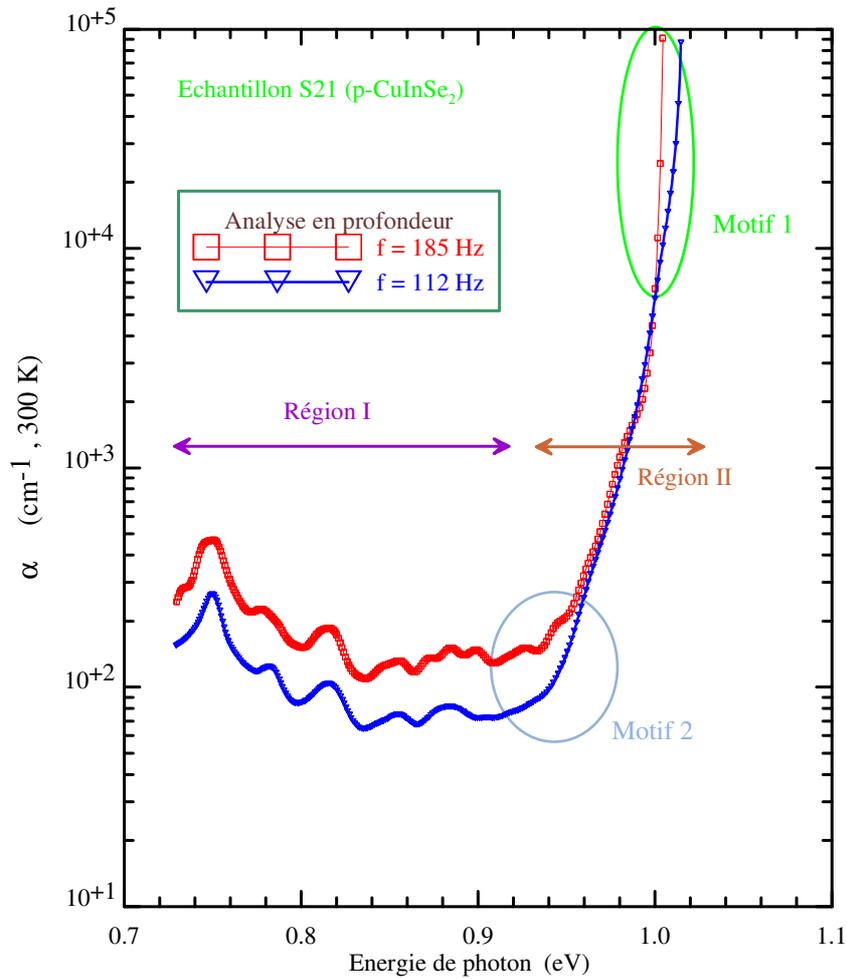
La figure (III.13) montre les spectres PA mesurés aux fréquences de modulation de 112 et 185 Hz de l'échantillon S21. Les longueurs de diffusion thermique correspondantes sont 120 et 94.4  $\mu\text{m}$ . Quoique les deux spectres soient mesurés du même échantillon, c-à-d S21, on remarque qu'il existe certaines différences et cela tout au long de la gamme de longueurs d'ondes que l'on a utilisé. Dans la région de transparence on remarque la présence des cinq principaux pics, le cinquième est composé de trois pics dans le cas du spectre mesuré à 185 Hz. Certains changements sur le bord fondamental sont observés lorsque l'on compare les deux spectres. D'autres changements sont aussi observés dans la région III, celle dite de saturation. On remarque l'apparition de petits pics dans le cas du spectre mesuré à 185 Hz en comparaison de celui qui est mesuré à 112 Hz. Cette région, comme on l'a mentionné auparavant décrit beaucoup plus les effets de réflexion au niveau de la surface de l'échantillon. Ceci n'est pas surprenant étant donné que l'état de surface est mieux décrit par le spectre mesuré à 185 Hz. En plus, on

remarque que le minimum du signal normalisé PA d'amplitude est vu d'augmenter avec la fréquence de modulation. Jusqu'à maintenant il n'existe pas dans la littérature une explication convaincante pour justifier ce phénomène.



**Figure III.13: Spectres PA normalisé d'amplitude mesurés de l'échantillon S21 (p-type) à deux fréquences de modulation.**

La dépendance spectrale du coefficient d'absorption dans la gamme des régions I et II est déterminée en utilisant l'équation (III.1) pour le cas du spectre PA mesuré à la fréquence de modulation de 185 Hz. Cette dépendance est montrée dans la figure (III.14) où on montre aussi celui de 112 Hz à titre comparatif. L'homogénéité de l'échantillon s'observe dans les changements dans les spectres. On souligne que dans le même lingot on trouve après son découpage des échantillons de conductivité électrique différente, et par conséquent, il n'est pas étonnant d'observer que de tels changements dans les spectres existent.

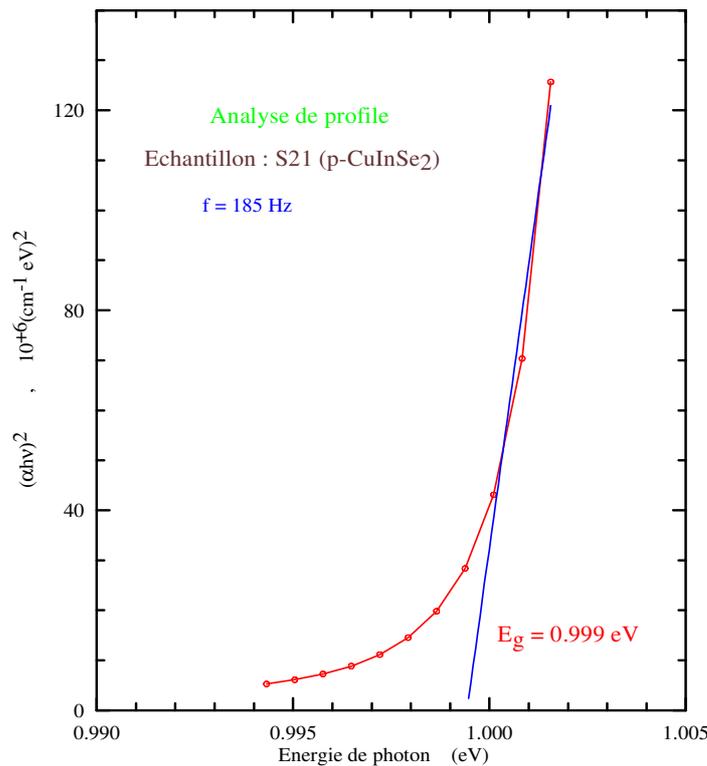


**Figure III.14 : Dépendances spectrales du coefficient d'absorption déterminées à partir des spectres PA mesurés de l'échantillon monocristallin de  $\text{CuInSe}_2$  aux fréquences de modulation de 185 et 112 Hz.**

Sur le bord fondamental on observe deux changements majeurs, qui sont indiqués par des ellipses dans la figure, dont l'un est au bas de la courbe se présentant sous forme de deux petits pics qui sont une indication de présence de défauts dus principalement à la surface de l'échantillon, et l'autre tout en haut de la courbe indiquant la présence d'un défaut superficiel dans la zone proche à la surface.

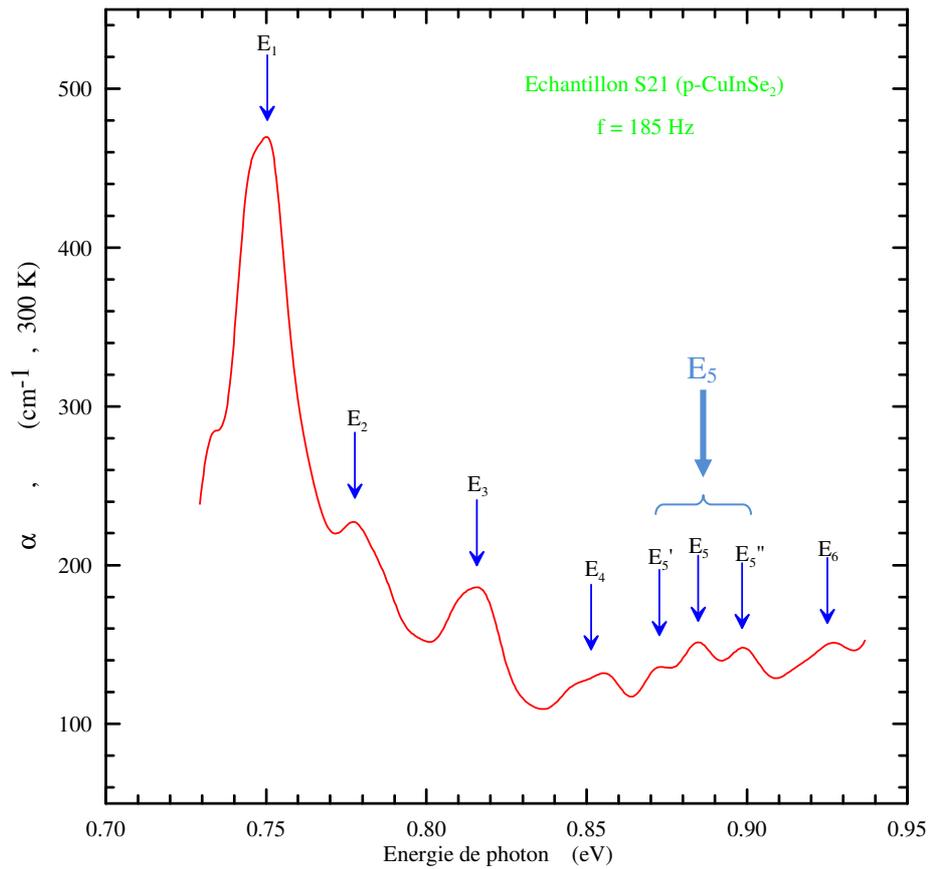
En ce qui concerne la région de transparence, la région I, le principal changement réside dans le pic au voisinage de 0.9 eV, c'est-à-dire le défaut  $E_5$ .

La figure (III.15) montre la dépendance spectrale de  $(\alpha h\nu)^2$  pour le cas de mesure à la fréquence de modulation de 185 Hz. En extrapolant la partie droite de la courbe à  $\alpha=0$ , on trouve la hauteur de gap  $E_g = 0.999$  eV. Cette valeur est un peu différente de celle déterminée dans le cas du spectre PA mesuré à la fréquence de 112 Hz ( $E_g = 1.003$  eV) et ceci est dû au défaut superficiel très proche à la limite du bord fondamental. Il est, cependant, important de souligner que la valeur ainsi trouvée reste dans la gamme des valeurs des autres échantillons. On tient aussi à souligner que la SPA est très précise lorsqu'elle est utilisée dans la détermination de la hauteur de gap des semiconducteurs [38].



**Figure III.15 : La dépendance de  $(\alpha h\nu)^2$  sur l'énergie de photon,  $f = 185$  Hz.**

Dans la figure (III-16) nous présentons la partie du spectre de la queue d'absorption déterminée à partir de la dépendance spectrale du signal photoacoustique correspondant. Comme dans le cas lorsque l'on a utilisé la fréquence de 112 Hz, les cinq principaux pics sont présents. Leurs énergies d'ionisation sont estimées selon la relation (III.4) et sont résumées dans le tableau (III.6). Les valeurs trouvées correspondent à celles déjà rencontrées dans les mesures photoacoustiques précédentes. On note seulement que  $E_5$  est composé de trois pics ( $E_5$ ,  $E_5'$ , et  $E_5''$ ).



**Figure III.16: Distribution du coefficient d'absorption dans la région de transparence montrant les niveaux profonds.**

	Position énergétique des pics							
	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$E_4$	$E_{5'}$	$E_5$	$E_{5''}$	$E_6$
	0.75	0.779	0.815	0.851	0.87	0.885	0.90	0.925
Energie d'ionisation (meV)								
$E_i = E_g - E_d$ ( $E_g = 0.999$ eV)	249	220	184	148	129	114	99	74

**Tableau III.6:  $E_g$ , les positions énergétiques des pics et leurs énergies d'ionisation**

**III.7. Conclusion :**

Les propriétés optiques des monocristaux CuInSe<sub>2</sub> ont été étudiées en utilisant la spectroscopie photoacoustique. Cette technique fournit un moyen de contrôle direct sur les défauts actifs dans ce composé et donne des informations liées aux défauts spécifiques qui déterminent le comportement optoélectroniques dans le dispositif à base de ce composé.

**Chapitre IV**

**Analyse photoacoustique de l'effet de recuit  
de CuInSe<sub>2</sub> dans l'air**

## IV.1. Introduction :

La cellule solaire à base du composé  $\text{CuInSe}_2$  et ses alliages a atteint un rendement en excès de 19 % [27]. En un dispositif de ce type, la partie la plus critique est le composé  $\text{CuInSe}_2$  de conductivité électrique p, qui agit comme le matériau absorbeur. Pour un dispositif efficace il est extrêmement important de contrôler la concentration des porteurs dans une gamme optimale [40]. Il est bien connu que les propriétés électriques de ces composés sont dominées par les défauts intrinsèques résultants des déviations de la composition stoichiométrique [10]. Actuellement, le consensus général d'opinions est qu'une amélioration de plus dans la performance de la cellule peut seulement être obtenue sur la base d'une meilleure compréhension du matériau et des propriétés du dispositif et, en particulier, sur leur dépendance sur les différentes étapes technologiques de la fabrication de la cellule [41-42].

Dans ce chapitre on essaie de comprendre les changements des propriétés optiques en utilisant la spectroscopie de photoacoustique du composé  $\text{CuInSe}_2$  suite à son interaction avec l'atmosphère contenant l'oxygène. Ce problème est d'une importance pratique puisqu'il a été établi qu'un recuit dans l'air ou en oxygène d'un dispositif à base de ce composé résulte en une nette amélioration dans ses performances [40-41]. En se basant sur les résultats des études expérimentales de l'influence du recuit dans l'air ou en oxygène sur les propriétés électriques de  $\text{CuInSe}_2$  en couches minces il a été conclu que les modifications observées sur les propriétés sont essentiellement dues à une réduction de la concentration totale des donneurs, en contre partie, la concentration des accepteurs est restée pratiquement constante [43-44]. En plus, pour expliquer cet effet, un modèle de défauts de points a été proposé qui suppose que, en premier, les défauts donneurs  $V_{\text{Se}}$  sont neutralisés par l'incorporation des atomes d'oxygène dedans les sites vacants de sélénium et, en second, les anti-sites donneurs  $\text{In}_{\text{Cu}}$  sont passivés par la formation de bonds In-O [43-44]. Des études récentes utilisant la résonance paramagnétique à électron (EPR) [39] et la spectroscopie transitoire des défauts profonds (DLTS) [45] ont confirmé la réduction de la concentration des donneurs suite au recuit de  $\text{CuInSe}_2$  dans l'air ou dans un environnement d'oxygène et les résultats de l'étude de photoluminescence pourraient être aussi interprétés en utilisant ce modèle [46]. Par contre, il existe maintenant quelques évidences expérimentales que l'incorporation d'oxygène dans  $\text{CuInSe}_2$  affecte d'une manière considérable la concentration des porteurs accepteurs [39] et, peut être, donne lieu à la formation à un nouveau état accepteur additionnel [46]. Dans ce travail on rapporte les résultats préliminaires d'une étude photoacoustique sur les états de défauts dans la région voisine à la surface du monocristal

$\text{CuInSe}_2$  soumis à un recuit dans l'air sous les mêmes conditions analogues à celles utilisées dans les précédentes investigations.

## IV.2. Procédure expérimentale de recuit :

L'échantillon S21 (p- $\text{CuInSe}_2$ ) a été choisi pour réaliser cette étude sur l'effet de recuit dans l'air sur les propriétés optiques du composé  $\text{CuInSe}_2$  et ceci en raison de sa composition élémentaire qui ressemble à celle des couches minces utilisée dans les investigations précédentes [43]. Les propriétés de l'échantillon et les conditions de recuit ont été choisies le plus possible de celles rapportées dans les travaux publiés sur  $\text{CuInSe}_2$  en couches minces et dispositifs. L'échantillon est choisi de conductivité électrique de type p étant donné vu son application comme matériau absorbeur dans la fabrication des cellules solaires. La température de recuit choisie était de 140 °C pendant une durée de 30 minutes. Le recuit s'est fait en utilisant un four à température contrôlable dans un environnement d'air. Après quoi, l'échantillon a été vérifié en sa conductivité électrique en utilisant la méthode des deux pointes. Celle-ci est restée la même, c-à-d de type p. Visuellement, les surfaces de l'échantillon n'ont pas subi de dégradations suite au processus de recuit et, par conséquent, aucun préalable traitement des surfaces n'a été fait.

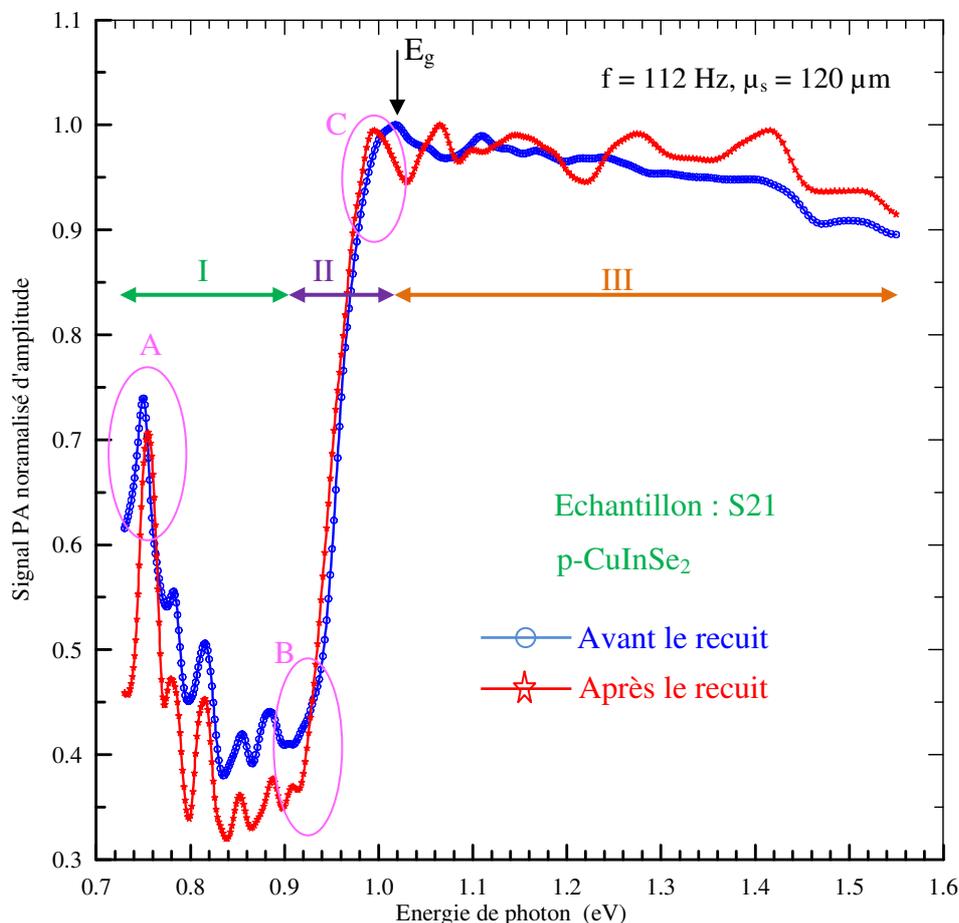
Les spectres photoacoustiques ont été mesurés à la température ambiante en utilisant la cellule photoacoustique et les appareillages expérimentaux décrits en détails dans les références [6,18]. Afin de distinguer entre les contributions aux spectres photoacoustiques du massif et la région voisine à la surface du cristal les spectres ont été mesurés comme fonction de la fréquence de modulation de la radiation d'excitation. Récemment, cette approche a été utilisée avec succès dans l'étude de l'influence du plasma d'hydrogénation sur les propriétés des monocristaux de  $\text{CuInSe}_2$  [28].

## IV.3. Analyse photoacoustique :

### IV.3.1. Fréquence de modulation 112 Hz :

La figure (IV.1) montre les spectres du signal normalisé PA d'amplitude mesurés à la fréquence de 112 Hz à partir de l'échantillon monocristallin de  $\text{CuInSe}_2$  (S21): (a) avant le recuit ; (b) après le recuit. Comme auparavant, les spectres comprennent trois régions distinctes : la région de transparence (I), la région du bord fondamental (II) et la région de saturation (III). On remarque qu'il existe des changements suite au processus de recuit dans les trois régions dont

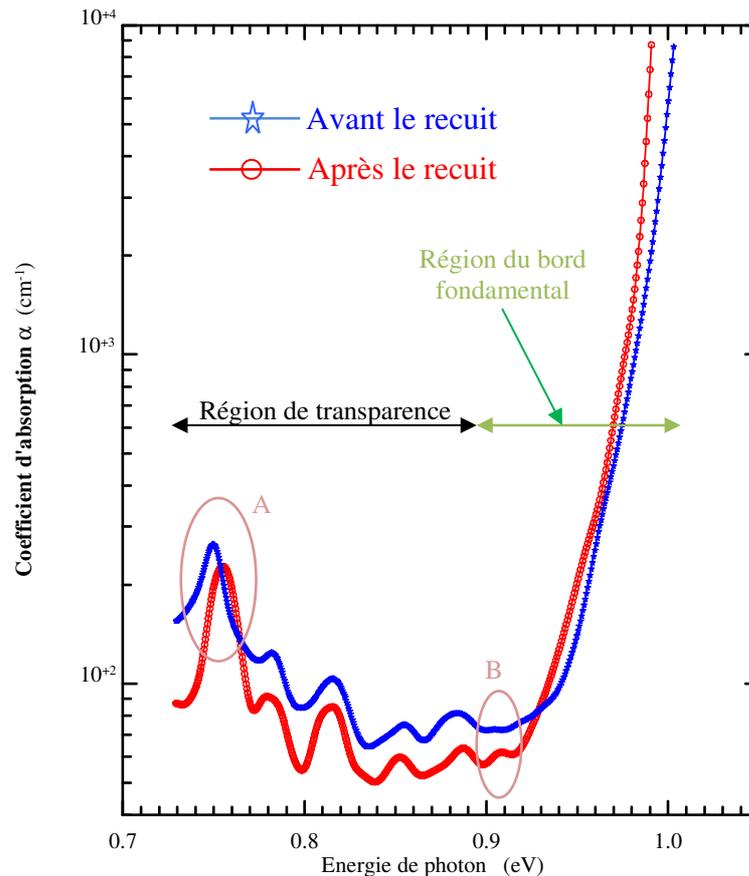
les plus marquants sont entourés d'ellipses (A, B et C). Le minimum de l'amplitude du signal photoacoustique s'est diminué suite au recuit. La région de saturation a été aussi affectée.



**Figure IV.1: Comparaison entre les réponses PA obtenues de l'échantillon S21 avant et après son recuit dans l'air.**

Afin de déterminer le spectre du coefficient d'absorption  $\alpha$ , celui-ci se détermine directement à partir du spectre photoacoustique PA. Neumann [22] a démontré que, pour le cas où le signal d'amplitude normalisé PA,  $q$ , est inférieur à 0.2, les réflexions aux interfaces de l'échantillon doivent être tenues en compte. Pour des valeurs de  $q \geq 0.2$  ces effets sont négligeables. Donc le coefficient d'absorption des deux courbes de la figure (IV.1) suit la relation donnée par l'équation (II.21).

La figure (IV.2) illustre les dépendances spectrales du coefficient d'absorption  $\alpha$  de l'échantillon S21 avant et après son recuit dans l'air.

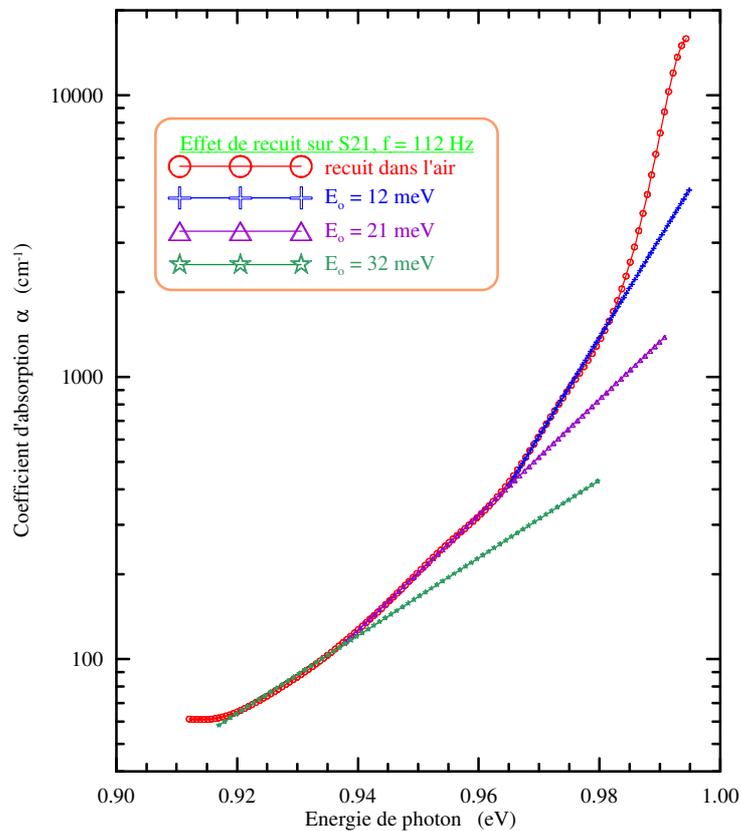


**Figure IV.2 : Dépendances spectrales du coefficient d'absorption déterminées à partir des spectres PA mesurés de l'échantillon monocristallin de  $\text{CuInSe}_2$  – S21 avant et après le processus de recuit dans l'air à la fréquence de 112 Hz.**

Malgré que le choix sur la fréquence de modulation de 112 Hz utilisé dans la mesure PA indique que l'étude se fait sur le massif, on remarque plusieurs changements dans les spectres d'absorption suite au recuit :

- ✓ Le décalage du pic, indiqué par l'ellipse et marqué A dans la figure ci-dessus ;
- ✓ L'apparition d'un nouveau pic autour de 0.91 eV à la limite de la région de transparence, indiqué par l'ellipse et marqué B dans la figure ci-dessus ;
- ✓ Des changements de pente sur le bord fondamental, qui indiquent une redistribution des états de défauts de cette région.

Un regard attentif sur la dépendance spectrale du coefficient d'absorption de l'échantillon après le recuit dans la région du bord fondamental nous montre que celui-ci suit une allure bien spécifique, voir la figure (IV.3).

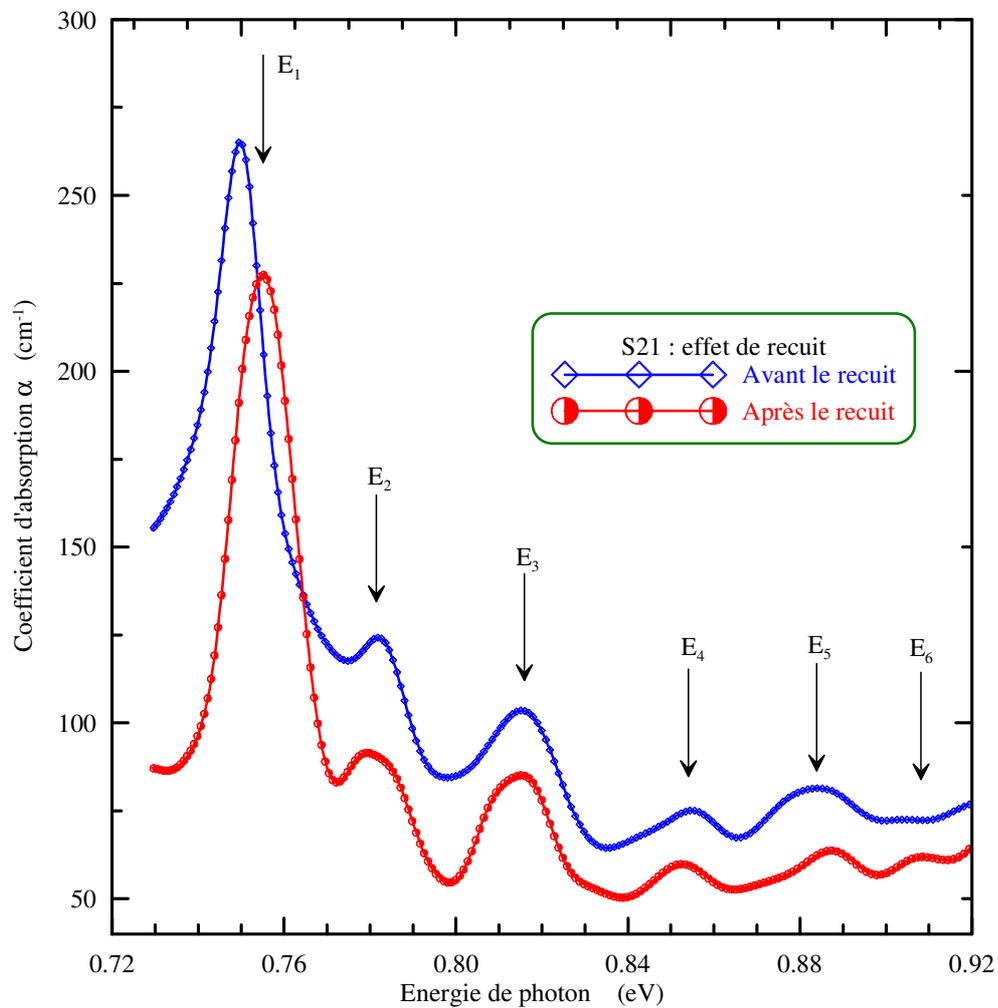


**Figure IV.3 : Dépendance spectrale du coefficient d'absorption déterminée à partir du spectre PA mesuré de l'échantillon S21 après avoir été soumis à un recuit dans l'air à la fréquence de 112 Hz.**

Le spectre se divise en quatre intervalles dont les trois premiers la courbe suit une tendance exponentielle de la forme de l'équation (III.2). Les énergies d'activation ainsi déterminées sont 12, 21 et 32 meV. Ceux sont tous des défauts superficiels très proches à l'une des bandes (conduction ou valence) puisque l'on ne peut se prononcer sur leurs activités électriques pour le moment. On rappelle que dans le spectre mesuré de l'échantillon vierge, il n'y avait qu'un seul défaut superficiel sur le bord fondamental à 17 meV, en plus de l'épaule

observé dans les échantillons de type p de  $\text{CuInSe}_2$ . Cet épaulement a été affecté suite au processus de recuit.

En ce qui concerne la région de transparence, la figure (IV.4) montre les dépendances spectrales du coefficient d'absorption déterminées à partir des spectres PA mesurés de l'échantillon S21 avant et après le processus de recuit et ceci en utilisant une fréquence de modulation de 112 Hz. Un nouveau défaut est détecté autour de 0.91 eV suite au recuit. On remarque le décalage en énergie de photon dans le niveau  $E_1$  suite au processus de recuit, qui peut être interprété de la manière suivante : il se peut que  $E_1$  dans le cas de l'état vierge se compose de plus d'un défaut et suite au recuit l'un d'eux soit affecté.



**Figure IV.4:** Courbes comparatives des spectres du coefficient d'absorption montrant les niveaux profonds.

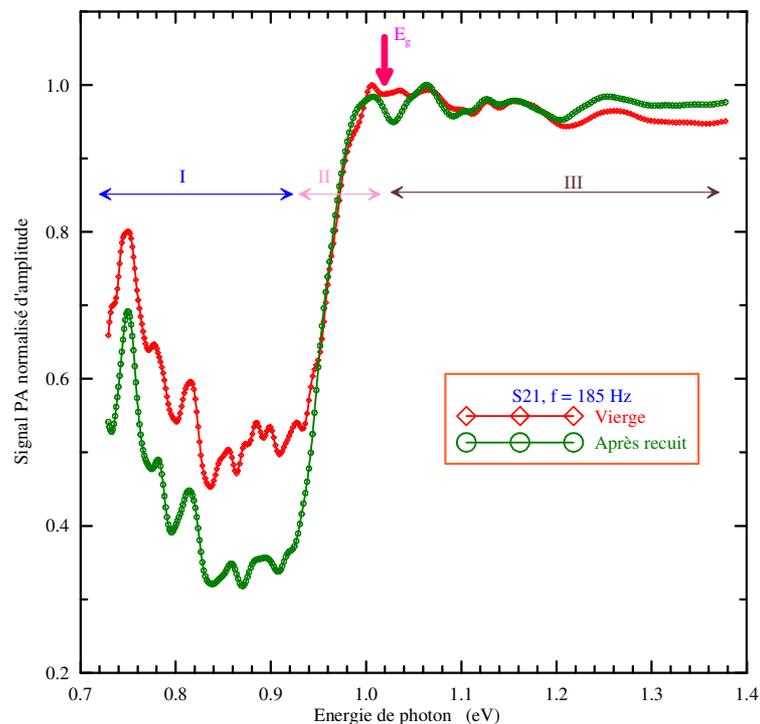
Le tableau IV.1 donne la position énergétique des différents pics détectés dans la queue des spectres d'absorption de l'échantillon S21 avant et après le processus de recuit.

**Tableau IV.1: Les positions énergétiques des pics détectés dans la région de transparence de l'échantillon S21 avant et après le recuit.**

	Position énergétique des pics					
	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$E_4$	$E_5$	$E_6$
vierge	0.750	0.78	0.815	0.855	0.89	-
Après recuit	0.755	0.78	0.815	0.855	0.89	0.908

### IV.3.2. Fréquence de modulation 185 Hz :

La figure (IV.5) montre les spectres du signal normalisé PA d'amplitude mesurés à la fréquence de 185 Hz de l'échantillon S21 avant et après le recuit.

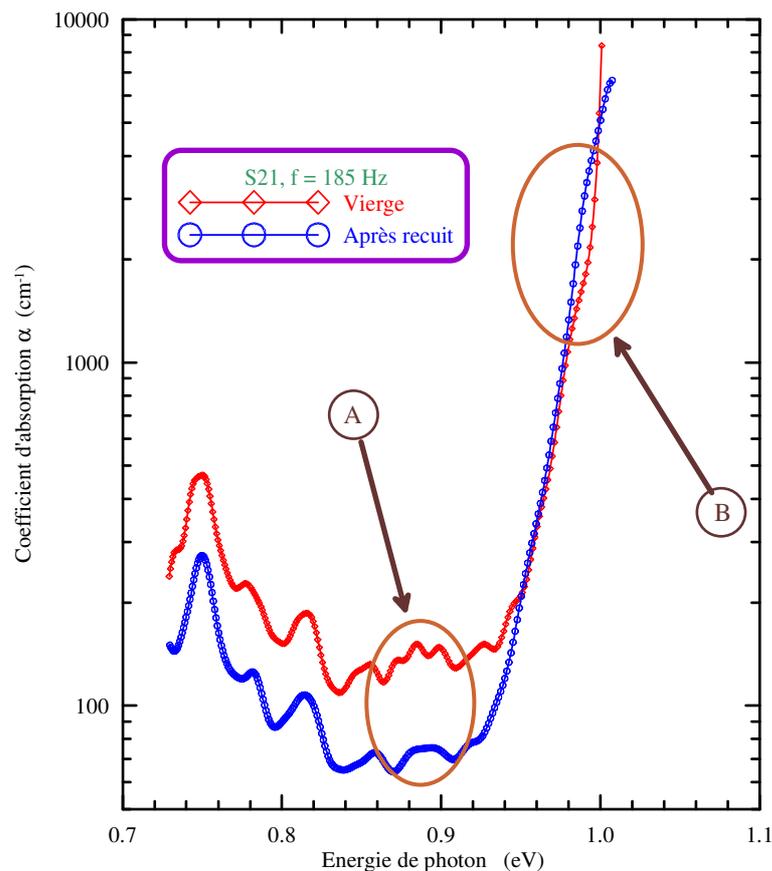


**Figure IV.5: Comparaison entre les réponses PA obtenues de S21 avant et après le recuit à la fréquence de 185 Hz.**

La première constatation est que la distance entre le maximum et le minimum du signal PA d'amplitude s'est élargie, comme dans le cas précédent. On observe des changements tout au long du spectre suite au processus de recuit, c-à-d dans les trois régions I, II et III. Le maximum du bord fondamental est autour de 1 eV, qui est un peu loin de 1.02 eV citée dans la littérature comme la plus probable de ce composé.

La figure (IV.6) illustre les dépendances spectrales du coefficient d'absorption  $\alpha$  de l'échantillon S21 avant et après son recuit dans l'air et qui sont déterminées à partir des spectres PA correspondants mesurés à la fréquence de modulation de 185 Hz.

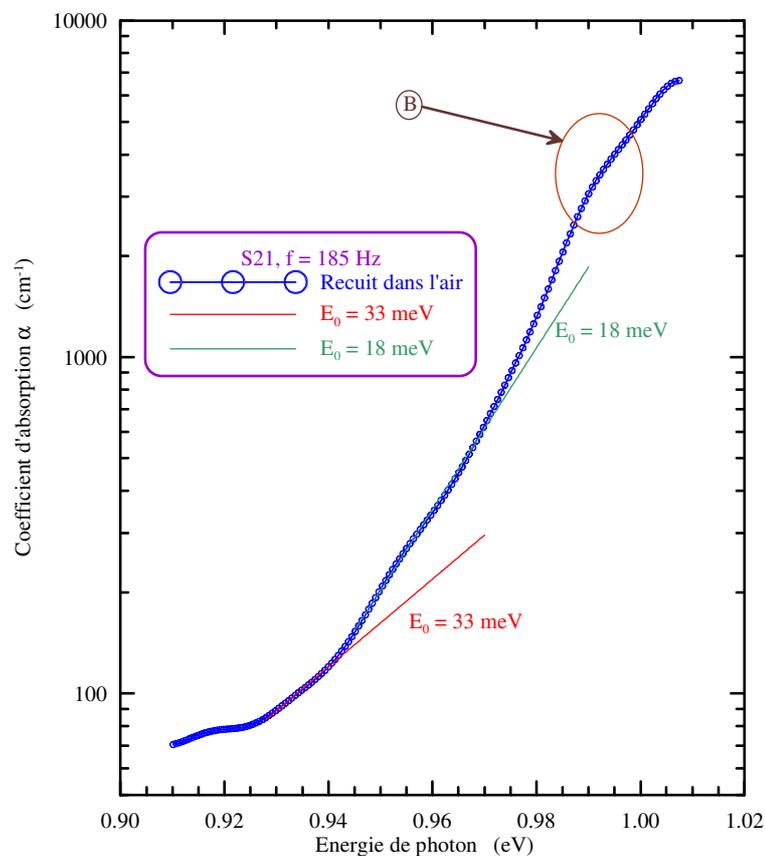
Deux changements significatifs sont observés par comparaison entre les deux spectres, indiqués par A et B. Le premier est un changement au niveau du défaut  $E_5$ , un défaut profond, et le deuxième qui se présente sous forme d'un épaulement dans la région supérieure du bord fondamental, indiquant l'affectation d'un défaut superficiel. On rappelle qu'il n'y'a pas eu de changement de conductivité électrique suite au recuit.



**Figure IV.6 : Dépendances spectrales du coefficient d'absorption déterminées à partir des spectres PA mesurés de l'échantillon S21 avant et après le recuit dans l'air à la fréquence de 185 Hz.**

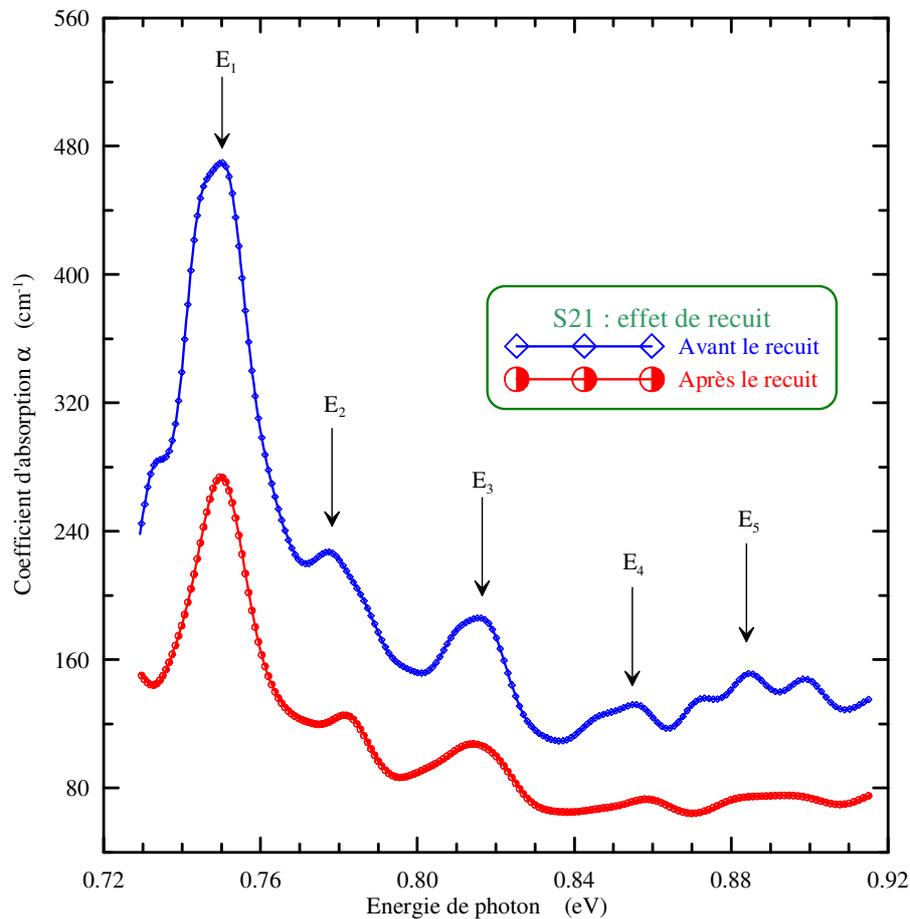
La figure (IV.7) montre la dépendance spectrale du coefficient d'absorption déterminée à partir du spectre PA à la fréquence de 185 Hz de l'échantillon après le recuit dans la région du bord fondamental.

Le spectre se divise en trois intervalles dont les deux premiers la courbe suit une tendance exponentielle de la forme de l'équation (III.2). Les énergies d'activation ainsi déterminées sont 33 et 18 meV. Ces niveaux sont les mêmes que ceux déterminés à la fréquence de mesure de 112 Hz. Le dernier intervalle comprend l'épaulement, B, qui indique la présence d'un défaut superficiel très proche à l'une des bandes puisqu'on ne peut se prononcer sur son activité pour le moment.



**Figure IV.7 :** Dépendance spectrale du coefficient d'absorption déterminée à partir du spectre PA mesuré de l'échantillon S21 après le recuit dans l'air à la fréquence de 185 Hz.

La figure (IV.8) montre les dépendances spectrales du coefficient d'absorption dans la région de transparence déterminées à partir des spectres PA mesurés de l'échantillon S21 avant et après le processus de recuit et ceci en utilisant une fréquence de modulation de 185 Hz.



**Figure IV.8 : Courbes comparatives des spectres du coefficient d'absorption de l'échantillon S21 avant et après le recuit montrant les défauts profonds.**

On remarque en comparant les deux spectres dans la figure ci-dessus que le recuit a eu les conséquences suivantes:

- ✚ La disparition d'un épaulement tout au début du spectre, avant  $E_1$ .
- ✚ Une réduction dans la concentration du défaut  $E_1$ , ce qui a entraîné dans le même sens les autres défauts.
- ✚ Un décalage de la position énergétique du défaut  $E_2$ .
- ✚ Un changement significatif au niveau de l'ensemble des pics  $E_5$ .

**IV.4. Conclusion :**

Le recuit dans l'air a révélé une image compliquée sur les modifications dans les défauts chimiques de la région proche à la surface du monocristallin CuInSe<sub>2</sub> qui incluent des changements dans la concentration relative de défauts déjà existants et la création de nouveaux défauts. Le modèle sur la formation de défauts de point proposé par Cahen et Noufi [44] est loin d'expliquer ces résultats.

## **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Les cellules solaires à base du composé CuInSe<sub>2</sub> qui ont été soumises à un recuit dans l'air ont montré un meilleur rendement de conversion.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de recuit dans l'air du composé CuInSe<sub>2</sub> en utilisant la technique de spectroscopie photoacoustique. Cette dernière est un outil de contrôle direct du canal non-radiatif dans l'étude des matériaux ainsi que les dispositifs à base de ces matériaux. Ce canal est généralement associé avec la structure des bandes aux mécanismes de pertes d'énergie reliée aux défauts. Cette information est essentielle pour un matériau qui pourrait être utilisé dans les dispositifs électroniques.

Durant ces dernières années, la technique de spectroscopie photoacoustique (SPA) a émergé comme une technique très prometteuse et fiable dans l'étude des propriétés optiques et thermiques des semiconducteurs puisque c'est un outil non destructif. Le principal avantage de SPA est sa capacité d'obtenir des informations d'absorption en profondeur dans l'échantillon. La quantité de l'échantillon contribuant au signal de photoacoustique est proportionnelle à la profondeur de diffusion thermique. Cette profondeur de diffusion thermique ( $\mu_s$ ) est inversement proportionnelle à la fréquence de modulation ( $f$ ).

Ce mémoire est divisé en deux parties : une partie théorique qui comprend les deux premiers chapitres, et une deuxième partie comprenant les deux derniers chapitres présente le côté pratique. Dans la première partie on a présenté une synthèse mise à jour sur les propriétés physiques de CuInSe<sub>2</sub>. Ceci a été suivi par une étude théorique sur l'effet photoacoustique en commençant par la théorie de base de RG pour le cas des solides et en terminant avec le modèle de Sablikov et Sandomirskii qui tient compte des propriétés de transport des semiconducteurs.

Pour étudier l'effet de recuit dans l'air sur les propriétés optiques de ce composé, CIS, on a utilisé un spectromètre de photoacoustique travaillant dans la région proche à l'infrarouge ( $\lambda = 900$  à  $1700$  nm,  $h\nu = 0.7$  à  $1.4$  eV) de résolution très haute du type microphone-gaz. Ce spectromètre a été utilisé à la température ambiante aux fréquences de modulation  $f = 112$  et  $185$  Hz. Le but était d'étudier les états de défauts non radiatifs dans le

composé  $\text{CuInSe}_2$  suite à l'introduction de l'oxygène suite au recuit. Le coefficient d'absorption a été dérivé du spectre photoacoustique et analysé.

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

Les résultats issus des différentes études dans les différentes parties de ce mémoire ont été obtenus à l'aide de plusieurs programmes que nous avons développé en utilisant le logiciel Borland C++.

# Bibliographies

- [1] D. Haneman, "Properties and applications of copper indium diselenide", Crit. Rev. Sol. Stat. Mater. Sci., Volume 14, pp 377-413, 1988.
- [2] P. Migliorato, J.L. Shay, H.M. Kasper, S. Wagner, "Analysis of the electrical and luminescent properties of CuInSe<sub>2</sub>", J. Appl. Phys., Volume 46, pp 1777-1782, 1975.
- [3] R.D. Tomlinson, "Fabrication of CuInSe<sub>2</sub> Single Crystals Using Melt Growth Techniques", Solar Cells, Volume 16, pp 17-26, 1986.
- [4] T. Anderson, "Processing of CuInSe<sub>2</sub>-Based Solar Cells: Characterization of Deposition Processes in Terms of Chemical Reaction Analyses", Subcontractor Report, pp 01-61, Mai 1999.
- [5] C. Rincon, C. Bellabarba, J. Gonzalez and G. Sauchez Perez, "Optical Properties and Characterization of CuInSe<sub>2</sub>", Solar Cells, pp 335-349, 1986.
- [6] A. Zegadi, "Photoacoustic Study of CuInSe<sub>2</sub> Single Crystals", Thèse de PhD, Université de Salford (Grande Bretagne), 1994.
- [7] Gilles Olive, "Étude des Caractéristiques Générales des Matériaux Métalliques", Chimie des Matériaux, 3ème Edition, 2005.
- [8] C. Rincon and S.M. Wassim, "Defect Chemistry of A<sup>IB</sup>B<sup>III</sup>C<sub>2</sub><sup>VI</sup> Chalcopyrite Semiconducting Compounds", Materials Research Society, pp 443-452, 1987.
- [9] J.A. Groenink and P.H. Janse, "A Generalized Approach to the Defect Chemistry of Ternary Compounds", Z. Phys. Chem., Volume 110, pp 17-28, 1978.
- [10] H. Neumann and R.D. Tomlinson, "Relation between Electrical Properties and Composition in CuInSe<sub>2</sub> Single Crystals", Sol. Cells, Volume 28, pp 301-313, 1990.
- [11] F. Abou-Elfotouh, D.J. Dunlavy and T.J. Coutts, "Intrinsic Defect States in CuInSe<sub>2</sub> Single Crystals", Solar Cells, volume 27, pp 237-246, 1989.
- [12] Geula Dagan, F. Abou-Elfotouh, D.J. Dunlavy, R.J. Matson and D. Cahen, "Defect Level Identification in CuInSe<sub>2</sub> From Photoluminescence Studies", Chemical Mater, Volume 2, pp 286–293, 1990.

- [13] S.B. Zhang, Su-Huai Wei, Alex Zunger, H. Katayama-Yoshida, "Defect Physics of The CuInSe<sub>2</sub> Chalcopyrite Semiconductor", Phys. Rev. B, Volume 57, pp 9642-9656, 1998.
- [14] H. Mathieu, "Physique des semiconducteurs et des composants électroniques", 5<sup>ème</sup> édition, Dunod, 2001.
- [15] L.L. Kazmerski, M. Hallerdt, P.J. Ireland, R.A. Mickelsen and W.S. Chen, "Optical Properties and Grain Boundary Effects in CuInSe<sub>2</sub>", Journal of Vacuum Science and Technology A, Volume 1, pp 395-398, 1983.
- [16] T.S. Moss, "Relation between The Refractive Index and Energy Gap of Semiconductors", Physica status solidi. B, Volume 131, pp 415-427, 1985.
- [17] A. C. Tam, "Application of Photoacoustic Sensing Techniques", Rev. Mod. Phys., Volume 58, pp 381 - 431, 1986.
- [18] A. Zegadi, M.A. Slifkin and R.D. Tomlinson, "A Photoacoustic Spectrometer for Measuring Subgap Absorption Spectra of Semiconductors", Rev. Sci. Instrum., Volume 65, pp 2238-2243, 1994.
- [19] N. Oulmi, "Etude Photoacoustique des Semiconducteurs Composés de Deux Couches : Application aux Semiconducteurs Implantés", Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas de Sétif, 2002.
- [20] J.G. Parker, "Optical Absorption in Glass: Investigation Using an Acoustic Technique", Applied Optics, Volume 12, pp 2974-2977, 1973.
- [21] J. Fesquet, B. Girault and M.D. M.Razafidrandriatsimanry, "Determination of Absorption Coefficients of Thick Semiconductor Samples Using Photoacoustic Spectroscopy", Appl. Opt., Volume 23, pp 2784, 1984.
- [22] H. Neumann, "On Measuring impurity Absorption Spectra of Semiconductors by Photoacoustic Spectroscopy", Cryst. Res. Technol., volume 28, pp 73-82, 1993.
- [23] A. Rosencwaig and A. Gersho, "Theory of the Photoacoustic Effect with Solids", J. Appl. Phys., Volume 47, pp 64-69, 1976.
- [24] L.C.M. Miranda, "Theory of the Photoacoustic Effect in Semiconductors: Influence of Carrier Diffusion and Recombination", Appl. Opt., Volume 21, pp 2923, 1982.
- [25] V.A. Sablikov and V.B. Sandomirskii, "The photoacoustic effect in semiconductors", Phys. Stat. Sol. (b), Volume 120, pp 471-480, 1983.

- [26] V.A. Sablikov and V.B. Sandomirskii, "Theory of the photoacoustic effect in semiconductors", *Sov. Phys. Semicond.*, Volume 17, pp 50-53, 1983.
- [27] M.A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas, R. Noufi, "Diode characteristics in state-of-the-art ZnO/CdS/Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> solar cells", *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, Volume 13 (3), pp 209-216, 2005.
- [28] M.V. Yakushev, A. Zegadi, H. Neumann, P.A. Jones, A.E. Hill, R.D. Pilkington, M.A. Slifkin and R.D. Tomlinson, "Effect of plasma hydrogenation on the defect properties of CuInSe<sub>2</sub> single crystals", *Cryst. Res. Technol.*, Volume 29, pp 427-437, 1994.
- [29] J.I. Pankove, "Optical Process in Semiconductors", Dover: New York, 1971.
- [30] A. Zegadi, H. Neumann, M.A. Slifkin, R.D. Tomlinson, "Near Edge Optical Properties of CuInSe<sub>2</sub> Studied by Photoacoustic Spectroscopy", *Cryst. Res. Technol.*, Volume 28, pp 83, 1993.
- [31] C. Rincon and J. Gonzalez, "Résidual Optical Absorption below the Band Gap in CuInSe<sub>2</sub>", *Phys.Stat.Sol, B*, Volume 118, pp K21-K24, 1983.
- [32] F.Kemiha, "Etude et Caractérisation du CuInTe<sub>2</sub>", Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2002.
- [33] H. Belmili, " Etude Photoacoustique et Photoconductive du Composé CuInSe<sub>2</sub>", Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2004.
- [34] A. Bouloufa, A. Messous, M.V. Yakushev, R.D. Tomlinson and A. Zegadi, "Optical Properties of CuInTe<sub>2</sub> Single Crystals by Photoacoustic Spectroscopy", *Journal of Electron Devices*, Volume 2, pp 34-39, 2003.
- [35] A. Zegadi, M.A. Slifkin, M. Djamin, R.D. Tomlinson and H. Neumann, "Photoacoustic Spectroscopy of Defect States in CuInSe<sub>2</sub> Single Crystals", *Sol. Stat. Commun.*, Volume 83, pp 587-591, 1992.
- [36] A. Zegadi, A. Bouloufa, N. Mazouz, B. Barka, E. Ahmed, A.E. Hill, R.D. Pilkington and R.D. Tomlinson, "Photoacoustic Spectroscopy of CuInSe<sub>2</sub> and CuIn<sub>0.75</sub>Ga<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> Thin Films", *PV in Europ. from PV Technol. to Energy Sol. Conf.*, Rome (Italie), pp 83-86, 2002.
- [37] C. Rincon, J. Gonzalez and G. Sanchez Perez, "Optical Absorption of CuInSe<sub>2</sub> in Bulk Single Crystals", *Phys.Stat.Sol.*, Volume 108, pp K19-K22, 1981.

- [38] A. Rosencwaig, "Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy", Wiley, New York, 1980.
- [39] G.K. Padam, G.L. Malhotra and S.K. Gupta, "Study of Intrinsic defects in vacuum, air annealed CuInSe<sub>2</sub>", Solar Energy Materials, Volume 22, pp 303-318, 1991.
- [40] R.Noufi, R.J. Matson, R.C. Powell and C. Herrington, "The role of Oxygen in CuInSe<sub>2</sub> thin films and CdS/CuInSe<sub>2</sub> devices", Sol. Cells, Volume 16, pp 479-493, 1986.
- [41] A. Rockett, F. Abou-Elfotouh, D. Albin, M. Bode, J. Ermer, R. Klenk, T. Lommasson, T.W.F. Russell, R.D. Tomlinson, J. Tuttle, L. Stolt, T. Walter et T.M. Peterson, "Structure and chemistry of CuInSe<sub>2</sub> for solar cell technology : current understanding and recommendations", Thin Solid Films, Volume 237, pp 1-11, 1994.
- [42] A. Bouloufa, "Etude et caractérisation des semiconducteurs ternaires et quaternaires CuGa<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> par Spectroscopie photoacoustique", Thèse de doctorat d'état, Université F.A. de Sétif, 2007.
- [43] R. Noufi and D. Cahen, " Interaction of oxygen with native chemical defects in CuInSe<sub>2</sub> thin films", Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Volume 148, pp 451-456, 1989.
- [44] D. Cahen and R. Noufi, " Defect chemical explanation for the effect of air anneal on CdS/CuInSe<sub>2</sub> solar cell performance", Appl. Phys. Lett., Volume 54, pp 558-560, 1989.
- [45] A.L. Li and I. Shih, "Majority and minority carrier traps in monocrystalline CuInSe<sub>2</sub>", J. Electron. Mater., Volume 22, pp195-199, 1993.
- [46] K. Kushiya, H. Hakuma, H. Sano, A. Yamada and M. Konagai, "Effects of post-deposition heat treatments on ZnO/CdS/CuInSe<sub>2</sub> thin film solar cells studied by photoluminescence measurements", Sol. Energy Mater. Solar Cells, Volume 35, pp 223-229, 1994.

# Annexes

## Annexe 1 : Propriétés de CuInSe<sub>2</sub>

Paramètres	
Formule	CuInSe <sub>2</sub>
poids moléculaire	336.286 g
Groupe spatial	142d – D <sub>2d</sub> <sup>12</sup>
Couleur	Grise
Densité	5.77 g cm <sup>-3</sup>
E <sub>g</sub> (à la température ambiante)	1.02 eV
Poids de fusion	987°C
Symétrie	chalcopyrite
Paramètre de famille	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)	0,086 W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Chaleur spécifique (à la température ambiante)	0.2944 J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Température Debye	221.9 K
Micro dureté (orientation : 112)	$3,2 \cdot 10^9 \text{ Nm}^{-2}$
Compressibilité	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^9$
Indice de réfraction complexe (n <sub>c</sub> = 32.8nm)	n = 2,96 k = 0,53
Constante diélectrique	Fréquence basse 13,6 Fréquence élevée 8,1
Vitesse de son longitudinal	$3.43 \cdot 10^5 \text{ cm s}^{-1}$
Concentration des porteurs (à la température ambiante)	$10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
Mobilité (à la température ambiante)	Electron : 140 – 700 cm <sup>2</sup> v <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> Trou : 4 – 60 cm <sup>2</sup> v <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>

**Annexe 2 : Propriétés de certains matériaux utilisés pour la simulation.**

<b>Matériau</b>	<b>Conductivité thermique K(W/m°K)</b>	<b>Densité <math>\rho</math>(Kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Capacité de chaleur spécifique C<sub>p</sub> (j/kg°K)</b>
Air	0.0258	1.19	1000
Eau	0.61	1000	4186.8
Aluminium	237	2700	900
Acier inoxydable	13.8	7500	503
Plexiglas	0.188	1190	1466
Brass	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	0.142	0.18	5232
Cds	27.2	4820	368.8
CuInTe <sub>2</sub>	8.6	6100	229
CuInSe <sub>2</sub>	8.6	5770	294