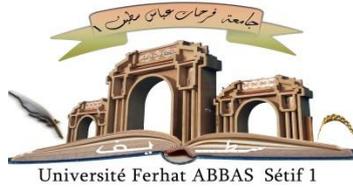


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF 1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département d'Electronique

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Electronique

Par

DJABAR Mustapha

THÈME

**Etude et réalisation d'une cellule robotique d'imagerie
photothermique et son application dans la caractérisation
de quelques semiconducteurs ternaires**

Soutenue le 05 /09/2019 devant le Jury:

HASSAM Abdelouahab	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
ZEGADI Ameer	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
BOUDISSA Mokhtar	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
BECHIRI Lakhdar	Professeur	Univ. Badji Mokhtar Annaba	Examineur
BENSLIM Noureddine	Professeur	Univ. Badji Mokhtar Annaba	Examineur
OTMANI Amara	Professeur	Univ. 20 Août 1955 Skikda	Examineur



Résumé

L'objectif principal dans ce travail consiste à étudier et réaliser un spectromètre photothermique automatisé. La première technique de mesure pouvant être faite avec ce montage est la spectroscopie de photoacoustique. La deuxième est celle de la spectroscopie de photodéflexion. Le balayage de la longueur d'onde ainsi que l'acquisition et l'enregistrement des données se fait de façon automatique par un programme écrit en LabVIEW.

Le passage d'une technique d'analyse à l'autre se fait par modification de quelques dispositifs seulement. Ainsi on peut faire l'analyse par spectroscopie de photodéflexion par simple ajout d'une source laser et du capteur de position photosensible qui va avec. Pour faire de l'imagerie photothermique, il suffit d'ajouter un positionneur X-Y de balayage et une optique de focalisation adéquate.

Le montage conçu et réalisé dans le cadre de cette thèse constituera un outil essentiel d'analyse et de caractérisation des matériaux absorbeurs ternaires et quaternaires élaborés au sein de notre laboratoire.

Mots clés : Instrumentation ; Photothermique ; Photoacoustique ; Photodéflexion ; CuInSe₂.

Study and implementation of a photothermal imaging robotic cell and its application in the characterization of some ternary semiconductors

Abstract

The main objective in this work is to study and implement an automated photothermal spectrometer. The first measurement technique that can be done with this apparatus is the photoacoustic spectroscopy. The second is that of the photodeflection. Wavelength scanning and data acquisition and logging are done automatically by a program written in LabVIEW.

The transition from one analysis technique to another is done by modifying only a few devices. Thus, one can make the analysis by photothermal beam deflection spectroscopy simply by adding a laser source and the position sensor detector that goes with it. To make photothermal imaging analysis, it is sufficient to add a motorized X-Y stage and a suitable focusing optics.

The assembly conceived and implemented within the framework of this thesis will constitute an essential tool of analysis and characterization of the ternary and quaternary absorbing materials grown within our laboratory.

Keywords: Instrumentation; Photothermal; Photoacoustic; Photodeflection; CuInSe₂.

دراسة وتجميع خلية روبوتية للتصوير الضوئي الحراري وتطبيقها في تخصيص بعض نصف النواقل الثلاثية

ملخص

الهدف الرئيسي في هذا العمل هو دراسة وتجميع مطياف ضوئي حراري أوتوماتيكي. تقنية القياس الأولى التي يمكن القيام بها مع هذا الجهاز هي تقنية الضوء صوتية. الثانية هي مطياف الانحراف الحزمة الضوئية. يتم إجراء مسح الطول الموجي والحصول على البيانات وتسجيلها تلقائيًا بواسطة برنامج مكتوب ب: LabVIEW

يتم الانتقال من تقنية تحليل إلى أخرى عن طريق تعديل عدد قليل من الأجهزة. وبالتالي ، يمكن للباحث إجراء التحليل بواسطة مطياف الانحراف الحزمة الضوئية ببساطة عن طريق إضافة مصدر ليزر وكاشف مستشعر الموضع الذي يتوافق معه. لإجراء تقنية التصوير الحراري ، يكفي إضافة محرك ألي X-Y وبصريات التركيز المناسبة.

سيشكل التجميع الذي تم تصميمه وتنفيذه في إطار هذه الأطروحة أداة أساسية لتحليل وتخصيص المواد النصف ناقلة الثلاثية والرابعة التي تم نموها داخل مختبرنا.

الكلمات المفتاحية : الأجهزة؛ الضوئية الحرارية؛ الضوئية الصوتية؛ الانحراف الضوئي؛ $CuInSe_2$.

DEDICACES

A mes parents, que dieu leurs accorde longues vies,
que ce travail soit le fruit de leur soutien infailible.

A ma femme, à mes enfants et à toute ma famille.

REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu pour m'avoir permis et donné la patience et la persévérance à la finalisation de ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire : Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semiconducteurs (LCCNS), Département d'Electronique, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas - Sétif 1 sous la direction du professeur **Ahmed ZOUAOUI**. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour la confiance qu'il m'a accordé en m'accueillant dans le laboratoire et m'avoir permis de travailler dans de très bonnes conditions.

Je voudrais tout d'abord remercier grandement Monsieur **Ameur ZEGADI**, Professeur à l'Université Ferhat Abbas – Sétif 1 pour avoir dirigé ce travail, pour toute son aide, sa disponibilité, ses conseils, son amabilité et sa fraternité.

Je remercie Monsieur **Abdelouahab HASSAM**, Professeur et chef du département d'Electronique à l'Université Ferhat Abbas – Sétif 1, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse, je suis très honoré.

J'adresse tous mes chaleureux remerciements à Monsieur **Lakhdar BECHIRI**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba, Monsieur **Nouredine BENSLIM**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba, Monsieur **Amara OTMANI**, Professeur à l'Université 20 Août 1955 de Skikda et Monsieur **Mokhtar BOUDISSA**, Professeur à l'Université Ferhat Abbas – Sétif 1 d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse en qualité d'examineurs.

Mes vifs remerciements au staff de l'Université de Salford, et au Dr. M.V. Yakushev de Strathclyde University, (Grande Bretagne).

Un grand merci aussi à tous les membres du laboratoire Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semiconducteurs (LCCNS).

SOMMAIRE

Liste des figures	vi
Liste des tableaux	viii
Liste des symboles	ix
Liste des acronymes	x

<i>Introduction générale</i>	1
---	---

Chapitre I : Spectroscopie Photothermique

I.1 Introduction.....	6
I.2 Spectroscopie de photoacoustique	7
I.2.1 Historique	7
I.2.2 Instrumentation.....	8
I.2.3 Modèle de Rosencwaig et Gersho ‘Théorie – RG’	9
I.2.3.1 Equation de flux de chaleur	9
I.2.3.2 Distribution de température dans la cellule	11
I.2.3.3 Production du signal acoustique	13
I.2.3.4 Commentaire sur les transitions directes et indirectes	15
I.2.4 Autres modèles	16
I.3 La spectroscopie de photodéflexion.....	17
I.3.1 Variation de la température à la surface de l’échantillon.....	18
I.3.1.1 Echantillon sur un substrat transparent.....	19
I.3.1.2 Echantillon thermiquement mince.....	22
I.3.1.3 Echantillon thermiquement épais	22
I.3.2 Calcul de l’angle de déflexion.....	22
I.4 Conclusion	24
Références	25

Chapitre II : Conception et Montage du Spectromètre

II.1 Introduction	26
II.2 Spectromètre de photoacoustique	27

II.2.1 Source d'excitation	28
II.2.2 Modulateur	28
II.2.3 Monochromateur	29
II.2.4 Filtre et focalisation	30
II.2.5 Cellule photoacoustique	30
II.2.6 Amplificateur AC	31
II.2.7 Amplificateur Lock-in	31
II.2.8 Traitement de signal	32
II.2.9 Logiciel de contrôle	32
II.3 Spectromètre de photodéflexion	34
II.4 Imagerie photothermique	34
II.4 Conclusion	36
Références	36

Chapitre III : Matériaux Cu(In,Ga)Se₂

III.1 Introduction	37
III.2 Structure et propriétés du CuInSe ₂	38
III.3 Diagramme de phase pseudo-binaire	39
III.4 Propriétés optiques	40
III.5 Propriétés électriques	42
III.5.1 Structure des bandes	42
III.5.2 Type de conductivité	43
III.5.3 Défauts chargés électriquement	44
III.6 Rôle du substrat	44
III.7 Les défauts dans le CIGS	46
III.7.1 Formation de défauts chimiques	46
III.7.2 Défauts chimiques dans le composé CuInSe ₂	47
III.7.3 Formation de défauts selon l'état de charge	49
III.8 Méthode de préparation du matériau CIGS	51
III.9 Conclusion	51
Références	52

Chapitre IV : Caractérisation du CuInSe₂ par Trois Techniques Spectroscopiques

IV.1 Introduction	54
IV.2 Matériaux et méthodes	55

IV.3 Résultats et discussions	56
IV.3.1 Analyse de la composition	56
IV.3.2 Diffraction des Rayons X	57
IV.3.3 Transmission et photoacoustique	58
IV.3.3.1 Echantillons minces	58
IV.3.3.2 Echantillons épais	64
IV.3.4 Spectroscopie de photoacoustique à Transmission	64
IV.4 Conclusion	68
Références	69

<i>Conclusion générale</i>	71
---	----

<i>Annexe</i>	73
----------------------------	----

Article

LISTE DES FIGURES

Chapitre I :

Figure I.1 Représentation schématique des principaux éléments constituant le spectromètre de photoacoustique	8
Figure I.2 La chambre cylindrique de l'échantillon	9
Figure I.3 Amplitude du signal PA en fonction de l'énergie de photon pour les deux types de bord de transition d'absorption	16
Figure I.4 Principe de la déflexion photothermique	17
Figure I.5 Schéma bloc d'un système SPD "mirage"	18
Figure I.6 La géométrie d'une cellule unidimensionnelle	19
Figure I.7 La distribution spatiale de la température à la surface de l'échantillon CuInSe ₂	21

Chapitre II :

Figure II.1 Schéma synoptique du système [2]	27
Figure II.2 Lampe et source d'alimentation	28
Figure II.3 Hacheur optique mécanique	29
Figure II.4 Monochromateur	29
Figure II.5 Cellule Photoacoustique a) cylindrique b) parallélépipédique	30
Figure II.6 Amplificateur AC faible bruit	31
Figure II.7 Amplificateur Lock-in	31
Figure II.8 Le spectromètre de photoacoustique	32
Figure II.9 Face avant de l'instrument virtuel Spectromètre PAS	33
Figure II.10 Programme graphique LabVIEW du Spectromètre PAS	33
Figure II.11 Détecteur de position photosensible (à quadrants)	34
Figure II.12 Le spectromètre de photodéflexion	34
Figure II.13 Le positionneur X-Y a) sans moteurs, b) avec les moteurs pas-à-pas.	35
Figure II.14 Le montage d'imagerie photothermique	35

Chapitre III :

Figure III.1 Structures cristallographiques du CuInSe ₂	39
Figure III.2 Diagramme de phase pseudo-binaire de Cu ₂ Se- In ₂ Se ₃ [7]	40
Figure III.3 Coefficient d'absorption de quelques matériaux	41
Figure III.4 L'indice de réfraction complexe pour CuInSe ₂ et CuIn _{0.8} Ga _{0.2} Se ₂	42

Figure III.5 (a) Profils Auger en profondeur, (b) valeurs de la bande interdite	43
Figure III.6 Diffractogrammes de RX des films CIGS/MoNa/Mo/verre sodocalcique	45

Chapitre IV :

Figure IV.1 Les spectres DRX obtenu pour des poudres de $\text{CuInSe}_{2(1\pm x)}$	57
Figure IV.2 Spectres de transmission optique mesurés.....	59
Figure IV.3 Spectres de réponses photoacoustiques mesurés	60
Figure IV.4 (a) Distributions spectrales des coefficients d'absorption (b) Détermination de la hauteur de la bande interdite 'gap'	62
Figure IV.5 (a) Distributions spectrales des coefficients d'absorption (b) Extraction de la dépendance spectrale du motif A	63
Figure IV.6 (a) Détermination de l'énergie de gap de l'échantillon C ₄ . (b) Comportement spectral de l'absorption dans la région de transparence	64
Figure IV.7 Tracés comparatifs montrant l'effet de l'épaisseur de l'échantillon sur les spectres de transmission optique des échantillons	65
Figure IV.8 Tracés comparatifs montrant les dépendances spectrales mesurées de transmission-photoacoustique et photoacoustique.....	66
Figure IV.9 (a et b) Distributions spectrales du coefficient d'absorption déduit des données de mesure PA et T-PA	67
Figure IV.10 Résolution spectrale des motifs A et B.....	68

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I :

Tableau I.1 Effets photothermiques et leurs méthodes de détection	6
---	---

Chapitre III :

Tableau III.1 Energie de formation et nature des défauts intrinsèques	48
---	----

Tableau III.2 Energies de formation et de transition des défauts	50
--	----

Chapitre IV :

Tableau IV.1 Paramètres mesurés des échantillons	55
--	----

Tableau IV.2 Hauteur de la bande interdite E_g déterminée.....	61
--	----

LISTE DES SYMBOLES

λ	:	Longueur d'onde
f	:	Fréquence de modulation
ω	:	Pulsation de modulation
$h\nu$:	Energie de photon
E_g	:	Hauteur de la bande interdite (énergie de gap)
I_0	:	Intensité du flux lumineux monochromatique
η	:	Coefficient d'efficacité de conversion lumière-chaueur
α	:	Coefficient d'absorption
a_i	:	Coefficient de diffusion thermique du matériau i
σ_i	:	Coefficient complexe de diffusion thermique du matériau i
κ_i	:	Conductivité thermique du matériau i
μ_i	:	Longueur de diffusion thermique du milieu i
β_i	:	Diffusivité thermique du milieu i
C_i	:	Chaleur spécifique du milieu i
ρ_i	:	Densité du matériau i
$\varphi(x,t)$:	Température au point x et au moment t
L_i	:	Epaisseur du matériau i
n_c	:	Indice de réfraction complexe
n_r	:	Indice de réfraction réel
k	:	Indice d'excitation
P_g	:	Amplitude du signal PA
ψ_g	:	Phase du signal PA
q	:	Amplitude normalisée du signal photoacoustique
R	:	Coefficient de réflexion optique

LISTE DES ACRONYMES ET ABREVIATIONS

CIS	:	CuInSe ₂
CIGS	:	Cu(In,Ga)Se ₂
CVD	:	Chemical Vapor Deposition
DRX	:	Diffraction aux Rayons X
DLTS	:	Deep Level Transient Spectroscopy
EDX	:	Spectroscopie à Rayons X à dispersion d'énergie
MEB	:	Microscope Electronique à Balayage
SEM	:	Scanning Electron Microscope
AFM	:	Atomic Force Microscope
MFA	:	Microscope à Force Atomique
OVC	:	Ordered Vacancy Compound
PA	:	Photoacoustique
PD	:	Photodéflexion
PT	:	Photothermique
RG	:	Modèle de Rosencwaig et Gersho
SPA	:	Spectroscopie de Photoacoustique
PAS	:	Photoacoustic Spectroscopy
SPD	:	Spectroscopie de Photodéflexion
PDS	:	Photodeflection Spectroscopy
SS	:	Modèle de Sablikov et Sandomirskii
T-PA	:	Transmission Photoacoustique

Introduction générale



Introduction générale

La demande énergétique mondiale est à son apogée. Les combustibles fossiles classiques comme le pétrole, le gaz naturel et le charbon s'épuisent rapidement, de plus, les émissions de CO₂ provenant de ces combustibles fossiles ne cessent d'augmenter. Les industries en plein essor rejettent beaucoup de CO₂ qui est accusé d'être directement lié au réchauffement planétaire global.

La sensibilisation à cette crise énergétique et l'émergence de la conscience environnementale a conduit à la recherche de sources d'énergie alternatives : peu coûteuses, renouvelables et respectueuses de l'environnement. L'une de ces sources d'énergies alternatives renouvelables est l'énergie solaire. On peut diviser les techniques d'utilisation de l'énergie solaire en deux classes : solaire thermique et solaire photovoltaïque. Les systèmes thermiques convertissent le rayonnement solaire en énergie thermique, qui peut être utilisée directement ou convertie en électricité. Les systèmes photovoltaïques convertissent directement la lumière du soleil en électricité.

La découverte de l'effet photovoltaïque remonte à 1839 [1]. Des progrès considérables ont été accomplis depuis. L'élément essentiel dans cette conversion d'énergie est la cellule solaire. Les rendements de conversion les plus élevés sont obtenus à partir de cellules en silicium monocristallin.

Avec l'avènement des technologies de l'information et de la communication, l'informatique et ces produits se sont très banalisés, on voit de plus en plus d'ordinateurs portables, de tablettes et de 'smartphone' dans notre vie quotidienne. En raison de cette forte demande de matériel numérique on commence à ressentir une pénurie de silicium de qualité électronique. Le prix déjà relativement élevé du silicium pur pourrait augmenter encore dans les prochaines décennies.

Pour que l'utilisation photovoltaïque couvre une bonne partie des besoins énergétiques, une réduction substantielle des coûts est nécessaire. Parmi les matériaux qui peuvent à la longue constituer une alternative économique viable à la technologie du silicium monocristallin on distingue les semiconducteurs ternaires et quaternaires chalcopyrites. Celui qui a le plus attiré la communauté scientifique est l'alliage Cu(In,Ga)Se₂, CIGS, (de l'Anglais Copper Indium

Galium selenide), un composé du groupe I-III-VI₂ à base de cuivre. Dans cette famille on trouve les composés CuInSe₂, CuGaSe₂, Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂, CuInS₂, and CuIn(Se_{1-x}S_x)₂. D'abord utilisés sous forme monocristalline ils sont maintenant utilisés sous forme de couches minces. Cette famille de séléniure de cuivre d'indium et de galium offre de nombreuses possibilités pour l'obtention de matériaux absorbeurs adéquats dû à leurs propriétés optiques et électriques favorables [2]. Le composé CuInSe₂ (CIS) est l'un des candidats potentiels comme absorbeur pour cellules solaires à couches minces du fait qu'il peut avoir la conductivité de type-n, intrinsèque ou de type-p ainsi qu'une stabilité chimique élevée [3]. Son coefficient d'absorption élevé ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) le rend encore plus attrayant puisque la totalité de la lumière (ou presque) sera absorbée à l'intérieur du premier μm d'épaisseur du matériau [4].

Les modèles théoriques de cellules solaires ont révélé que la largeur de bande interdite idéale pour capturer le maximum du spectre solaire se situe aux alentours de 1.55eV. La largeur de bande interdite du CuInSe₂ est 1.04 eV [5], celle du CuGaSe₂ est 1.72eV [3], donc pour ajuster l'énergie de la bande interdite à la valeur idéale on joue sur la concentration du gallium introduit dans le CIS. Le rendement record de conversion actuel des cellules solaires à base de couches minces polycristallines de Cu(In,Ga)Se₂ est de 22.9% [6], avec les possibilités d'améliorer encore cette valeur selon les estimations théoriques.

La fabrication de cellule solaire à base de CIS doit passer par l'élaboration du matériau. Dans le cas de matériaux massifs c'est la croissance de monocristaux avec les techniques connues de Bridgman ou de Czochralski [7-9]. Dans le cas des cellules en couches minces c'est la croissance et le dépôt de couches mono ou polycristallines sur substrats solides ou souples. Il existe plusieurs procédés certains coûteux et nécessitant la technologie du vide d'autres moins coûteux (à pression atmosphérique). Sans être exhaustif on peut citer quelques exemples : évaporation sous vide, dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [10-11], pulvérisation cathodique, dépôt par réactions chimiques [12], dépôt par pulvérisation ou enduction par centrifugation [13], déposition électrochimique [14], etc...

Il est connu que les propriétés optoélectroniques des alliages CIS ou CIGS dépendent fortement des états des défauts, donc la détection, l'identification et la compréhension du rôle joué par les défauts chimiques dans ces matériaux sont primordiaux pour obtenir des dispositifs plus efficaces. Pour cela le matériau élaboré par l'une des méthodes citées plus-haut doit être caractérisé pour connaître ses propriétés et en déduire la bonne qualité.

Plusieurs méthodes de caractérisation et d'analyse s'offrent aux scientifiques aujourd'hui. Pour identifier la structure cristalline d'un matériau on peut utiliser la diffraction des rayons X (DRX) [15], pour la composition chimique et la morphologie de surface on utilise l'analyse dispersive en énergie (EDX). La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais) [16] permet d'inspecter la surface des échantillons. Pour une cartographie locale, le microscope à force atomique (AFM) est plus adapté. La photoluminescence est une autre méthode de spectroscopie avec laquelle il est possible de fournir des renseignements sur les défauts superficiels et les impuretés. Pour déterminer le type de défauts électriquement actifs on utilise la spectroscopie transitoire de niveau profond (DLTS) [17-18]. La spectroscopie d'absorption ou de transmission permet une analyse quantitative et qualitative de l'échantillon. La plupart de ces techniques de caractérisation sont dites destructives impliquant un endommagement de l'échantillon durant l'analyse.

Il existe un autre groupe de techniques de spectroscopie mais à haute sensibilité qui exploitent l'effet photothermique. Ces techniques sensibles sont utilisées pour mesurer certaines caractéristiques optiques et thermiques d'un échantillon. Parmi ces techniques on a : la spectroscopie photoacoustique (SPA ou PAS) et la spectroscopie de photodéflexion (PDS).

Les spectroscopies PAS et PDS ont attiré une grande attention ces dernières années, elles permettent l'étude des propriétés optiques des semiconducteurs. Elles sont des techniques non-destructives et sans contact. Elles offrent la possibilité de déterminer le coefficient d'absorption ainsi que d'en déduire l'énergie de gap du matériau en question. Elles offrent également l'avantage d'analyse de profils en profondeur.

L'objectif du travail présenté par cette thèse est de concevoir et mettre en place un montage expérimental basé sur l'effet photothermique dans le but de caractériser les semiconducteurs élaborés par notre équipe de chimistes au sein de notre laboratoire LCCNS. L'accent est mis sur le choix de l'instrumentation utilisée autour de cette technique. Nous explorons les différentes sources d'excitation, les techniques de modulation de lumière, les méthodes de détection et de traitement du signal actuellement appliqués. L'agencement expérimental et les étapes pour l'automatisation, l'acquisition et l'analyse de données, sont expliqués en plus ample détails. Une fois bien mis au point et calibré, ce montage de spectroscopie photoacoustique ou de photodéflexion pourra être utilisé pour étudier et analyser non seulement les matériaux photovoltaïques mais aussi d'autres type de matériaux solides, liquides ou gazeux dans divers domaines.

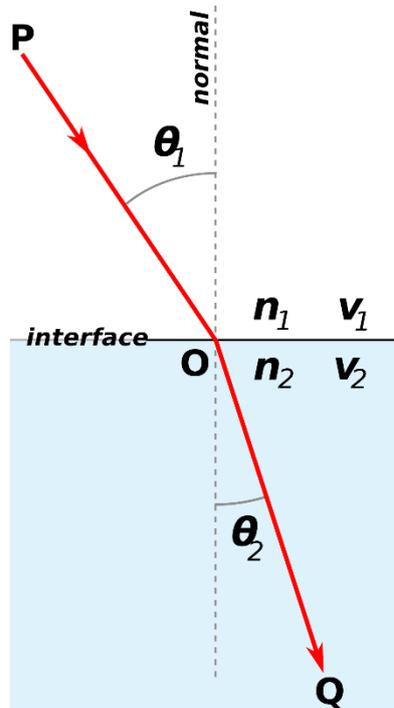
Cette thèse comprend une introduction générale, quatre chapitres et une conclusion générale. Le premier chapitre présente la théorie derrière l'effet photothermique. Ce chapitre expose les modèles théoriques les plus utilisés dans la littérature concernant les deux méthodes de spectroscopies présentées dans cette thèse en l'occurrence la spectroscopie de photoacoustique et la spectroscopie de photodéflexion. Le deuxième chapitre décrit le coté instrumentation des deux méthodes de spectroscopies vues au chapitre I. Plus de détails sont donnés sur le montage existant et en cours de développement (projet de type longue durée). Le troisième chapitre expose les propriétés physiques du composés semiconducteurs chalcopyrite ternaire pris comme exemple pour tester les différentes méthodes de spectroscopies citées dans le chapitre II. Le quatrième chapitre présente l'étude des propriétés d'absorption d'un composé semblable à ceux étudiés dans le chapitre précédent en l'occurrence le CuInSe₂ monocristallin. Les comparaisons des résultats obtenus par la spectroscopie de transmission, la spectroscopie de photoacoustique et la spectroscopie de photoacoustique à transmission sont exposés. Une discussion sur les résultats obtenus ainsi que les perspectives sont finalement exposées dans la conclusion générale.

Références

- [1] E. Becquerel, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Vol. 9 (1839) p. 561.
- [2] J.L. Shay, J.H. Wernick, "Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications", Pergamon Press, New York, (1975).
- [3] S.R. Kodigala, "Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Based Thin Film Solar Cells", Vol.35, Academic Press, Oxford, (2010).
- [4] J.E. Jaffe and A. Zunger, Phy. Rev. B 29 (1984) p. 1882.
- [5] H. Neumann, Solar Cells 16 (1986) p. 317.
- [6] M.A. Green, Y. Hishikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A.W.Y. Ho-Baillie, Prog. Photovolt. Res. Appl. 26 (2018) p.427.
- [7] A. Zegadi, "Photoacoustic Study of CuInSe₂ Single Crystals", Thèse de PhD, Université de Salford, Grande Bretagne, (1994).
- [8] R.D. Tomlinson, Solar Cells 16 (1986) p. 26.

- [9] H. Du, C.H. Champness, I. Shih and T. Cheung, *Thin Sol. Films* 481 (2005) p. 42.
- [10] G. Massé, L. Yarzhon and K. Djessas, *J. Phys. III. (France)* 3 (1993) p. 2087.
- [11] P. Gallou, “Mise en œuvre de différents processus de dépôts MOCVD pour la croissance de matériau photovoltaïque CuInSe₂”, Thèse d'état, Université de Montpellier, France (1997).
- [12] D.B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, A.J. Kellock, S.J. Chey, V. Deline, and A.G. Schrott, *Adv. Mater.* 20 (2008) p. 3657.
- [13] M. Kaelin, D. Rudmann, F. Kurdesau, H. Zogg, T. Meyer and A.N. Tiwari, *Thin Sol. Films* 480 (2005) p. 486.
- [14] D.D. Shivagan, P.J. Dale, A.P. Samantilleke and L.M. Peter, *Thin Sol. Films* 515 (2007) p. 5899.
- [15] B.D. Cullity, “Elements of X-Ray diffraction”, Addison-Wesley, (1956).
- [16] H. Paqueton, J. Ruste, *Techniques de l'Ingénieur*, P865 v2 (2006) p. 1.
- [17] D.V. Lang, *J. Appl. Phys.* 45 (1974) p. 3023.
- [18] L.C. Kimmerling, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 23 (1976) p. 1497.

Chapitre I



Spectroscopie Photothermique

CHAPITRE I

Spectroscopie Photothermique

I.1 Introduction

La spectroscopie photothermique est la discipline dans laquelle la nature de la matière est sondée en utilisant une excitation électromagnétique d'un milieu et l'inspection de l'énergie thermique résultant de cette excitation. Une partie de l'excitation (lumière incidente dans notre cas) est réfléchiée, une autre partie est transmise, ce qui reste est absorbée, les conséquences possibles de l'absorption optique conduisent à une production de chaleur "immédiate" ou "retardée". L'échauffement d'un échantillon en raison de l'absorption optique peut avoir divers effets photothermiques (PT) et les techniques de détection correspondantes sont résumés dans le tableau suivant [1] :

Tableau I.1 : Effets photothermiques et leurs méthodes de détection.

Effet photothermique	Méthode de détection
Changement de pression	Détection photoacoustique directe (E chantillon), détection photoacoustique indirecte (F luide adjacent)
Changement d'indice de réfraction	Réfraction du faisceau sonde (E ou F)
Déformation de surface	Déflexion du faisceau sonde (E)

Le sujet de la spectroscopie photothermique est étroitement lié à la spectroscopie de photoacoustique, la principale différence réside dans la technique de détection. La spectroscopie de photoacoustique utilise un microphone ou un transducteur piézoélectrique pour détecter les ondes acoustiques et la spectroscopie photothermique utilise une optique pour détecter les ondes thermiques ou acoustiques. L'imagerie photothermique est étroitement liée à la spectroscopie photothermique, mais n'implique pas de variation de la longueur d'onde du faisceau d'excitation. En imagerie, c'est le faisceau de pompe ou l'échantillon qui se déplace.

Dans ce qui va suivre on donne plus de détails sur la spectroscopie de photoacoustique (SPA) et la spectroscopie de photodéflexion (SPD) ou déflexion photothermique.

I.2 Spectroscopie de Photoacoustique

La capacité des techniques photothermiques à effectuer des mesures non destructives et sans contact est un aspect très important. La Photoacoustique fait partie de ces techniques puissantes couramment utilisées pour la caractérisation optique des matériaux. Elle a connu un essor important ces dernières années. Elle est utilisée par un nombre important de scientifiques dans diverses disciplines telles que la biologie, la médecine, la physique, l'électronique et l'optique. Elle offre aux chercheurs des informations sur le spectre d'absorption de n'importe quel échantillon quel que soit sa forme (solide, liquide, gel et gaz...) [2].

Le principe de base de cette technique est le suivant : l'énergie optique d'un faisceau lumineux modulé est absorbée par un échantillon enfermé dans une cellule étanche. La plus grande partie de l'énergie absorbée sera libérée sous forme de chaleur, il en résulte une expansion et une relaxation du gaz qui entoure l'échantillon. Cette source de chaleur provoque les variations de la température et de la pression de la couche surfacique de l'échantillon. Ces changements en pression et en température peuvent être détectés par soit un mécanisme thermique ou acoustique ou les deux à la fois [3-4].

I.2.1 Historique

La découverte de l'effet photoacoustique (PA) est attribuée à l'inventeur Alexander Graham Bell [5] en 1880. C'est dans son rapport à l'association américaine de l'avancement scientifique que Bell a présenté brièvement sa découverte sur l'effet photoacoustique dans les échantillons solides. Les outils qu'il a utilisés reposaient sur un miroir à activation sonore, d'une cellule de sélénium et d'un récepteur téléphonique électrique.

Un certain nombre de publications sur des études utilisant le spectrophone par plusieurs chercheurs tel que Rayleigh [6] suivirent le travail de Bell. Puisque les lois de base de gaz étaient bien connues dans les années 1880, la situation pour les échantillons gazeux a été assez bien maîtrisée.

En raison des nombreuses limitations expérimentales durant ces années, l'expérimentation de l'effet photoacoustique est resté presque à l'état dormant. La croissance de cette nouvelle branche de spectroscopie était dans un état désespéré. La technique de photoacoustique a été complètement délaissée et remplacée par d'autres techniques optiques

spectroscopiques. Ce n'est qu'à partir des années 1930 qu'une série d'expériences sur des mélanges gazeux a été faite rendant l'analyse de gaz l'application la plus importante et la plus répandue de la photoacoustique [7]. L'actuel renouement avec la spectroscopie photoacoustique semble avoir commencé avec le travail de Kreuzer [8].

Après la formulation réussie d'un modèle théorique général par Rosencwaig et Gersho en 1976 [3], les applications de cette technique ont été efficacement étendues aux liquides et aux solides. Pendant ces dernières années, plusieurs améliorations au modèle RG ont été apportées. On cite le modèle de McDonald et Wetsel [9] dans lequel ils ont inclus les contributions des vibrations acoustiques induites au signal dans l'échantillon, et les extensions apportées par Bandeira et al. [10], Miranda [11] et celui de Sablikov et Sandomirskii [12] qui décrivent l'effet photoacoustique dans les semiconducteurs en tenant compte des propriétés électriques des échantillons.

I.2.2 Instrumentation

Une représentation schématique des principaux éléments que comprend un spectromètre photoacoustique est montré à la figure I.1, on y trouve :

1. Une source de radiation dans la gamme spectrale d'intérêt.
2. Un hacheur optique permettant une modulation (continue ou pulsée)
3. Une cellule contenant l'échantillon.
4. Un détecteur du signal PA, (un microphone).
5. Un conditionnement du signal (qui est très faible).
6. Un équipement pour traitement du signal.

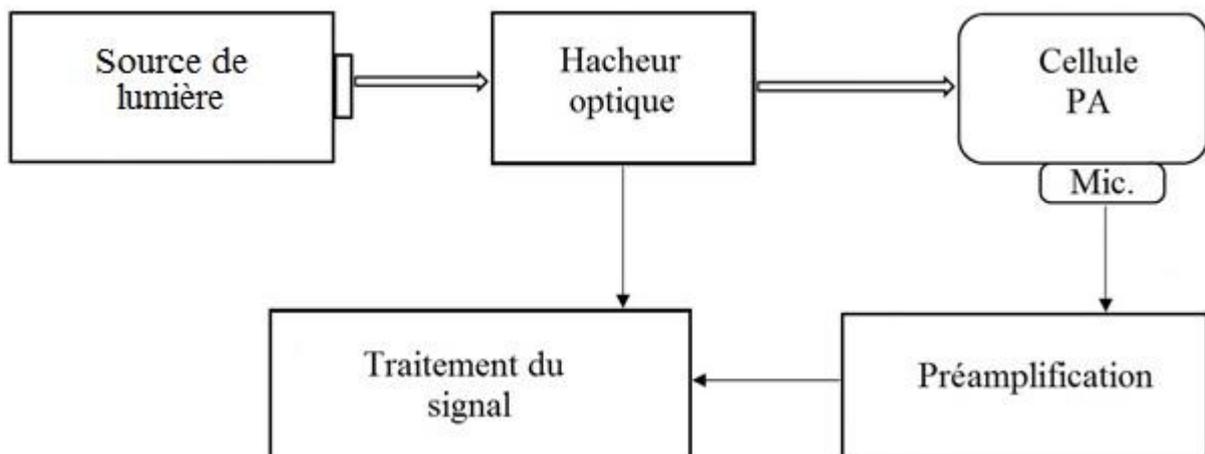


Figure I.1 : Représentation schématique des principaux éléments constituant le spectromètre de photoacoustique.

I.2.3 Modèle de Rosencwaig et Gersho ‘Théorie – RG’

Selon le modèle de Rosencwaig et Gersho [3], la source principale du signal acoustique dans une cellule photoacoustique est produite par le flux de chaleur périodique transporté du solide vers le gaz environnant lorsque ce solide est périodiquement chauffé par la lumière modulée. Seule une couche fine du gaz remplissant la cellule (0.2 cm pour une fréquence de 100 Hz, le gaz étant de l'air) est située à l'interface gaz-échantillon. Son principe de fonctionnement peut être vu comme un piston vibratoire créant ainsi le signal acoustique qui est détectée par le microphone.

I.2.3.1 Equation de flux de chaleur

La figure I.2 illustre la configuration d'une cellule de forme cylindrique ayant un diamètre D et une longueur L . Cette longueur L est supposée être petite par rapport à la longueur d'onde du signal acoustique. Le microphone doit avoir une sensibilité suffisante pour qu'il puisse détecter la petite pression produite dans la cellule [3].

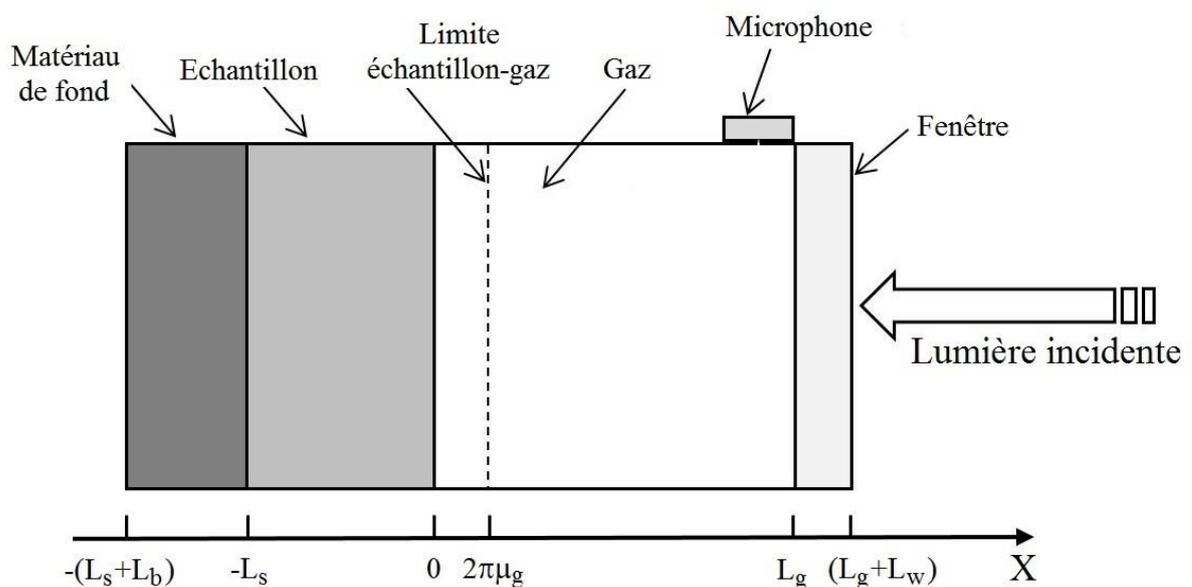


Figure I.2 : La chambre cylindrique de l'échantillon.

L'échantillon est considéré comme ayant la forme d'un disque d'épaisseur L_s . On suppose que la surface arrière de l'échantillon est tenue contre le matériau de fond de conductivité thermique négligeable et d'épaisseur L_b , alors que la face frontale est exposée à une colonne de gaz de longueur L_g . On suppose en plus que le gaz, la fenêtre et le matériau de fond n'absorbent pas la lumière.

Ci-dessous on donne les paramètres utilisés par le modèle RG :

κ_i : la conductivité thermique du matériau i [cal/cm sec.°C].

ρ_i : densité du matériau i [g/cm³].

C_i : la chaleur spécifique du matériau i [cal/g °C].

$\beta_i = \frac{\kappa_i}{\rho_i C_i}$: la diffusivité thermique du matériau i [cm²/sec]

$a_i = \sqrt{\frac{\omega}{2\beta_i}}$: le coefficient de diffusion thermique du matériau i [cm⁻¹]

$\mu_i = \frac{1}{a_i}$: la longueur de diffusion thermique du matériau i [cm]

i : peut prendre l'indice s , g ou b , représentant respectivement l'échantillon, le gaz et le matériau de fond.

$\omega = 2\pi f$: avec f la fréquence de modulation du faisceau lumineux incident [rad/sec].

L'excitation optique est une source de lumière monochromatique, de longueur d'onde λ , modulée avec une fréquence angulaire ω et incidente sur le solide avec une intensité :

$$I = (1/2) I_o (1 + \cos \omega t) \quad (\text{I.1})$$

I_o est le flux lumineux monochromatique incident (W/cm²). L'absorption de la lumière en un point x du matériau produit une densité de chaleur donnée par l'expression :

$$1/2 \alpha I_o e^{\alpha x} (1 + \cos \omega t) \quad (\text{I.2})$$

α étant le coefficient d'absorption en (cm⁻¹) à la longueur d'onde λ .

x prend des valeurs négatives puisque l'échantillon s'étend de $x = 0$ à $x = -L_s$ avec une lumière incidente en $x = 0$. La colonne de gaz prend des valeurs de $x = 0$ à $x = L_g$ et le matériau de fond de $x = -L_s$ à $x = -(L_s + L_b)$. L'équation de diffusion thermique dans le solide tenant compte de la distribution de la chaleur est [4] :

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta_s} \frac{\partial \varphi}{\partial t} - A e^{\alpha x} (1 + e^{j\omega t}), \text{ pour } -L_s \leq x \leq 0 \quad (\text{I.3})$$

où $A = \frac{\alpha I_0 \eta}{2\kappa_s}$, φ est la température et η est le coefficient d'efficacité avec lequel la lumière absorbée est convertie en chaleur par les processus de dé-excitations non-radiatifs (pour la plupart des solides $\eta=1$).

Pour le matériau de fond et la colonne de gaz, les équations de diffusion thermique sont :

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta_b} \frac{\partial \varphi}{\partial t}, \quad \text{pour} \quad -(L_s + L_b) \leq x \leq -L_s \quad (\text{I.4})$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta_g} \frac{\partial \varphi}{\partial t}, \quad \text{pour} \quad 0 \leq x \leq -L_g \quad (\text{I.5})$$

La partie réelle de la solution complexe $\varphi(x, t)$ des équations (I.3 à I.5) est la solution qui a un intérêt physique et représente la température dans la cellule par rapport à la température ambiante en fonction de la position et du temps. Donc, la température relative dans la cellule est donnée par :

$$T(x, t) = \text{réel} [\varphi(x, t)] + \varphi \quad (\text{I.6})$$

Pour compléter les solutions des équations (I.3 à I.5), en utilisant les conditions aux limites qui sont obtenues par des exigences de la continuité dans la température et du flux thermique aux limites $x = 0$ et $x = -L_s$, et aux limites de la cellule $x = -(L_s + L_b)$ et $x = L_g$ où la température est égale à la température ambiante. La dernière supposition est raisonnable pour des parois métalliques, puisqu'elles n'affectent en aucun cas la solution de la pression acoustique.

I.2.3.2 Distribution de température dans la cellule

Les solutions des trois équations $\varphi(x, t)$ proposées par Rosencwaig et Gersho [4] sont données comme suit :

$$\varphi_b(x, t) = \frac{1}{L_b} (x + L_b + L_s) W_0 + W e^{\sigma_b(x+L_s)+j\omega t}, \quad (L_b + L_s) \leq x \leq -L_s \quad (\text{I.7})$$

$$\varphi_s(x, t) = e_1 + e_2 x + d e^{\alpha x} + [U e^{\sigma_s x} + V e^{-\sigma_s x} - E e^{\alpha x}] e^{j\omega t}, \quad -L_s \leq x \leq 0 \quad (\text{I.8})$$

$$\varphi_g(x, t) = \left(1 - \frac{x}{L_g}\right) \theta_0 + \theta e^{-\sigma_g x + j\omega t}, \quad 0 \leq x \leq -L_g \quad (\text{I.9})$$

où W, U, V, E et θ sont des nombres complexes, e_1, e_2, d, W_0 et θ_0 des constantes réelles, avec $\sigma_i = (1+j)a_i$. En particulier, θ et W sont des amplitudes complexes de la température périodique respectivement à la limite gaz-échantillon ($x = 0$), et le matériau de fond-échantillon ($x = -L_s$). Les quantités d et E sont déterminées par la substitution de l'équation (I-8) dans (I-3), donc :

$$d = -\frac{A}{\alpha^2} \quad (\text{I.10})$$

$$E = \frac{A}{(\alpha^2 - \sigma_s^2)} = \frac{\alpha I_o}{2k_s (\alpha^2 - \sigma_s^2)} \quad (\text{I.11})$$

Les conditions de continuité de la température et du flux de chaleur aux deux extrémités de l'échantillon donnent les conditions aux limites suivantes :

$$\varphi_g(0, t) = \varphi_s(0, t) \quad (\text{I.12a})$$

$$\varphi_b(-L_s, t) = \varphi_s(-L_s, t) \quad (\text{I.12b})$$

$$\kappa_g \frac{\partial \varphi_g(0, t)}{\partial x} = \kappa_s \frac{\partial \varphi_s(0, t)}{\partial x} \quad (\text{I.12c})$$

$$\kappa_b \frac{\partial \varphi_b(-L_s, t)}{\partial x} = \kappa_s \frac{\partial \varphi_s(-L_s, t)}{\partial x} \quad (\text{I.12d})$$

En les appliquant, on obtient :

$$\theta_o = e_1 + d, \quad (\text{I.13a})$$

$$W_o = e_1 - e_2 L_s + d e^{-\alpha L_s} \quad (\text{I.13b})$$

$$-\left(\frac{\kappa_g}{L_g}\right) \theta_o = \kappa_s e_2 + \kappa_s \alpha d \quad (\text{I.13c})$$

$$\left(\frac{\kappa_g}{L_b}\right) W_o = \kappa_s e_2 + \kappa_s \alpha d e^{-\alpha L_s} \quad (\text{I.13d})$$

et leur application aux composantes sinusoïdales :

$$\theta = U + V - E \quad (\text{I.14a})$$

$$W = Ue^{-\sigma_s L_s} + Ve^{\sigma_s L_s} - Ee^{-\alpha L_s} \quad (\text{I.14b})$$

$$-\kappa_g \sigma_g \theta = \kappa_s \sigma_s U - \kappa_s \sigma_s V - \kappa_s \alpha E \quad (\text{I.14c})$$

$$\kappa_b \sigma_b W = \kappa_s \sigma_s U e^{-\sigma_s L_s} - \kappa_s \sigma_s V e^{\sigma_s L_s} - \kappa_s \alpha E e^{-\alpha L_s} \quad (\text{I.14d})$$

L'évaluation des différents coefficients donne la distribution de la température dans la cellule en termes de paramètres optique, thermique et géométrique du système. La solution explicite pour θ , l'amplitude complexe de la température périodique à la limite échantillon–gaz ($x=0$), est donnée par [4] :

$$\theta = \frac{\alpha I_o}{2 \kappa_s (\alpha^2 - \sigma_s^2)} \left\{ \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s L_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s L_s} + 2(b-r)e^{-\alpha L_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s L_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s L_s}} \right\} \quad (\text{I.15})$$

où :

$$\left. \begin{aligned} b &= \frac{\kappa_b a_b}{\kappa_s a_s} \\ g &= \frac{\kappa_g a_g}{\kappa_s a_s} \\ r &= (1-j) \frac{\alpha}{2a_s} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.16})$$

L'équation (I.15) peut être évaluée pour des valeurs spécifiques des paramètres donnant un nombre complexe dont sa partie réelle θ_1 , et sa partie imaginaire θ_2 déterminent les composantes en phase et en quadrature de la variation périodique de la température $T(0, t)$, à la surface de l'échantillon à $x = 0$:

$$T(0, t) = \varphi + \theta_o + \theta_1 \cos(\omega t) - \theta_2 \sin(\omega t) \quad (\text{I.17})$$

où φ est la température ambiante sur les parois de la cellule, et θ_o est l'augmentation dans la température due à la composante stationnaire de la chaleur absorbée.

I.2.3.3 Production du signal acoustique

La source principale du signal acoustique provient du flux de chaleur périodique passant du solide vers le gaz qu'il l'entoure. Ce processus de diffusion produit une variation périodique

de la température dans le gaz, et dont celui-ci est donnée par la composante sinusoïdale de la solution de l'équation (I.9) :

$$\varphi_{ac}(x, t) = \theta e^{-\sigma_g x + j\omega t} \quad (\text{I.18})$$

où la partie réelle, $T_{ac}(x, t)$, représente la variation physique actuelle de la température dans le gaz, et qui est donnée par :

$$T_{ac}(x, t) = e^{-a_g x} [\theta_1 \cos(\omega t - a_g x) - \theta_2 \sin(\omega t - a_g x)] \quad (\text{I.19})$$

où θ_1 et θ_2 sont les parties réelle et imaginaire de l'équation (I.15).

Rosencwaig et Gersho [4] ont défini une couche limite d'épaisseur $2\pi\mu_g$ qui est seule à répondre thermiquement aux variations périodiques de la température à la surface de l'échantillon. La température spatiale du gaz dedans cette couche limite comme une fonction temporelle peut être déterminée en évaluant :

$$\bar{\varphi}_{ac}(t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} \varphi_{ac}(x, t) dx \quad (\text{I.20})$$

Le développement de l'équation (I.18), en utilisant l'approximation ($e^{-2\pi} \ll 1$), nous donne :

$$\bar{\varphi}_{ac}(t) = \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} \theta e^{j(\omega t - \pi/4)} \quad (\text{I.21})$$

La couche limite de gaz subit une dilation puis une contraction suite à son chauffage périodique. Elle agit comme un piston sur le reste du volume de gaz produisant ainsi, un signal acoustique. Le déplacement de ce piston peut être estimé en utilisant la loi du gaz idéal :

$$\delta x(t) = 2\pi\mu_g \frac{\bar{\varphi}_{ac}(t)}{T_o} = \frac{\theta \mu_g}{T_o \sqrt{2}} e^{j(\omega t - \pi/4)} \quad (\text{I.22})$$

Si on suppose que le reste de la colonne du gaz répond aux actions du piston adiabatique du gaz $PV^\gamma = \text{constante}$, ou P est la pression, V est le volume du gaz dans la cellule, et γ est le rapport des capacités de chaleur spécifique.

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_o}{V_o} \delta V = \frac{\gamma P_o}{L_g} \delta x(t)$$

où P_o est la pression ambiante, V_o est le volume ambiant, et δV est l'augmentation différentielle dans le volume alors on a :

$$\delta P(t) = Q \exp[j(\omega t - \frac{\pi}{4})] \quad (\text{I.23})$$

où :

$$Q = \frac{\gamma P_o \theta}{\sqrt{2} L_g \alpha_g T_o} \quad (\text{I.24})$$

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

$$\Delta P(t) = Q_1 \cos(\omega t - \frac{\pi}{4}) - Q_2 \sin(\omega t - \frac{\pi}{4}) \quad (\text{I.25})$$

ou :

$$\Delta P(t) = P_g \cos(\omega t - \psi - \frac{\pi}{4}) \quad (\text{I.26})$$

où Q_1 et Q_2 sont les parties réelle et imaginaire de Q , P_g est l'amplitude du signal photoacoustique et ψ est sa phase.

En résumé, le signal capté est fonction de la source, de la fréquence de modulation, des caractéristiques de la cellule et du gaz utilisé dans cette dernière, ainsi que des propriétés optiques (α) et thermiques (μ) de l'échantillon étudié. Pour s'affranchir de la dépendance du signal aux caractéristiques expérimentales (type de source, fréquence de modulation, caractéristiques de la cellule et du gaz utilisé), on normalise ce signal avec un signal obtenu dans les mêmes conditions avec un échantillon de référence (poudre noire). Après normalisation, la seule dépendance résultante est liée aux propriétés optique (α) et thermique (μ) de l'échantillon. Comme les propriétés thermiques sont connues, il sera possible d'obtenir l'élément clé de cette mesure : la profondeur de pénétration optique ($1/\alpha$).

I.2.3.4 Commentaire sur les transitions directes et indirectes

Les mécanismes d'absorption optique diffèrent selon les transitions principales qu'elles soient directes ou indirectes. Si la bande interdite est directe, le coefficient d'absorption α est de la forme (au voisinage du seuil d'absorption) :

$$\alpha = A^{(d)} \frac{\sqrt{h\nu - E_g}}{h\nu} \quad (\text{I.27})$$

Le coefficient d'absorption possède une autre forme si la bande interdite est indirecte, il est nécessaire de faire intervenir les phonons (création ou absorption), donc nous aurons l'expression suivante pour le coefficient d'absorption :

$$\alpha = A^{(i)} \frac{(h\nu - E_g)^2}{h\nu} \quad (\text{I.28})$$

où A^d , et A^i sont des constantes indépendantes de l'énergie de photon.

Pour avoir une idée sur les deux types de transitions mentionnées ci-dessus, la figure I.3 illustre la dépendance d'amplitude du signal PA sur l'énergie de photon.

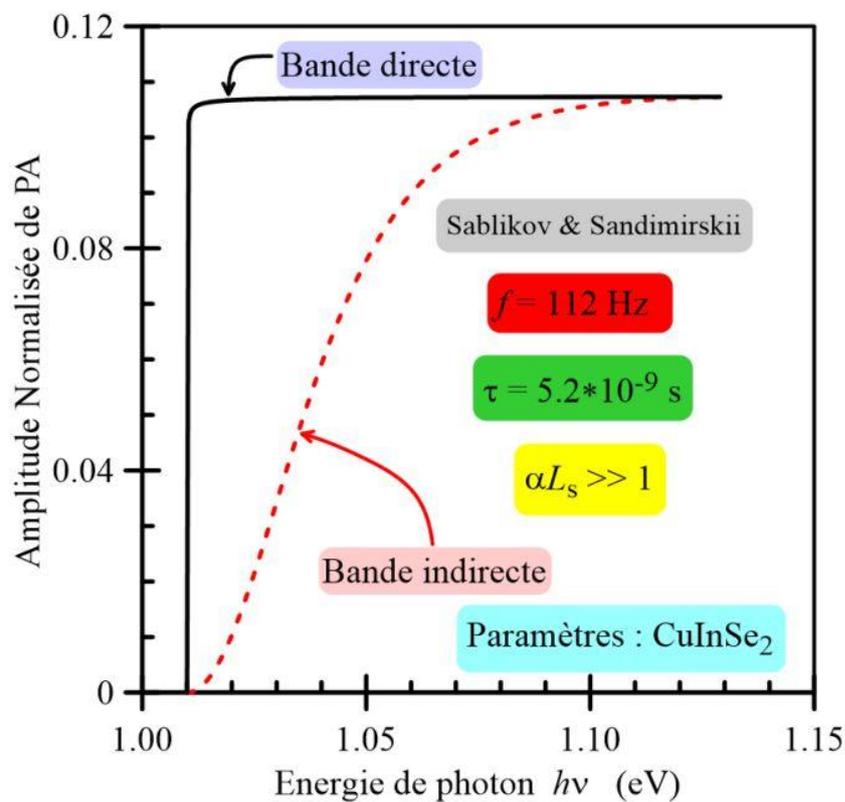


Figure I.3 : Amplitude du signal PA en fonction de l'énergie de photon pour les deux types de bord de transition d'absorption. (Paramètres : $D = 1.28 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $f = 112 \text{ Hz}$).

I.2.4 Autres Modèles

D'autres modèles existent pour mieux prendre en considération certaines conditions, tels que le modèle de McDonald et Wetsel [9], le modèle de Bandeira-Closs-Ghizoni [10], celui de Miranda [11] et le modèle Sablikov et Sandimirskii [12]. L'étude de ces modèles n'entre

pas dans le cadre de cette thèse. La considération de l'effet des multiples réflexions de la lumière se propageant aux interfaces n'entre pas aussi dans le cadre de cette thèse.

I.3 La spectroscopie de photodéflexion

La spectroscopie de photodéflexion (SPD) ou déflexion photothermique a récemment émergé comme une technique simple et efficace pour étudier les solides. La SPD détecte un processus non-radiative de dé-excitation semblable à la spectroscopie photoacoustique (SPA).

Le principe de la spectroscopie de photodéflexion est le suivant : un échantillon est irradié par un faisceau de lumière monochromatique modulée (périodique ou pulsée). L'énergie libérée à la suite de l'absorption de la lumière provoque une variation de certains paramètres physiques de l'échantillon lui-même ou du milieu environnant. Un faisceau sonde traversant ce milieu sera dévié et l'amplitude de la déviation et sa phase sont fonction des propriétés thermiques et optiques de l'échantillon sous test (voir figure I.4).

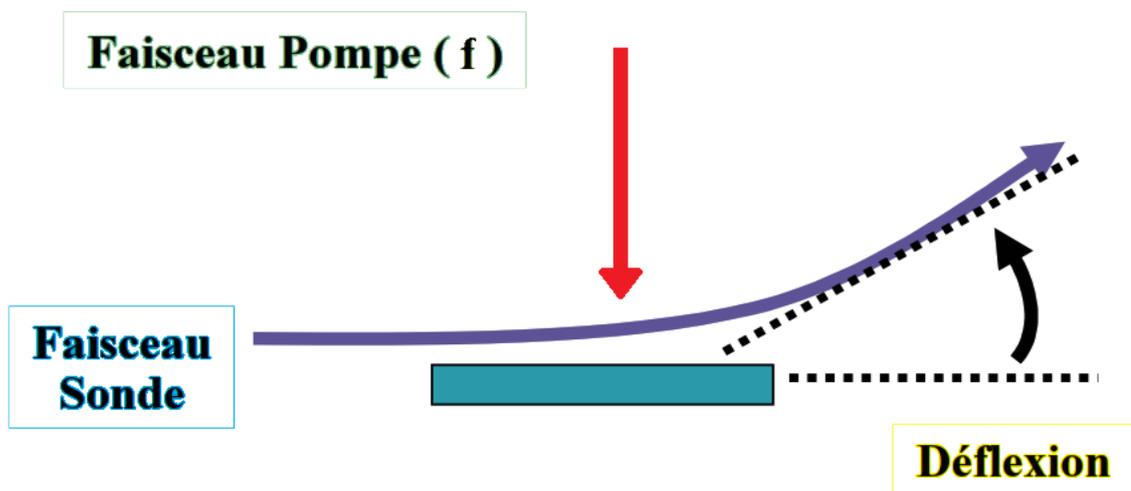


Figure I.4 : Principe de la déflexion photothermique.

L'augmentation de température dans l'échantillon provoque soit une déformation de surface (changement de réflectivité) soit un gradient d'indice de réfraction dans le fluide environnant (proche de la surface de l'échantillon). Ces deux effets conduisent à la déflexion du faisceau sonde.

Généralement un système de mesure par SPD est composé des principaux éléments montrés sur le schéma bloc de la figure I.5 :

- La source de lumière modulée (faisceau pompe).
- La cellule ou cuve porte échantillon.
- Le faisceau sonde (laser).
- Le détecteur de déviation (photodiode à quadrants).
- L'amplificateur à détection synchrone (lock-in).
- Accessoires optiques (miroir, lentille, filtre, etc ...).
- Un système de positionnement de la cellule porte échantillon.

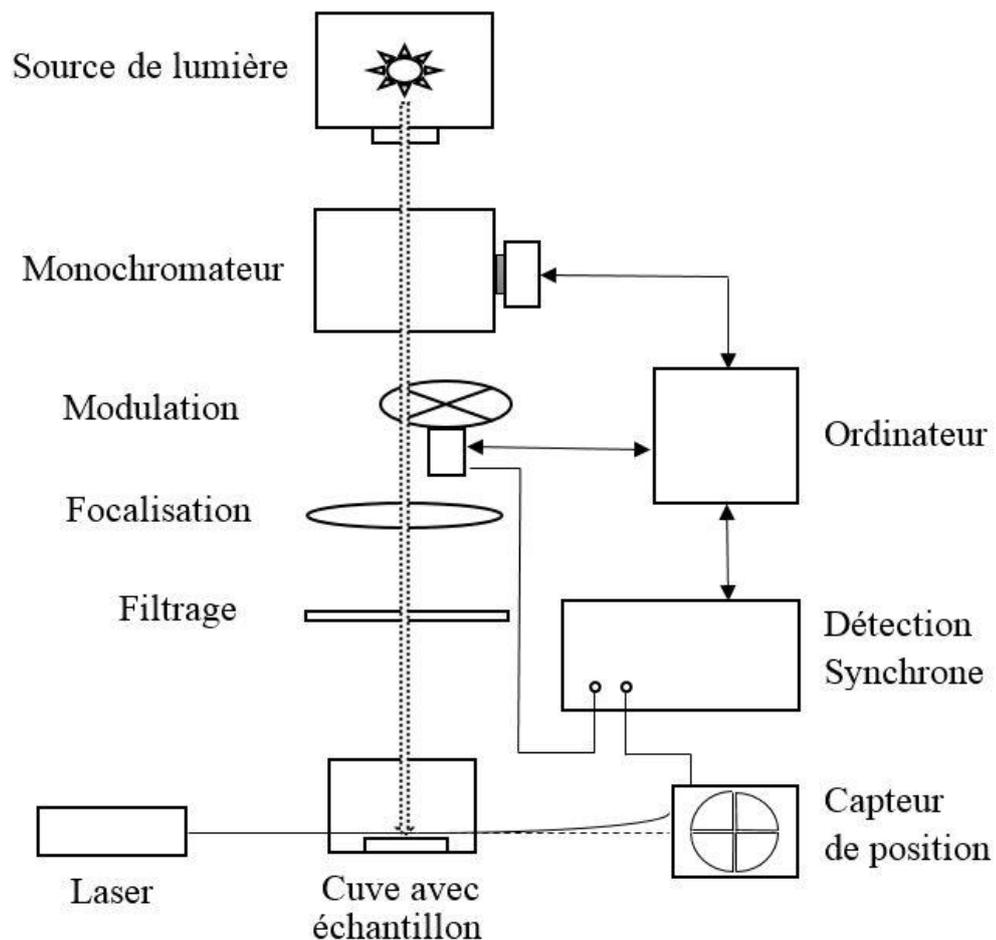


Figure I.5 : Schéma bloc d'un système SPD "mirage" [13].

I.3.1 Variation de la température à la surface de l'échantillon

Pour estimer la température à la surface de l'échantillon, nous devons résoudre l'équation de diffusion de la chaleur dans toutes les régions où la chaleur peut se propager. Ces calculs ont été élaborés en premier lieu par Rosencwaig et Gersho [3] dans la détection photoacoustique.

I.3.1.1 Echantillon sur un substrat transparent

La géométrie de la cellule SPD considérée est montrée sur figure I.6.

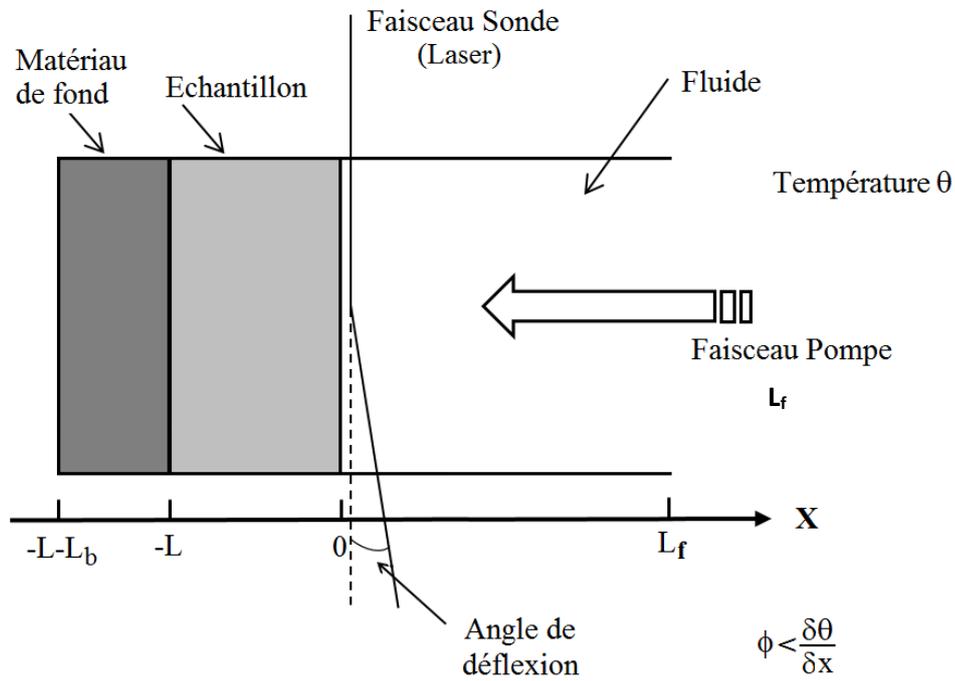


Figure I.6 : La géométrie d'une cellule unidimensionnelle.

L'échantillon est irradié par un faisceau lumineux modulé dont l'amplitude à la fréquence $\omega/2\pi$ est I_0 . Les équations de diffusion thermique dans les trois régions sont :

$$\frac{\partial^2 \varphi_f}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta_f} \frac{\partial \varphi_f}{\partial t} \quad \text{pour } 0 < x < L_f \quad (\text{I.29})$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_s}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta_s} \frac{\partial \varphi_s}{\partial t} - A e^{\alpha x} e^{j\omega t} \quad \text{pour } -L < x < 0 \quad (\text{I.30})$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_b}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta_s} \frac{\partial \varphi_b}{\partial t} \quad \text{pour } -L-L_b < x < -L \quad (\text{I.31})$$

où : φ_i ($i=f, s, b$) est la température modulée dans les régions i .

β_i est la diffusivité thermique du matériau, elle est donnée par :

$$\beta_i = \frac{\kappa_i}{\rho_i C_i}.$$

κ_i est la conductivité thermique du matériau.

C_i est la chaleur spécifique du matériau.

ρ_i est la densité du matériau.

Le terme $Ae^{(\alpha x)}e^{(j\omega t)}$ représente la source de chaleur modulée due à l'absorption de la lumière par l'échantillon. α est le coefficient d'absorption optique. Il est donné par :

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

où η est l'efficacité à laquelle la lumière absorbée à la longueur d'onde λ est convertie en chaleur. Pour la plupart des solides η est presque égal à 1.

Les solutions générales des équations $\varphi_i(x, t)$ sont de la forme suivante :

$$\varphi_f(x, t) = \theta e^{(-\sigma_f x + j\omega t)} \quad (\text{I.32})$$

$$\varphi_s(x, t) = Ue^{\sigma_s x} + Ve^{-\sigma_s x} - Ee^{(\alpha x + j\omega t)} \quad (\text{I.33})$$

$$\varphi_b(x, t) = We^{(-\sigma_b(x+l) + j\omega t)} \quad (\text{I.34})$$

où θ, U, V, E et W sont des constantes complexes. σ_i est donné par :

$$\sigma_i = \frac{1+j}{\mu_i}$$

où μ_i est la longueur de diffusion thermique ; $\mu_i = \sqrt{\frac{\beta_i}{\pi f}}$ dans les régions (i).

Ces constantes sont déterminées à partir de l'application des conditions aux limites. On peut donc écrire l'équation de la température modulée à la surface de l'échantillon quand $x = 0$ sous la forme :

$$\theta = \frac{\alpha I_0}{2\kappa_s(\alpha^2 - \sigma_s^2)} \frac{(r-1)(b+1) \exp(\sigma_s l_s) - (r+1)(b-1) \exp(-\sigma_s l_s) + 2(b-r) \exp(-\alpha l_s)}{(g+1)(b+1) \exp(\sigma_s l_s) - (g-1)(b-1) \exp(-\sigma_s l_s)} \quad (\text{I.35})$$

avec :

$$\left. \begin{aligned} b &= \frac{\kappa_b \sigma_b}{\kappa_s \sigma_s} = \frac{\kappa_b}{\kappa_s} \sqrt{\frac{\beta_s}{\beta_b}} \\ g &= \frac{\kappa_b \sigma_f}{\kappa_s \sigma_s} \\ r &= (1-j) \frac{\alpha}{2a_s} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.36})$$

Cette température complexe peut être écrite sous la forme :

$$\theta = |\theta| \exp(-j\phi).$$

La figure I.7 donne un exemple de dépendance temporelle de la température le long d'une distance x à partir de la surface de l'échantillon jusqu'à la colonne du fluide [14]. Les paramètres utilisés pour l'échantillon et le matériau de fond sont respectivement ceux du CuInSe_2 et du plexiglass, en ce qui concerne le liquide les paramètres utilisés sont ceux du CCl_4 .

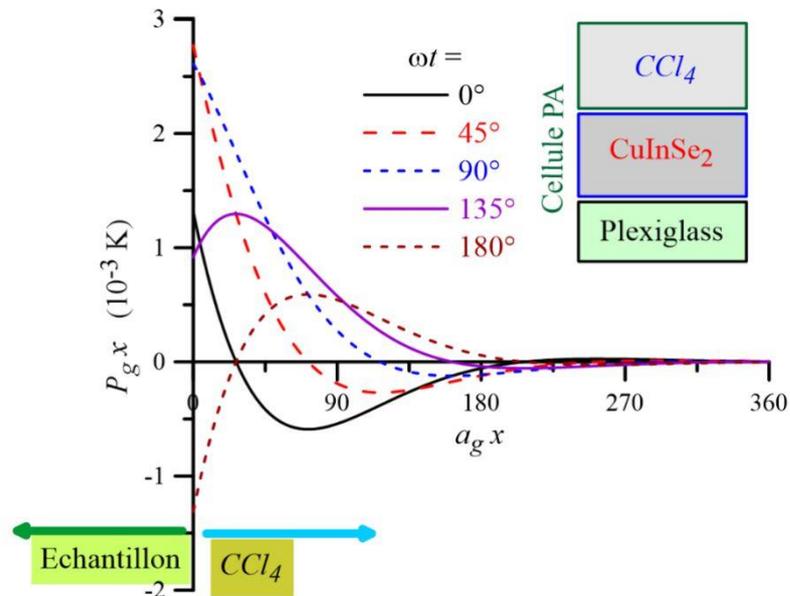


Figure I.7 : La distribution spatiale de la température à la surface de l'échantillon CuInSe_2 . (Les paramètres de la cellule : ceux du plexiglass, le gaz : CCl_4).

Dans les mesures pratiques, on rencontre généralement deux types d'échantillon : thermiquement épais ou mince.

I.3.1.2 Echantillon thermiquement mince

Dans ce cas, la couche absorbante est posée sur un substrat transparent. Si $\sigma_s L_s \ll 1$ alors $\exp(\pm \sigma_s L_s) \approx 1 \pm \sigma_s L_s$. En remplaçant cette supposition dans l'équation (I.35) on obtient :

$$\theta = \frac{\alpha I_0}{2\kappa_s(\alpha^2 - \sigma_s^2)(b+g)} \left\{ (r-b) \left(1 - \exp(-\alpha L_s) + \sigma_s L_s (rb-1) \right) \right\} \quad (I.40)$$

I.3.1.3 Echantillon thermiquement épais

Pour un échantillon épais, la longueur de diffusion thermique μ_s est beaucoup plus petite que l'épaisseur L_s , c'est à dire $\mu_s \ll L_s$. L'équation (I.35) devient :

$$\theta = \frac{\alpha I_0}{2\kappa_s(\alpha^2 - \sigma_s^2)} \frac{(r-1)}{(g+1)} \quad (I.37)$$

où le module et la phase de la température peuvent être donnés en fonction de $\alpha\mu_s$.

$$\theta = \frac{\alpha I_0}{2\kappa_s} \frac{1}{(g+1)} \alpha \mu_s^2 \sqrt{\frac{((\alpha\mu_s/2)-1)^2 + \alpha^2 \mu_s^2/4}{\alpha^4 \mu_s^4 + 4}} \quad (I.38)$$

et

$$\varphi = \tan^{-1}(2/\alpha^2 \mu_s^2) + \tan^{-1}[\alpha \mu_s / (2 - \alpha \mu_s)] \quad (I.39)$$

I.3.2 Calcul de l'angle de déflexion

Comme mentionné précédemment, l'échantillon à analyser est irradié par un faisceau laser énergétique, modulé à une fréquence f et focalisé sur l'échantillon. Ce dernier est déposé

sur un substrat optiquement poli et donc transparent dans le visible. L'absorption donne lieu à un gradient de température local (écoulement de la chaleur des zones chaudes vers les zones froides) engendrant un gradient d'indice, les deux modulés à la fréquence f .

La méthode de déflexion photothermique consiste à détecter ce gradient d'indice (voir figure I.4). Le faisceau laser se propageant à travers ce gradient est défléchi. Théoriquement, l'angle de déflexion est directement proportionnel au coefficient d'absorption.

La déflexion est mesurée par un détecteur de position photosensible (photodiode à quatre quadrants) relié à un voltmètre et une détection synchrone qui délivrent un signal proportionnel à l'absorption. La mesure d'absorption n'est pas une mesure absolue mais relative. Dès lors, des échantillons références sont nécessaires.

Pour calculer l'angle de déflexion ψ , il est d'abord nécessaire de calculer le gradient de la température et l'indice de réfraction n :

$$\Psi = \frac{1}{n} \int ds \nabla_t n \quad (\text{I.41})$$

Pour notre cas ceci se simplifie à :

$$\psi = \frac{L}{n} \frac{\partial n}{\partial t} \left\langle \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right\rangle \quad (\text{I.42})$$

où L est la longueur de chevauchement du faisceau pompe et du faisceau sonde, T est la température, et $\partial n / \partial t$ est constant (pour un liquide il reste proche de la température ambiante).

Cette méthode est particulièrement sensible si l'échantillon est immergé dans un liquide transparent tel que tétra-chlorométhane CCl_4 . Les plus petites variations de la température à la surface de l'échantillon mesurées correspondent à :

$$\Delta\theta = 10^{-4} \text{°} / \sqrt{Hz} \text{ pour l'air}$$

$$\Delta\theta = 10^{-7} \text{°} / \sqrt{Hz} \text{ pour } \text{CCl}_4$$

L'équation (I.42) peut être simplement dérivée, en négligeant la diffusivité thermique. L'expression de la densité d'énergie du faisceau d'excitation (pompe) au temps t , et à la distance x de la surface est :

$$E(x) = \frac{E_o}{\pi a^2} \exp(-x^2/a^2) \quad (\text{I.43})$$

où E_o est l'énergie incidente de l'impulsion d'excitation, a est le rayon du faisceau d'excitation. Le gradient de température correspondant au point x est :

$$\frac{dT}{dx} = \frac{-2E_o \alpha x \exp(-x^2/a^2)}{\rho C \pi a^2} \quad (\text{I.44})$$

où ρ et C sont, respectivement, la densité et la chaleur spécifique, on suppose que le coefficient d'absorption α est faible. Pour une faible déflexion, l'angle ψ est donné par :

$$\psi = \frac{l \, dn}{dx} = \frac{l \, dn}{dT} \frac{dT}{dx} \quad (\text{I.45})$$

Si on combine l'équation (I.44) et (I.45), on obtient :

$$\psi \approx \frac{dn}{dT} \frac{-2E_o \alpha l}{\rho C \pi a^2} \frac{x \exp(-x^2/a^2)}{a^2} \quad (\text{I.46})$$

On remarque d'après l'équation (I.46) que l'angle de déflexion dépend linéairement de la dérivée de l'indice de réfraction par rapport à la température et du coefficient d'absorption α .

Le maximum est atteint lorsque $x = a/\sqrt{2}$.

I.4 Conclusion

Ce chapitre a donné un aperçu sur les techniques exploitant l'effet thermique photoinduit utilisé dans les diverses méthodes de caractérisations des matériaux. Nous avons spécifiquement mis l'accent sur les techniques de sondage optique provoquant l'échauffement de l'échantillon à analyser. Ces techniques offrent des analyses non-destructrices, sans contact et extrêmement sensibles pour détecter les absorptions optiques dans la matière, et sont applicables aux échantillons traditionnellement difficiles (très opaque, transparent ou diffusant). Ces deux techniques sont : la spectroscopie photoacoustique et la spectroscopie de déflexion photothermique. L'échauffement photothermique très localisé ou très rapide peut fournir des mesures novatrices qui apportent davantage d'informations dépendantes de la surface et de la profondeur de l'échantillon. D'autres techniques de spectroscopie utilisant l'effet photothermique non-cités dans ce chapitre peuvent être consultées [15-17].

Références

- [1] J.A. Sell, “Photothermal Investigations of Solids and Fluids”, Academic Press, (1989).
- [2] A. Zegadi, “Photoacoustic Study of CuInSe₂ Single Crystals”, Thèse de PhD, Université de Salford, Grande Bretagne, (1994).
- [3] A. Rosencwaig, A. Gersho, J. Appl. Phys. 47 (1976) p. 64.
- [4] A. Rosencwaig, “Photoacoustics and Photoacoustic spectroscopy”, Wiley, New York, (1980).
- [5] A. G. Bell, Am. J. Sci. 20 (1880) p. 305.
- [6] Rayleigh (Lord), Nature 23 (1881) p. 274.
- [7] M.L. Viengerov, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 19 (1938) p. 687.
- [8] L.B. Kreuzer, J. Appl. Phys. 42 (1971) p. 2934.
- [9] F.A. McDonald, G.C. Wetsel, J. Appl. Phys. 49 (1978) p. 2313.
- [10] N. Bandeira, H. Closs, C.C. Ghizoni, J. Photoacoust. 1 (1982) p. 275.
- [11] L.C.M. Miranda, J. Appl. Opt. 21 (1982) p. 2923.
- [12] V.A. Sablikov, V.B. Sandomirskii, Phys. Stat. Sol. b 120 (1983) p. 471.
- [13] A.C. Boccara, A.D. Fournier, J. Badoz, Appl. Phys. Lett. 36 (1980) p. 130.
- [14] F.Z. Satour, “Application de la technique spectroscopique de photoacoustique par ...”, Mémoire de Magister, Université de Sétif 1, Algérie, (2007).
- [15] A.C. Tam, Infrared Phys. 25 (1985) p. 305.
- [16] H. Nakamura, K. Tsubouchi, N. Mikoshiba, J. Appl. Phys. Jap. 24 (1985) p. 222.
- [17] C.A. Paddock, G.L. Eesley, J. Appl. Phys. 60 (1986) p. 285.

Chapitre II



Conception et Montage du Spectromètre

CHAPITRE II

Conception et Montage du Spectromètre

II.1 Introduction

Les récents développements de la recherche dans le domaine des énergies solaires ont conduit à de nouvelles technologies en matière de cellules solaires. Les développements à base de semiconducteurs ternaires ont suscité un grand intérêt du fait de leurs excellentes propriétés optiques. L'usage de cellules solaires hétérostructures obtenues par dépôt de couches minces par procédé faible coût est considéré comme une piste de recherche prioritaire pour optimiser le rapport coût de fabrication/rendement. De plus il a été mis en évidence que les propriétés des différentes couches et des différentes interfaces sont les principales responsables de la limitation de la conversion photovoltaïque. Plusieurs phénomènes restent inexplicables, notamment les phénomènes de recombinaison dans de telles structures. Le meilleur moyen de les caractériser est d'utiliser une nouvelle technique basée sur l'exploitation du spectre d'absorption obtenu par la spectroscopie de photoacoustique (PAS).

La technique de la spectroscopie de photoacoustique (PAS) a témoigné un développement très important dans plusieurs directions lors de ces dernières années. Elle est utilisée par un nombre important de scientifiques dans diverses disciplines telles que la biologie, la médecine, la physique, l'électronique et l'optique. La PAS est unique dans le sens qu'elle fournit aux chercheurs des informations sur les processus de dé-excitation non radiatifs avec un potentiel pour donner des profils en profondeur des échantillons quelle que soit sa forme (solide, liquide, gel et gaz) [1]. L'analyse est non destructive et sans contacts. Le spectre obtenu est basé sur l'échauffement du matériau considéré comme origine de la plus grande perte dans le processus de conversion, par conséquent, elle permettra d'analyser le canal responsable de ces pertes.

Dans ce chapitre, on voit les étapes de la mise au point du spectromètre photothermique destiné à caractériser des matériaux pour les applications photovoltaïques et micro-électroniques. Les différentes variantes de ce système seront aussi exposées. Enfin, on passe en revue les procédures de tests et d'étalonnages nécessaires pour avoir un système fonctionnel et précis.

Nous voulons monter un spectromètre qui permet de faire les trois techniques de spectrométrie reliées à l'effet photothermique qui sont : la spectroscopie de photoacoustique, la spectroscopie de photodéflexion et l'imagerie photothermique.

II.2 Spectromètre de photoacoustique

Le spectromètre de photoacoustique est basé sur l'irradiation d'un échantillon par une source de lumière monochromatique modulée (Figure II.1). Une lentille transforme le faisceau divergent de la lampe en un faisceau quasi parallèle. Ce dernier est modulé par un hacheur optique mécanique. Le monochromateur est utilisé pour disperser cette radiation lumineuse (choix de la longueur d'onde en sortie). Après son passage à travers un filtre (élimination des longueurs d'ondes indésirables), un miroir elliptique focalise le faisceau lumineux ainsi obtenu sur l'échantillon à étudier qui est placé dans la cellule photoacoustique.

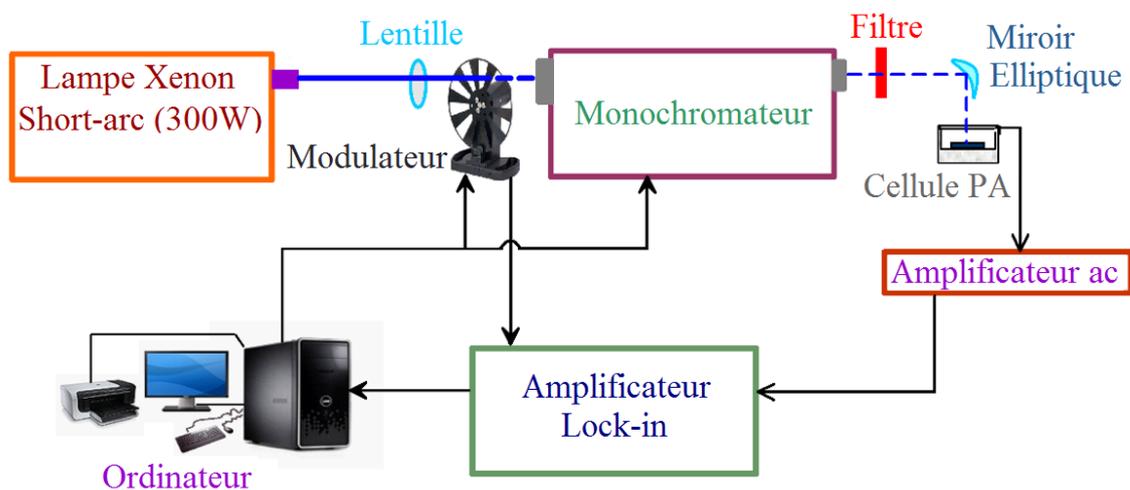


Figure II.1 : Schéma synoptique du système [2].

Comme conséquence de l'absorption, l'interaction de la couche superficielle de l'échantillon se manifeste par un dégagement qui produit des fluctuations de pression, ce qui se traduirait par un signal photoacoustique. Ce dernier peut être détecté soit par un capteur acoustique ou piézoélectrique. Ce signal de faible amplitude est alors amplifié à l'aide d'un

amplificateur à courant alternatif de haute sensibilité puis extrait du bruit par un amplificateur Lock-in et analysé par un ordinateur en utilisant les diverses méthodes de traitement du signal.

Chaque instrument ou élément du montage doit être convenablement choisi suivant ses possibilités et ses caractéristiques de façon à construire un montage homogène qui remplit la fonction pour laquelle il est conçu et obtenir ainsi des données fiables et reproductibles. Dans ce qui va suivre, on détaille le choix et l'utilité de chaque instrument du montage.

II.2.1 Source d'excitation

Les sources de radiation électromagnétique qu'on peut utiliser sont de deux types : sources à large gamme spectrale ou source laser. Pour une analyse qui nécessite une variation de la longueur d'onde on préfère utiliser le premier type de sources. Pour d'autres analyses on opte pour une source Laser (continue ou pulsée).

Dans notre montage on utilise une source de radiation à large gamme spectrale : une lampe halogène au Xénon à arc court de puissance de 300 W. La source d'alimentation de cette lampe est spécifique (Figure II.2). Une lentille transforme le faisceau divergent de la lampe en un faisceau quasi parallèle.



Figure II.2 : Lampe et source d'alimentation.

II.2.2 Modulateur

Le faisceau lumineux est modulé ON-OFF à l'aide d'un hacheur optique mécanique à fréquence variable. Le modèle utilisé est un MC2000 de Thorlabs (Figure II.3). La roue livrée avec permet des fréquences allant de 20Hz à 1000Hz. Le signal de sortie de référence est réglé sur la fréquence réelle de la roue de modulation. Ce signal est injecté à l'amplificateur Lock-in pour faciliter l'extraction du signal utile noyé dans le bruit.



a) Tête avec roue de hachage.

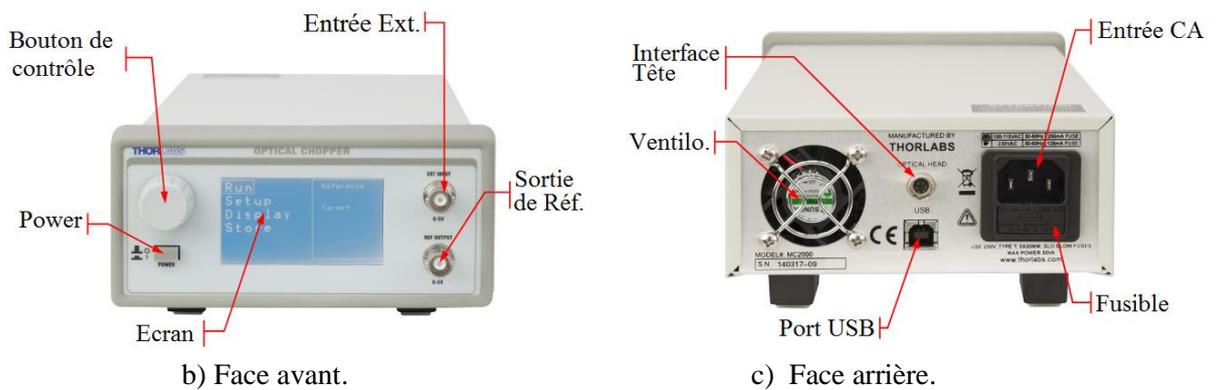


Figure II.3 : Hacheur optique mécanique.

II.2.3 Monochromateur

Pour choisir la longueur d'onde de la lumière d'excitation le faisceau lumineux est dispersé à l'aide d'un monochromateur de haute précision. Le modèle choisi est le TRIAX 180 de HORIBA Scientific (Figure II.4). Ce dernier a une ouverture de $f/3.9$ avec une focale de 19 cm et une dispersion spectrale de 3.53 nm/mm. Le monochromateur comporte des fentes réglables motorisées situées aux ports d'entrée et de sortie (0-7 mm par pas de 6.25 μm). Il possède aussi une tourelle à triple réseau de dispersion. Le réseau de 1200gr/mm permet une gamme spectrale de 0-1400nm.

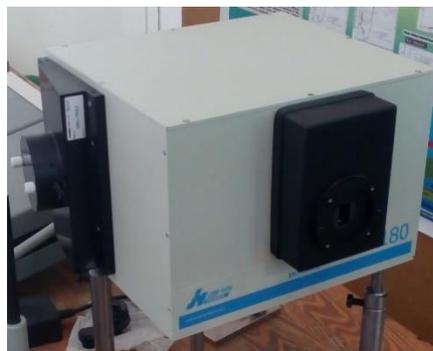


Figure II.4 : Monochromateur.

II.2.4 Filtre et focalisation

Le faisceau monochromatique modulé est ensuite filtré à l'aide d'un filtre qui ne laisse passer que la lumière de longueurs d'ondes proches de la région d'intérêt. Le faisceau est ensuite dirigé à l'aide d'un miroir elliptique $f/0.7$. Celui-ci sert à focaliser le faisceau lumineux de telle sorte que le rayon incident illumine seulement la partie désirée de l'échantillon.

II.2.5 Cellule photoacoustique

La cellule photoacoustique est la chambre contenant l'échantillon à étudier ainsi que le microphone ou le transducteur. Elle représente le cœur du spectromètre et influence directement sur les mesures effectuées sur différents types d'échantillons. Toutes les études théoriques prédisent que l'amplitude du signal PA atteignant le microphone dépend de la taille de la cellule et en général l'amplitude du signal PA augmente lorsque les dimensions de la cellule sont réduites. Différentes formes de cellules PA ont été citées dans la littérature [2]. Ces cellules peuvent être classées selon l'échantillon à étudier : des cellules conçues pour des échantillons gazeux et d'autres pour des échantillons solides. Pour le premier cas, le détecteur le plus utilisé est le microphone. En ce qui concerne le deuxième cas on utilise soit un microphone ou un capteur piézo-électrique ou bien les deux simultanément.

La méthode de détection indirecte repose sur le couplage thermique partant de l'échantillon vers la colonne du gaz, le détecteur utilisé est un microphone. C'est cette méthode qui a été choisie pour notre montage. La méthode de détection directe utilise un transducteur piézo-électrique comme capteur. Cette dernière offre une plus grande gamme de fréquences de modulation.

L'étude et la conception de cellules photoacoustiques s'avère nécessaire pour une bonne mesure du signal photoacoustique. Les cellules peuvent être de forme parallélépipédique ou cylindrique. Le matériau de la cellule peut être de l'acier inoxydable ou du plexiglass. Deux exemplaires de cellules PA sont montrés dans la figure II.5.

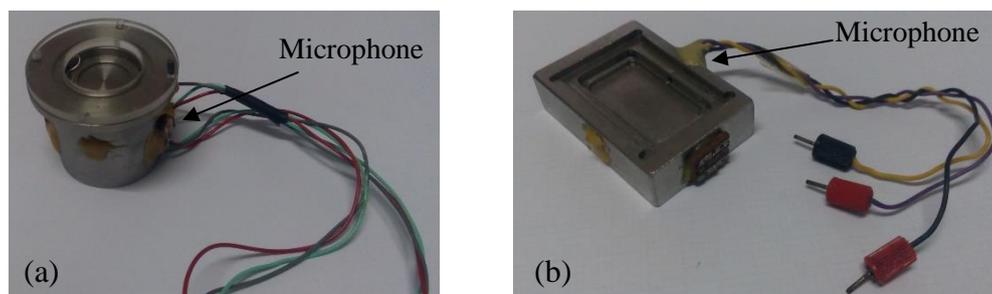


Figure II.5 : Cellule photoacoustique a) cylindrique b) parallélépipédique.

Nous avons choisi un microphone à haute sensibilité pour la détection du signal PA généré. De référence BT1753, il est fabriqué par la société Knowles Electronics. Il est attaché à la partie extérieure de la cellule en utilisant une résine pour éviter tout genre de fuite de gaz ou d'échange de gaz entre la partie intérieure de la cellule et l'extérieur. Il est connecté à travers un canal menant au compartiment de l'échantillon, et ceci pour éviter tout contact avec la lumière.

II.2.6 Amplificateur AC

Le signal de sortie issu du microphone (signal PA) est de très faible amplitude. Un amplificateur à courant alternatif de haute sensibilité amplifie ce signal. C'est le modèle SR560 de Stanford Research Systems qui a été choisi (Figure II.6).

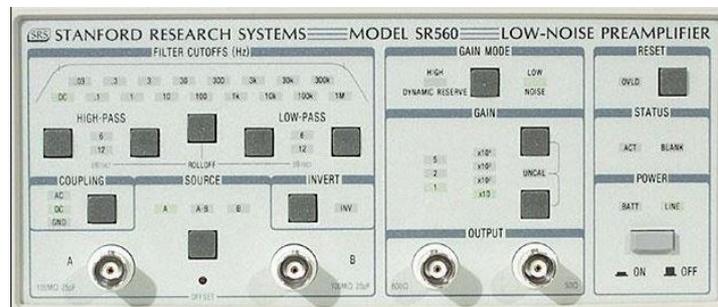


Figure II.6 : Amplificateur AC faible bruit.

II.2.7 Amplificateur Lock-in

Le signal photoacoustique préamplifié peut être noyé dans le bruit. Un amplificateur à détection synchrone (lock-in) est utilisé pour séparer le signal utile du bruit. C'est le modèle LI5640 de NF-corporation qui a été choisi. C'est un amplificateur Lock-in numérique multifonction dans lequel une grande stabilité est obtenue par un processeur DSP. L'instrument a une capacité de base pour des fréquences allant de 1mHz à 100KHz et une sensibilité de tension allant de 2nV à 1V en pleine échelle (Figure II.7).

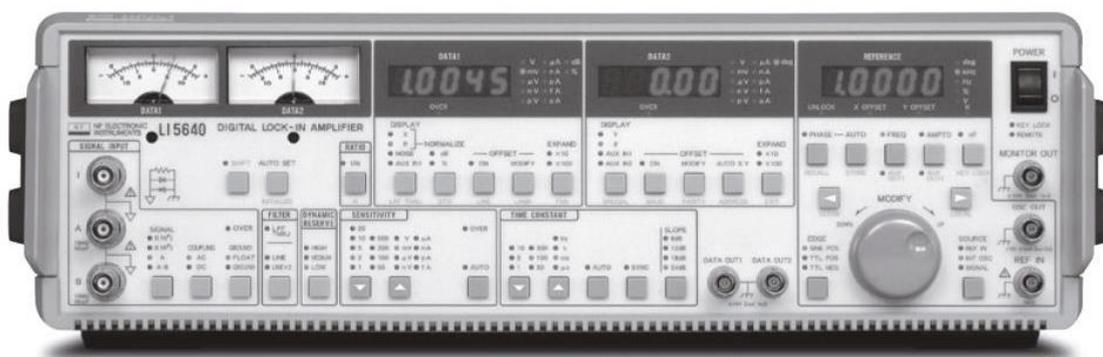


Figure II.7: Amplificateur Lock-in.

II.2.8 Traitement de signal

Un microordinateur (PC) est utilisé pour le stockage et le traitement des données mesurées. Le contrôle de tout le système de mesure est aussi assuré par ce PC (modulateur optique, monochromateur, etc ...). L'acquisition des données est faite à travers l'interface IEEE 488 (GPIB). L'exploitation du signal photoacoustique (analyse des signaux en-phase et en-quadrature en fonction de la longueur d'onde à une fréquence de modulation fixe) permet d'en déduire certaines propriétés optiques de l'échantillon sous test.

Le spectromètre de photoacoustique ainsi monté dans le cadre de ce travail est montré dans la figure II.8.

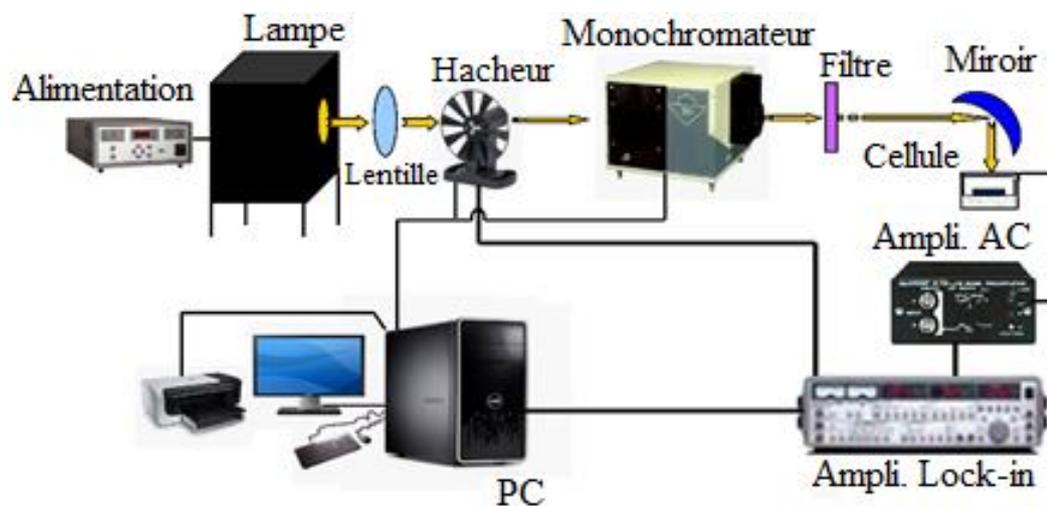


Figure II.8 : Le spectromètre de photoacoustique.

II.2.9 Logiciel de contrôle

Les divers instruments représentés en figure II.8 sont reliés au PC de commande à travers la liaison GPIB. Nous avons choisi de contrôler ces instruments par le fameux langage LabVIEW de National Instruments. LabVIEW est généralement utilisé pour l'acquisition de données, le contrôle d'instruments et l'automatisation industrielle. Il peut supporter des interfaces telles que RS232, GPIB, USB, etc... L'acquisition de données (pré-amplificateur et lock-in) ainsi que le monochromateur sont contrôlés en utilisant l'interface GPIB, pour le hacheur optique c'est l'interface USB. Le programme de contrôle est écrit avec la version 17 de LabVIEW. La figure II.9 donne un aperçu de la face avant de notre spectromètre alors que la figure II.10 donne le bloc diagramme qui est la programmation graphique proprement dite.

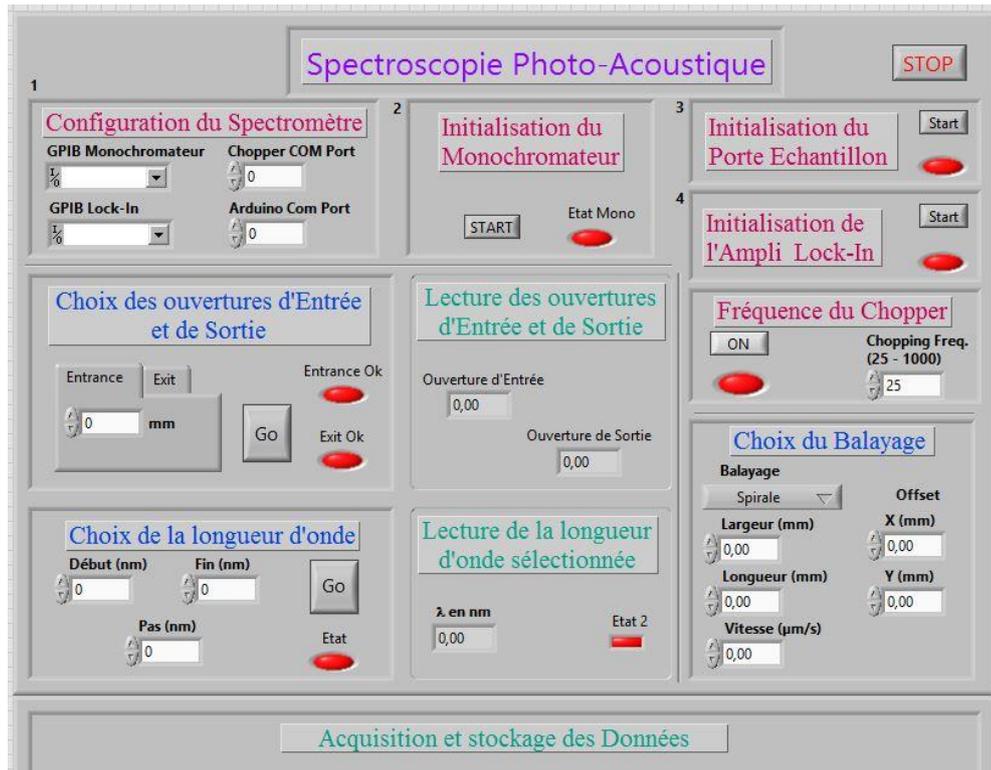


Figure II.9 : Face avant de l'instrument virtuel Spectromètre PAS.

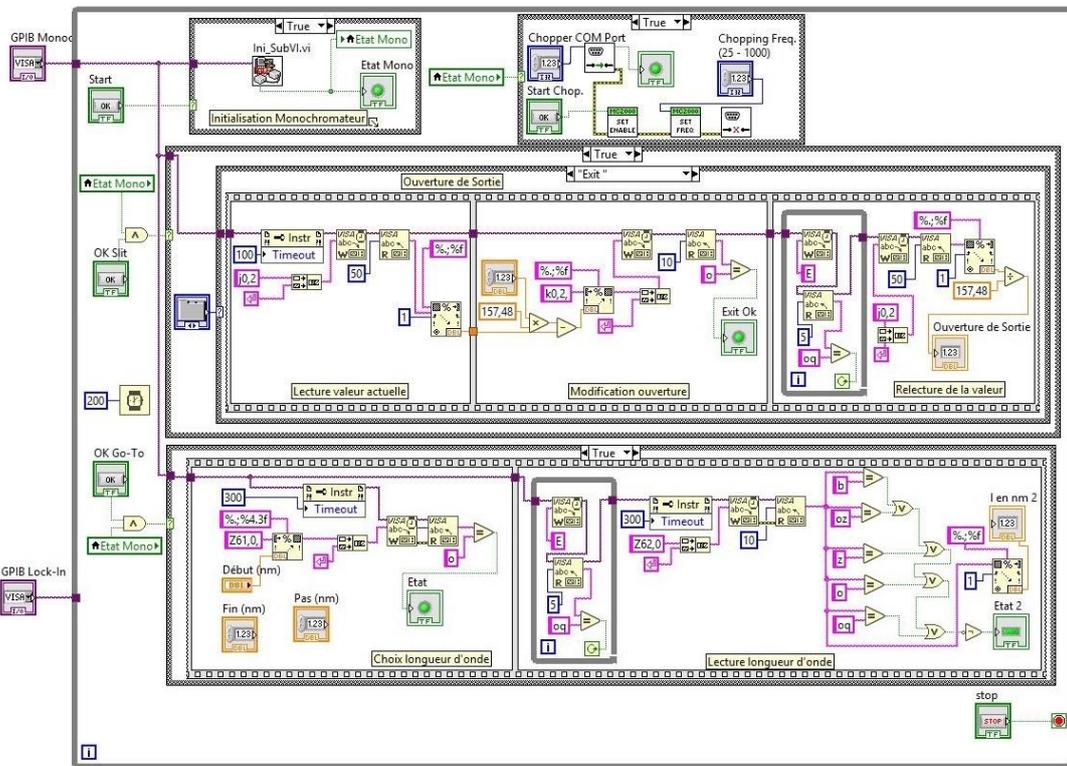


Figure II.10 : Programme graphique LabVIEW du Spectromètre PAS.

II.3 Spectromètre de photodéflexion

Le même montage utilisé en spectroscopie de photoacoustique peut servir ici avec quelques petites modifications. La source d'excitation peut rester la même comme elle peut être remplacée par une source laser (continue ou pulsée). La cellule porte échantillon doit être transparente pour laisser passer le faisceau laser sonde. Le microphone est remplacé par un capteur de position qui est souvent un détecteur à photodiodes 4 segments, la figure II.11.



Figure II.11 : Détecteur de position photosensible (à quadrants).

Le montage assemblé doit ressembler au schéma de la figure II.12.

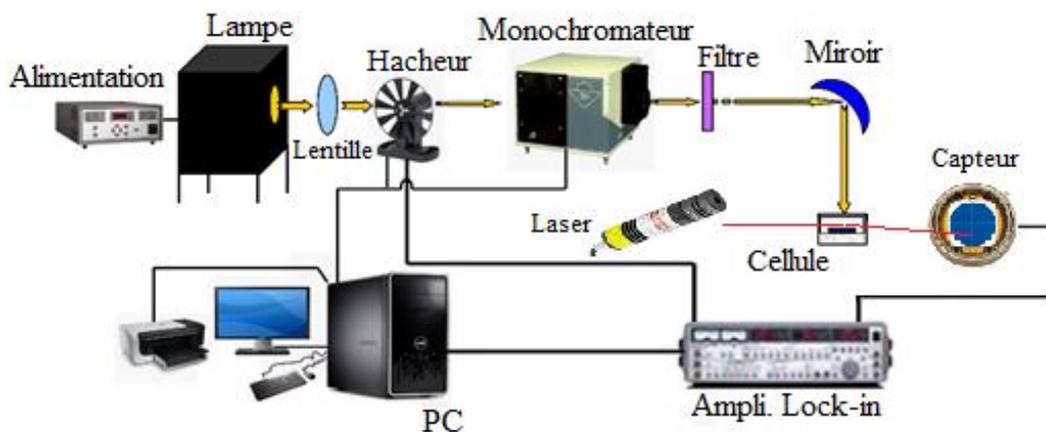


Figure II.12 : Le spectromètre de photodéflexion.

II.4 Imagerie photothermique

La source de lumière et le monochromateur ont été remplacés par une source laser. La cellule photoacoustique repose maintenant sur un positionneur X-Y commandé en balayage par le PC. Le pas de balayage est très fin. Une optique de focalisation remplace le miroir elliptique.

Elle doit assurer une focalisation pointue pour avoir une image de bonne résolution. Le positionneur disponible au niveau du laboratoire est muni de micromètres pour des ajustements manuels avec une résolution de $5\mu\text{m}$. La course totale est de 13mm. Afin d'automatiser le système nous devons motoriser ce positionneur. Nous avons habillé le positionneur d'équerres en aluminium supportant deux moteurs pas-à-pas pour les axes X et Y. Une carte arduino avec "drivers" pour moteurs pas-à-pas joue le rôle d'interface avec le PC de contrôle via l'interface USB. Une librairie LIFA (LabVIEW Interface For Arduino) est utilisée pour rester toujours dans l'environnement de commande LabVIEW, voir la figure II.13.

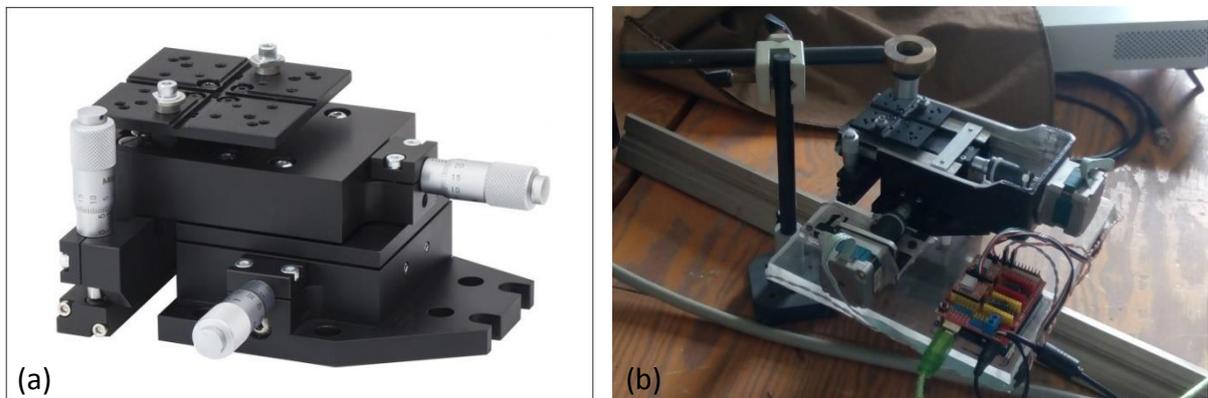


Figure II.13 : Le positionneur X-Y a) sans moteurs, b) avec les moteurs pas-à-pas.

Le montage pratique doit ressembler au schéma de la figure II.14.

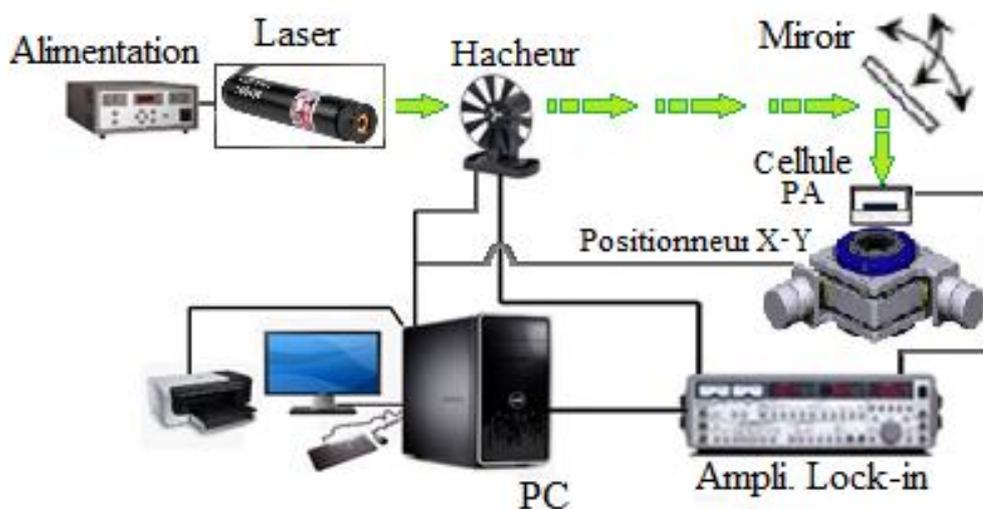


Figure II.14 : Le montage d'imagerie photothermique.

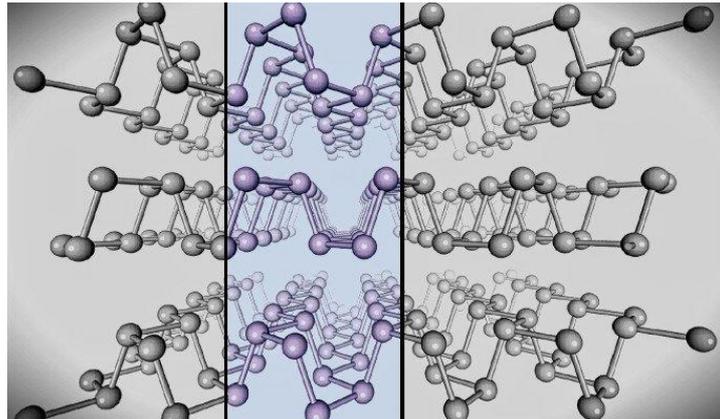
II.5 Conclusion

Pour faciliter la caractérisation de nouveaux matériaux élaborés (dans le domaine photovoltaïque et microélectronique) nous avons mis à la disposition des chercheurs des outils performant et d'une sensibilité élevée. L'instrumentation des trois techniques de spectroscopie est maintenant assemblée, il ne manque que quelques petits accessoires pour rendre ces techniques complètement fonctionnelles (reste à commander l'optique de focalisation et au besoin la motorisation d'origine du positionneur X-Y pour palier l'imprécision du système mécanique confectionné maison). Une fois tout le matériel présent il reste l'étape de test et calibration en utilisant des échantillons de référence.

Références

- [1] A. Zegadi, "Photoacoustic Study of CuInSe₂ Single Crystals", Thèse de PhD, Université de Salford, Grande Bretagne, (1994).
- [2] A. Zegadi, M.A. Slifkin, R.D. Tomlinson, Rev. Sci. Instrum. 65 (1994) p. 2238.

Chapitre III



Matériaux Cu(In,Ga)Se₂

CHAPITRE III

Matériaux Cu(In,Ga)Se₂

III.1 Introduction

Le diséléniure de cuivre et d'indium CuInSe₂ (CIS) ainsi que le diséléniure de cuivre d'indium et de Gallium CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ (CIGS) sont des alliages semiconducteurs à structure chalcopyrite. Ils ont des performances aussi voisines de celles du silicium polycristallin ultrapur dans des applications photovoltaïques. Ils ont des caractéristiques optiques intrinsèques mieux adaptées que celles du silicium en particulier sous forme de couches minces [1]. Leurs propriétés optiques et électriques sont tellement intéressantes qu'ils sont des candidats prometteurs dans le domaine de la conversion photovoltaïque.

Synthétisé pour la première fois en 1953 par Hahn [2], le CIS est le premier matériau étudié de la filière chalcopyrite. En 1974 il a été proposé pour des applications photovoltaïques [3]. A partir des années 1990 et en vue d'améliorer les rendements de conversion photovoltaïque, on procède à la substitution des atomes d'indium par celle du gallium. Ceci a pour effet d'ajuster la hauteur de la bande interdite du nouveau composé (CIGS) pour se rapprocher de la partie la plus intense du spectre solaire. Cette substitution ne change pas beaucoup les paramètres du matériau puisque le couple (Ga et In) fait partie du même

groupe chimique. Etudier les matériaux CIGS revient donc à étudier le CIS à quelques exceptions près [4]. L'intérêt porté sur le CIS est dû aux raisons principales suivantes :

- La hauteur de la bande interdite de ce semiconducteur est de l'ordre de 1.02 eV, elle est adéquate pour une bonne conversion de l'énergie solaire.
- Un gap à transition directe, minimisant les exigences quant aux longueurs de diffusion des porteurs minoritaires [5].
- Un coefficient d'absorption élevé ($>10^5 \text{ cm}^{-1}$), seulement 1 à 2 μm de ce matériau est exigé pour absorber efficacement les photons entrants [6].

Plusieurs années de recherche ont prouvé que les propriétés du CIS sont gouvernées par ses défauts intrinsèques [5]. Comportant ces très importantes concentrations de défauts et possédant des propriétés surprenantes [1] nous obligent à donner dans ce qui va suivre un aperçu sur la structure, les propriétés et les défauts du matériau CIS.

III.2 Structure et propriétés du CuInSe_2

Le CuInSe_2 est un composé ternaire de la famille I-III-VI₂, il se cristallise sous la forme d'une structure tétraédrique de type chalcopyrite correspondant à la superposition de deux structures zinc-blende avec une maille unitaire à face centrée de paramètres : $a = 5.785 \text{ \AA}$, $c = 11.612 \text{ \AA}$ et $c/a = 2.006$ [5]. Chaque atome de sélénium est lié tétraédriquement à deux atomes de cuivre et d'indium par alternance. La figure III.1 montre la structure moléculaire du composé. Différents agencements des cations conduisent à différentes structures de CuInSe_2 , représentées sur cette même figure :

- La structure sphalérite $\delta\text{-CuInSe}_2$: les ions Cu^+ et In^{3+} sont répartis de façon aléatoire sur les sites cationiques (Figure III.1-a).
- La structure chalcopyrite $\alpha\text{-CuInSe}_2$: les ions Cu^+ et In^{3+} sont répartis de façon ordonnée dans les sites cationiques. Cet agencement conduit à un doublement du paramètre de maille selon la direction (001).

L'orientation cristalline du CIGS dépend fortement des conditions dans lesquelles il est élaboré, mais aussi des propriétés du substrat. La plupart des études montrent que l'orientation (220/204) permet d'obtenir de meilleures performances photovoltaïques.

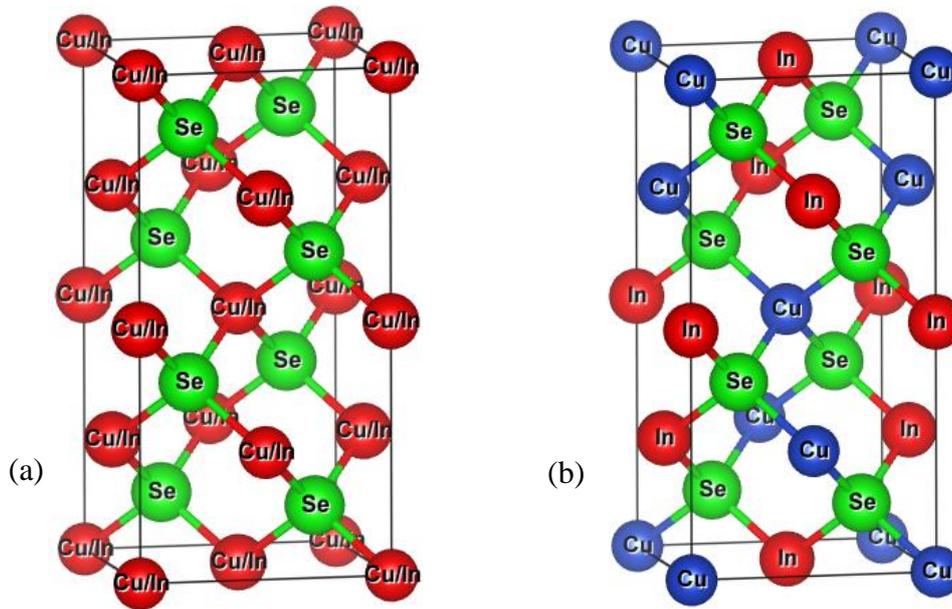


Figure III.1 : Structures cristallographiques du CuInSe₂. (a) Sphalérite ; (b) Chalcopyrite.

III.3 Diagramme de phase pseudo-binaire

La structure chalcopyrite correspond à la phase α du système Cu-In-Se. La figure III.2 montre le diagramme pseudo-binaire Cu₂Se - In₂Se₃ [7]. Sachant que le sélénium est généralement apporté en excès lors des procédés d'élaboration du CIS, c'est essentiellement le taux de Cu qui détermine le type de phases formées. A la température ambiante, la phase α -CIS correspond à une concentration en Cu comprise entre 24% et 24.5% atomiques. Ce domaine s'étend lorsque la température augmente jusqu'à environ 600°C [8].

Au-delà de 700°C, une phase désordonnée de type sphalérite (δ -CIS) apparaît. Cette dernière diffère de la phase chalcopyrite du fait que les sites des cations sont aléatoirement occupés par le Cu ou l'In. Cela signifie que dans les proportions exactes correspondant à la stœchiométrie du CuInSe₂ (25% de Cu), un mélange de α -CIS et de Cu₂Se est obtenu, et de même pour les taux de cuivre supérieurs. Cette configuration n'est pas souhaitable pour réaliser des dispositifs photovoltaïques car la présence de phases du type Cu_{2-x}Se conductrices aux joints de grain du CIS peut être la source de courts-circuits.

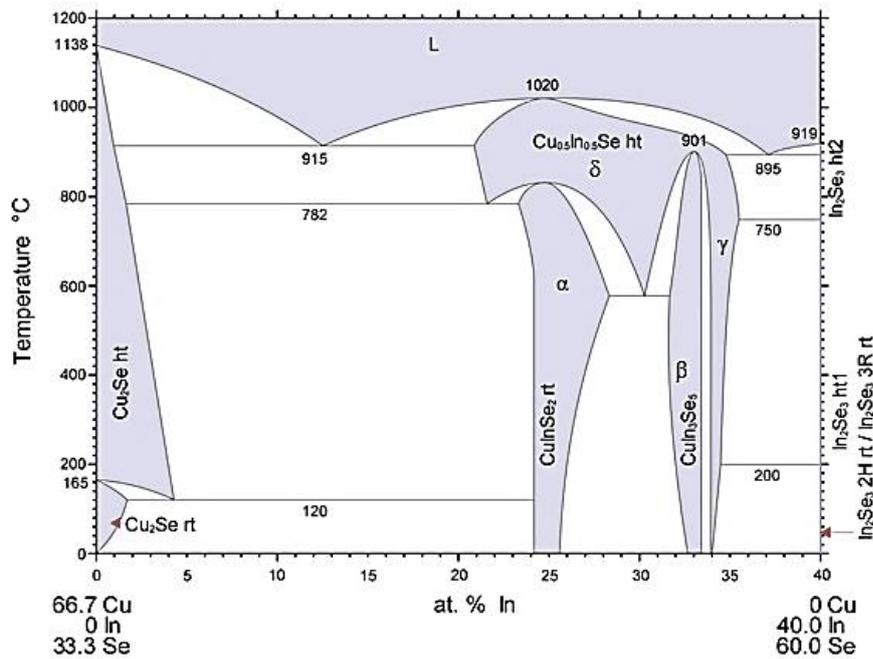


Figure III.2 : Diagramme de phase pseudo-binaire de Cu_2Se - In_2Se_3 [7].

III.4 Propriétés optiques

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

Le CuInSe_2 se distingue des autres matériaux photovoltaïques (CdTe , GaAs , CdS , etc.) par un coefficient d'absorption très élevé, plus de 10^5 cm^{-1} dans le domaine du visible et le proche infrarouge (figure III.3) [9]. De plus, le CuInSe_2 a une bande interdite à transition directe de l'ordre de 1.04 eV. Dans beaucoup d'études, il a été constaté que la relation entre le gap optique E_g et le coefficient d'absorption α est comme suit [10] :

$$\alpha = \frac{A(E - E_g)^{1/2}}{E}$$

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

La variation de E_g avec la température suit la relation suivante [10] :

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

où T_0 est la température ambiante, a et b des constantes, en général, $dE_g/dT = -2 \times 10^{-4}$ [10].

Des mesures d'ellipsométrie sur des échantillons monocristallins ont été réalisées et les fonctions diélectriques ont été obtenues avec l'indice de réfraction complexe pour des polarisations différentes. A partir de ces mesures une valeur de largeur de bande interdite de 1.04 eV de CuInSe_2 a été déterminée.

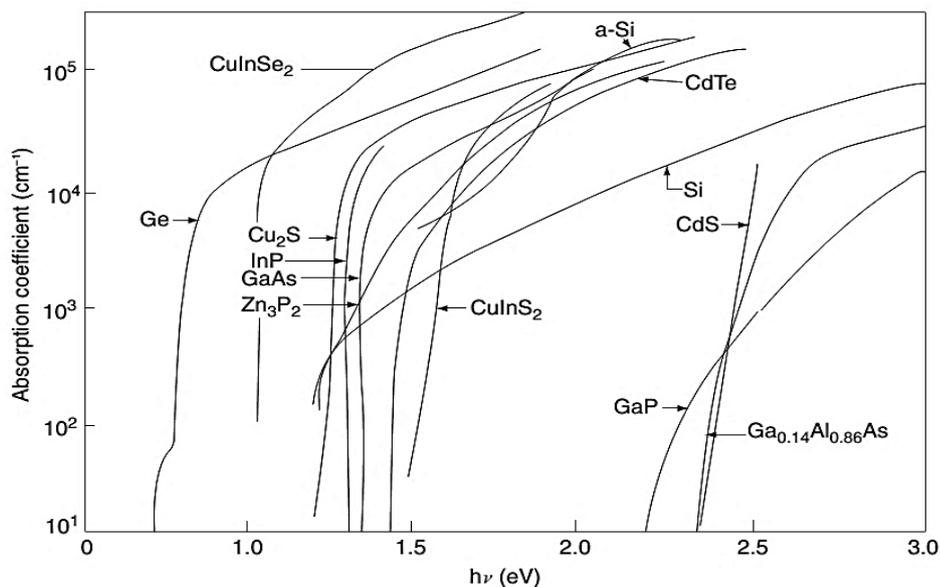


Figure III.3 : Coefficient d'absorption de quelques matériaux utilisés pour la fabrication des cellules solaires en couches minces [9].

Une étude similaire a été faite sur des lingots polycristallins de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ayant des compositions différentes, x variant de $[\text{Ga}]/([\text{Ga}] + [\text{In}])$ à 1 [11]. Des courbes décrivant l'indice de réfraction complexe, n_c , pour des échantillons avec $x = 0$ et 0.2 sont reproduites dans la figure III.4. L'indice de réfraction complexe peut être utilisé pour calculer d'autres paramètres optiques tels que le coefficient d'absorption.

- $n_c = n_r + ik$
- $\alpha = 4\pi k/\lambda$

où n_r est l'indice de réfraction, k l'indice d'extinction et λ est la longueur d'onde.

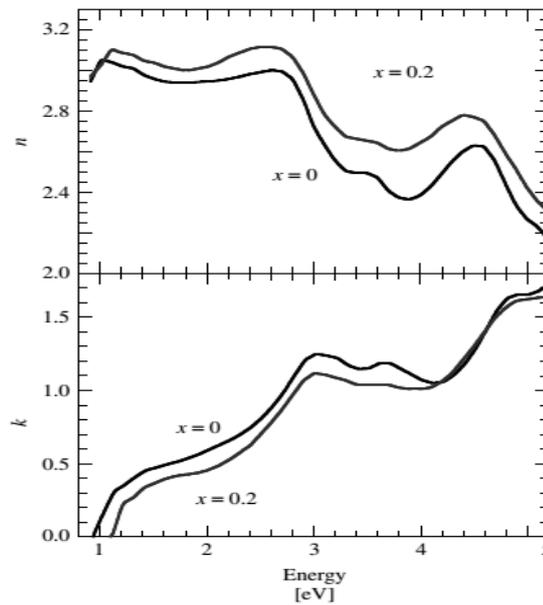


Figure III.4 : L'indice de réfraction complexe pour CuInSe_2 et $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$ [10].

III.5 Propriétés électriques

III.5.1 Structure des bandes

Le CuInSe_2 et le CuGaSe_2 sont des semiconducteurs possédant, respectivement, des gaps directs de 1.0 eV et 1.68 eV. Cette différence est majoritairement liée à une différence du minimum de la bande conduction (E_C). Le CIGS est une alternative solide à ces deux matériaux. Le rapport $x = [\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$ détermine le taux d'atomes de gallium qui remplacent les atomes d'indium dans la structure. La largeur de la bande interdite du CIGS varie en fonction de x entre les valeurs du pur CIS et du pur CGS, suivant la loi suivante [11]:

$$E_g = 1.035 + 0.65x - 0.264x(1-x)$$

La valeur optimale d' E_g dépend de plusieurs facteurs. Du point de vue de l'absorption des photons, il est préférable d'avoir une valeur de E_g réduite, permettant d'absorber un spectre plus large (plus grandes longueurs d'onde). Il en résulte un courant plus important délivré par la cellule solaire. Cependant, c'est la valeur de E_g qui détermine la tension maximale délivrée par la cellule. Afin de maximiser le rendement de conversion, il est donc nécessaire d'obtenir un compromis idéal entre courant et tension [11].

La plupart des résultats expérimentaux publiés dans le domaine des cellules CIGS montrent que les meilleurs rendements sont obtenus avec un gap d'environ 1.2 eV, ce qui correspond à un taux de Ga proche de 30%. La présence d'un gradient de concentration en Ga dans l'absorbeur permet donc d'obtenir une variation de la bande interdite dans l'épaisseur du matériau (figure III.5).

Ce gradient de gap fait l'objet de nombreuses études dans le domaine du CIGS. En effet, il peut être contrôlé dans les procédés de dépôt de CIGS tels que la co-évaporation en 3 étapes. Cependant, il a aussi été démontré qu'en présence de trop forts gradients de Ga, la position au gap minimum peut agir comme barrière aux électrons et comme source de recombinaisons. L'optimisation des gradients de concentration en Ga fait donc partie des points clés pour atteindre de hauts rendements de conversion avec des cellules à base de CIGS [12].

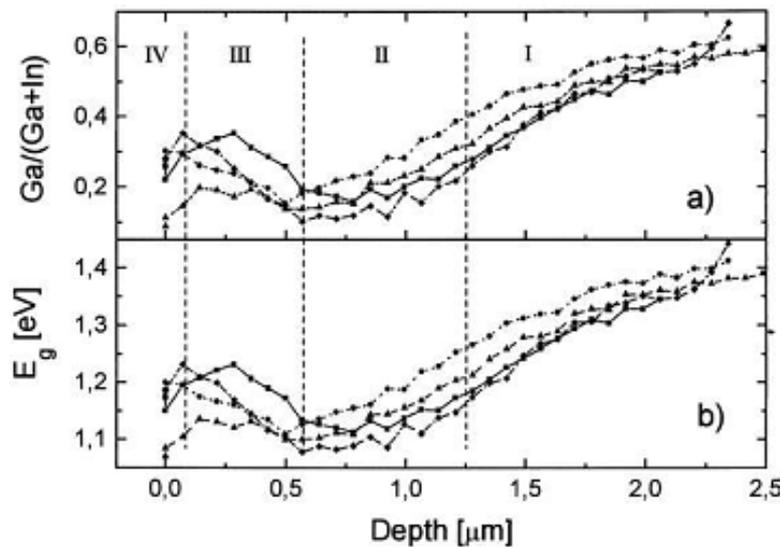


Figure III.5 : (a) Profils Auger en profondeur, (b) valeurs de la bande interdite [12].

III.5.2 Type de conductivité

Le dopage du CIGS est dû à des défauts intrinsèques : la lacune de cuivre est en général l'accepteur dominant pour le matériau de type p, alors que la lacune de sélénium est considérée comme le donneur dominant du matériau de type n. Une assez forte tolérance du matériau aux écarts de stœchiométrie, ainsi que la nature électriquement neutre des défauts intrinsèques, en font un matériau performant.

Par exemple, le défaut $2V_{Cu}+In_{Cu}$, c'est-à-dire deux lacunes de cuivre et une substitution d'un atome de cuivre par un atome d'indium, de basse énergie de formation, ne présente pas de transition dans la bande interdite et permet un excès d'indium, sans modifier les performances de la cellule. En particulier, c'est un assemblage périodique de ces lacunes qui crée le composé OVC de composition de $CuIn_3Se_5$. Néanmoins, tous les défauts ne sont pas favorables : des défauts de substitution, tels que Cu_{In} et In_{Cu} , peuvent être présents, et agir comme centres de recombinaison [13].

Les cellules à base de CIGS sont stables dans le temps grâce à leur qualité de résistance aux rayonnements, due essentiellement à la mobilité du cuivre et à la grande densité de défauts, qui se réarrangent et permettent d'assurer une stabilité électrique.

III.5.3 Défauts chargés électriquement

Le CIGS utilisé dans les cellules solaires est polycristallin et possède donc des joints de grains. A ces interfaces, le CIGS présente divers défauts structuraux chargés positivement, principalement des lacunes de sélénium V_{Se} [14]. Ces défauts chargés entraînent localement une courbure des bandes (zone de déplétion) et peuvent devenir une source de recombinaisons.

L'un des intérêts du CIGS est que sa structure électronique aux joints de grains n'est pas nuisible pour les performances de la cellule. La première explication vient du fait que les défauts chargés sont passivés par l'apport d'oxygène (exposition à l'air) ou de sodium présent dans le substrat [13].

III.6 Rôle du substrat

Le contact arrière des cellules à base de CIGS est une couche mince de Mo dont l'épaisseur est de l'ordre de 300 nm à 1 μ m. Le Mo est le matériau le plus utilisé car il possède une bonne tenue en température nécessaire lors du dépôt de la couche de CIGS et il ne diffuse pas dans le CIGS. De plus, il a la capacité de former un contact ohmique avec ce dernier.

En effet, le Mo peut réagir avec le Se lors du dépôt de CIGS pour former du $MoSe_2$. Dans le cas où l'interface est exempte de $MoSe_2$, une diode Schottky se forme entre le Mo et le CIGS. Cette dernière agit comme une barrière au passage des porteurs et entraîne des pertes résistives au sein de la cellule solaire. Puisque le Mo réagit avec le Se, la structure CIGS/Mo devient alors CIGS/ $MoSe_2$ /Mo. Le $MoSe_2$ est un semiconducteur possédant un gap de 1.41 eV

et il a pour effet de donner un comportement ohmique à l'hétérocontact CIGS/Mo. Pour ces raisons, le Mo est le matériau de référence pour le contact arrière des cellules CIGS [11].

Les effets du sodium sur les propriétés du CIGS sont actuellement considérés comme indispensable à l'obtention de hauts rendements. Initialement, c'est l'observation de meilleurs rendements sur substrats en verre sodocalcique par rapport à d'autres substrats qui a permis d'identifier l'intérêt du sodium.

En effet, le verre sodocalcique contient du sodium sous la forme d'oxyde Na_2O à hauteur d'environ 13% molaires. Lors de la formation du CIGS à haute température, ce sodium diffuse du substrat vers le CIGS, via le contact arrière en Mo. Plusieurs études montrent que la totalité du sodium qui diffuse dans le CIGS est localisé aux joints de grain et à la surface de la couche. Il a été proposé que cela est lié à une faible solubilité du Na dans le CIGS.

De plus, la présence de sodium pendant la croissance du CIGS peut modifier sa morphologie. En effet, la taille des grains de CIGS est fortement influencée par le Na. Dans certains cas, il a été montré que le sodium permettait l'obtention de plus gros grains.

Néanmoins, la présence de sodium lors de la formation du CIGS peut aussi influencer sur son orientation cristalline. Une étude comparative avec trois cibles de pulvérisation différentes de MoNa sur Mo a été réalisée pour étudier le rôle du sodium (figure III.6) [15]. Il a été montré qu'au-delà d'une certaine concentration en sodium, l'orientation cristalline (112) du CIGS est privilégiée. Cela peut avoir un effet sur les performances de la cellule.

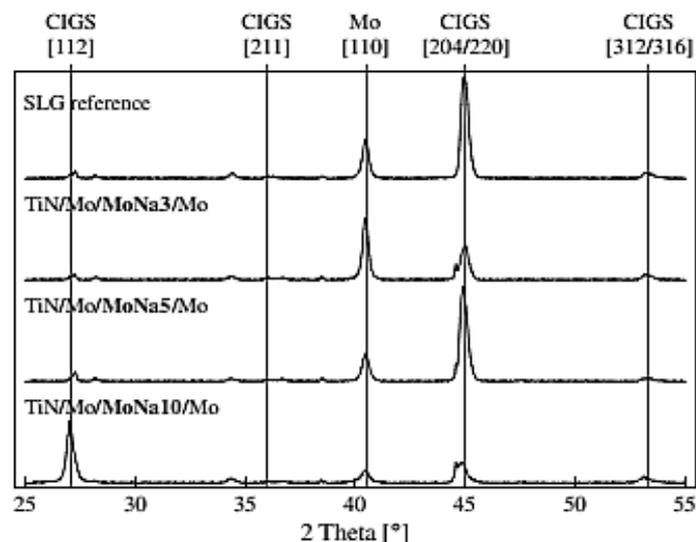


Figure III.6 : Diffractogrammes de RX des films CIGS/MoNa/Mo/verre sodocalcique [15].

III.7 Les défauts dans le CIGS

III.7.1 Formation de défauts chimiques

Un monocristal idéal peut être construit par une répétition régulière dans tout l'espace d'unités structurales identiques. Les atomes sont rangés aux nœuds d'un réseau périodique, le résultat donc est un ensemble ordonné de noyaux et d'électrons liés entre eux par des forces coulombiennes. Loin du cas idéal tout écart à la périodicité d'un réseau ou à la structure d'un cristal est un défaut. Beaucoup des propriétés électrique, optique, thermique et mécanique des matériaux sont en général contrôlées par les défauts [16].

Parmi les défauts d'un réseau cristallin on peut citer les défauts ponctuels qui sont de trois types :

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

Ces défauts simples peuvent être compliqués par la création des paires de défauts, tels que les paires de Frenkel (une lacune et une impureté dans les sites voisins) et deux impuretés dans des sites voisins. Ces défauts existent dans des états localisés dans la bande interdite et deviennent des donneurs ou des accepteurs [16].

Le rôle des impuretés dans le semiconducteur dépend fortement sur le type des niveaux d'énergie des défauts qu'ils introduisent dans la bande interdite, sur les concentrations avec lesquelles on les introduit dans les échantillons et la nature des impuretés elles-mêmes. Le rôle le plus important des niveaux accepteurs et donneurs superficiels est le contrôle du type de conductivité de l'échantillon, en plus ils contribuent à la résistivité comme étant des pièges au centre, qui est un rôle secondaire. Ces défauts superficiels peuvent se générer dans le

semiconducteur avec des concentrations arbitraires, ces concentrations non uniformes vont créer une nonhomogénéité dans l'échantillon par exemple la jonction p-n.

Alors que les niveaux profonds leur rôle intéressant est de contrôler la durée de vie des porteurs. Il est clair que si le dispositif exige une durée de vie des porteurs trop longue, les niveaux profonds doivent être évités. Ceux-ci sont bénéfiques dans le cas d'une cellule solaire. Par contre la jonction laser est autre exemple où le niveau peut limiter son efficacité. Cependant, ce n'est pas le cas où certains composants exigent une durée de vie de porteurs tout à fait courte, telle la photodiode [17].

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

III.7.2 Défauts chimiques dans le composé $CuInSe_2$

La caractérisation plus précise des défauts impliqués peut être effectuée par des méthodes spectroscopiques (luminescence, admittance, électrique) ou par l'analyse des caractéristiques des dispositifs (I-V en fonction de la température, réponses spectrales).

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

$$\Delta x = \frac{[Cu]}{[In]} - 1$$

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

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

A partir de ces deux relations, on peut conclure que :

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

Les défauts les plus probables correspondant aux énergies de formation les plus faibles, en se basant sur l'énergie de formation calculée par Neumann [17] pour le CuInSe_2 sont donnés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Energie de formation et nature des défauts intrinsèques.

Défauts intrinsèques	Energie de formation (eV)	Type de défaut
In_{Cu}	1.4	Donneur
Cu_{In}	1.5	Accepteur
V_{Se}	2.4	Donneur- Accepteur
V_{Cu}	2.6	Accepteur
V_{In}	2.8	Accepteur
Cu_i	4.4	Donneur
In_{Se}	5	Donneur
Se_{In}	5.5	Accepteur
Cu_{Se}	7.5	Accepteur
Se_{Cu}	7.5	Donneur
In_i	9.1	Donneur
Se_i	22.4	Accepteur

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

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

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

III.7.3 Formation de défauts selon l'état de charge

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

- $\Delta H_f(\alpha, q) = \Delta E(\alpha, q) + n_{Cu}\mu_{Cu} + n_{In}\mu_{In} + qE_f$
- $\Delta E(\alpha, q) = E(\alpha, q) - E(CuInSe_2) + n_{Cu}\mu_{Cu}^{solide} + n_{In}\mu_{In}^{solide} + qE_f$

où $E(\alpha, q)$ est l'énergie totale de la maille élémentaire contenant le défaut, $E(CuInSe_2)$ est l'énergie totale de la maille élémentaire en l'absence de défauts, et n_{Cu} , n_{In} sont les nombres d'atomes de Cu et d'In, respectivement. μ_{Cu}^{solide} et μ_{In}^{solide} sont les énergies totales des états solides de Cu (fcc) et In (tétraгонаle).

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

Dans le tableau III.2 on résume les différents défauts possibles avec leur énergie de formation $\Delta H_f(\alpha, q)$ donnée en fonction de $\Delta E(\alpha, q)$, n_{Cu} , n_{In} et q .

A partir du tableau III.2 on remarque :

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

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

- On remarque que ces énergies de formation sont différentes à celles rapportées par Neumann. L'analyse de cette différence révèle que Neumann dans son calcul s'est limité à des valeurs fixes du potentiel chimique et de l'énergie de Fermi [17].

Tableau III.2 : Energies de formation et de transition des défauts en tenant compte de la charge d'atome.

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

III.8 Méthodes de préparation du matériau CIGS

Les méthodes de préparation du matériau CIGS peuvent être classées en deux groupes. La technique d'élaboration du matériau en massif et la technique de dépôt en couches minces.

La technique de Bridgman à translation verticale [9,15] est la méthode la plus utilisée pour l'élaboration de monocristaux de CIGS. Une ampoule de quartz scellée sous vide contenant les éléments constitutifs du matériau est introduite dans un four à surfaces isothermes. Après la fusion on abaisse progressivement la température du four, ceci permet la cristallisation du matériau. La vitesse de cristallisation est très lente de l'ordre de 0,5 cm/h.

La croissance en couches minces permet d'avoir des films d'épaisseur micronique ou sub-micronique. La formation des couches minces de ce matériau peut être accomplis par différentes techniques de croissance parmi lesquelles on trouve :

- Co-évaporation : dépôt physique en phase vapeur (PVD) [18-20] ;
- Pulvérisation cathodique [9,21] ;
- Spin-coating [9,22] ;
- Electrodeposition chimique [23-25].

III.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté en bref les propriétés fondamentales du matériau $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, structure cristalline, propriétés électriques, propriétés optiques ainsi que les différents défauts de structure qui peuvent exister. Pour l'élaboration de ce matériau nous avons renvoyé le lecteur à plusieurs références bibliographiques dans le domaine.

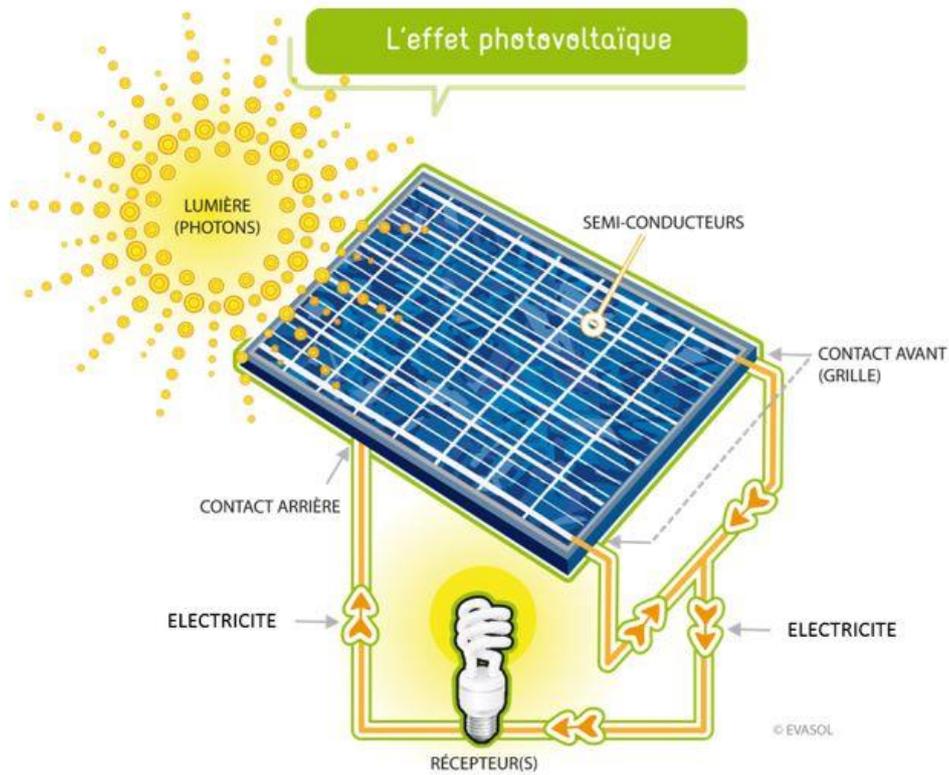
Le matériau CIGS est devenu un semiconducteur promoteur pour les applications photovoltaïques grâce à ces caractéristiques. Ces étonnantes propriétés de stabilité et d'autoréparation [1] (après dommages dus aux radiations cosmiques) lui permettent de conquérir le domaine terrestre ainsi que le domaine spatial. Il est fortement utilisé comme matériaux de base dans la fabrication de cellules solaires et de certains composants électroniques pour la détection en photonique.

Références

- [1] J.F. Guillemoles, *Thin Sol. Films*, 403 (2002) p. 405.
- [2] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A.D. Meyer and G. Storger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 271 (1953) p. 153.
- [3] S. Wagner, J.L. Shay, P. Migliorato, and H.M. Kasper, *Appl. Phys. Lett.* 25 (1974) p. 434.
- [4] D. Rudmann, Thèse de PhD, Institut Fédéral de Technologie de Zürich, Suisse (2004).
- [5] A. Zegadi, “Photoacoustic Study of CuInSe₂ Single Crystals”, Thèse de PhD, Université de Salford, Grande Bretagne, (1994).
- [6] J.E. Jaffe and A. Zunger, *Phy. Rev. B* 29 (1984) p. 1882.
- [7] T.I. Koneshova, A.A. Babitsyna, V.T. Kalinnikov, *Inorg. Mater.* 18 (1982) p. 1267.
- [8] B.J. Stanbery, *Crit. Rev. Sol. Stat. Mater. Sci.* 27 (2002) 73.
- [9] S.R. Kodigala, “Thin films and nanostructures Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ based thin film solar cells”, Vol. 35, Elsevier, (2010).
- [10] A. Luque, S. Hegedus, “Handbook of Photovoltaic Science and Engineering”, Wiley, England, (2003).
- [11] U. Rau and H.W. Schock, *Appl. Phys. A* 69 (1999) p. 131.
- [12] T. Dullweber, G. Hanna, U. Rau, *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* 67 (2001) p. 145.
- [13] R. Scheer, H. Schock, “Chalcogenide photovoltaics physics, technologies and thin film devices”, Wiley-VCH Verlag, Germany, (2011).
- [14] R.D. Tomlinson, *Sol. Cells* 16 (1986) p.17.
- [15] P. Blösch, S. Nishiwaki, *Thin Sol. Films* 535 (2013) p. 214.
- [16] H. Mathieu, “Physique des semiconducteurs et des composants électroniques”, 4^{ème} Edition, Dunod, (2001).
- [17] H. Neumann, *Cryst. Res. Technol.* 18 (1983) p. 901.
- [18] R.A. Mickelsen, W.S. Chen, In: *Proc. 15th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (1981) p. 800.
- [19] O. Aissaoui, S. Mehdaoui, L. Bechiri, M. Benabdeslem, N. Benslim, A. Amara, et al., *J. Phys. D Appl. Phys.* 40 (2007) p. 5663.

- [20] T. Negami, T. Satoh, Y. Hashimoto, S. Nishiwaki, S.-I. Shimakawa, S. Hayashi, *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* 67 (2001) p. 1.
- [21] S. Yamanaka, M. Tanda, K. Horino, K. Ito, A. Yamada, M. Konagai, et al., In: 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference (1990) p. 758.
- [22] D.B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, A.J. Kellock, S.J. Chey, V. Deline, and A.G. Schrott, *Adv. Mater.* 20 (2008) p. 3657.
- [23] R.N. Bhattacharya, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) p. 2040.
- [24] F.Y. Liu, C. Huang, Y. Lai, Z. Zhang, J. Li and Y. Liu, *J. All. Comp.* 509 (2011) p. L129.
- [25] H. Bouima, A. Zegadi, F.Z. Satour, A. Zouaoui, A. Hassam, *J. Elec. Mat.* 48 (2019) p. 4099.

Chapitre IV



Caractérisation du CuInSe_2 par Trois Techniques Spectroscopiques

CHAPITRE IV

Caractérisation du CuInSe_2 par Trois Techniques Spectroscopiques

IV.1 Introduction

Le silicium pour le photovoltaïque coûte très cher, c'est ce qui a incité la communauté scientifique à développer des technologies alternatives. Beaucoup de scientifiques ont choisi la filière CIGS comme solution promettante. Ainsi, le rendement de conversion atteint par les cellules solaires à base de couches minces polycristallines de Cu(In,Ga)Se_2 est de 22,9% [1]. Le plus important est de comprendre et de pouvoir surveiller la structure des défauts du composé. Il est connu que les propriétés optoélectroniques de ces alliages dépendent fortement des états des défauts dont certains sont dus à des modifications de leur composition stœchiométrique [2-5].

Dans la littérature, de nombreux états des défauts ont été attribués au sélénium en raison de sa température de fusion basse, autour de 220 °C, et différentes interprétations ont été données [6-7]. La détection, l'identification et le rôle joué par les défauts chimiques dans un matériau ainsi que le dispositif correspondant sont primordiaux pour obtenir des dispositifs plus efficaces.

Nous présentons ici les résultats obtenus à partir de mesures utilisant trois méthodes : la spectroscopie de transmission (ST), la spectroscopie de photoacoustique (SPA) et la spectroscopie de transmission-photoacoustique (ST-PA). Nous étudions les propriétés d'absorption du composé monocristallin $\text{CuInSe}_{2(1\pm x)}$, dans lequel de petites déviations x sont introduites dans la stœchiométrie de valence avant la croissance du matériau. La qualité cristalline des échantillons utilisés a été vérifiée à travers une analyse aux rayons X des poudres prises à partir des différents lingots au moyen d'un diffractomètre (DRX). Les spectroscopies de transmission et photoacoustique ont été effectuées sur des échantillons massifs et minces de

différents lingots. Les dépendances spectrales du coefficient d'absorption ont été calculées à l'aide de relations théoriques appropriées et l'énergie de la bande interdite a été déterminée.

Enfin, nous comparons les résultats de la photoacoustique à ceux obtenus en utilisant la spectroscopie de transmission-photoacoustique.

IV.2 Matériaux et méthodes

Quatre lingots avec les compositions de départ CuInSe₂, CuInSe_{1.787}, CuInSe_{2.084} et CuInSe_{2.212} ont été élaborés en utilisant la technique de Bridgman verticale [8]. Après la croissance, les poudres de différents lingots ont d'abord été caractérisées par diffraction aux rayons X à l'aide d'un diffractomètre de marque Bruker. Ensuite, des échantillons de haute qualité et de grande taille ayant une épaisseur initiale de l'ordre de 1.8 mm de chaque lingot ont été sélectionnés pour être utilisés dans cette analyse. Ces rondelles ont été polies sur les deux faces (un dernier polissage fin au moyen d'une poudre d'alumine ayant une taille de grain de 0.05 μm), puis décapées chimiquement dans du méthanol contenant 0.5% de brome [9], puis lavées dans un bain à ultrasons rempli d'eau déionisée. Les mesures du poids atomique élémentaire des échantillons ont été effectuées à l'aide de la spectroscopie par dispersion en énergie des rayons X (EDX), JEOL JSM-7001F. Nous notons ici que les mesures ont été effectuées à plusieurs endroits de chaque échantillon et qu'une valeur moyenne a été retenue. Chaque échantillon a ensuite été découpé en deux morceaux, le second ayant été aminci jusqu'à une épaisseur de 200 μm (après polissage et gravure). Le tableau IV.1 répertorie certains paramètres géométriques, le type de conductivité électrique, l'épaisseur, la composition atomique ainsi que les écarts par rapport à la stœchiométrie de valence et la molécularité des échantillons.

Tableau IV.1 : Paramètres mesurés des échantillons.

Echantillon	Type de conductivité électrique	Composition élémentaire			Epaisseur de départ L_s (μm)	Δm	Δs
		Cu (% at.)	In (% at.)	Se (% at.)			
C ₁ :CuInSe ₂	p	23.21	25.88	50.91	1030	< 0	> 0
C ₂ :CuInSe _{1.787}	n	23.5	26.2	50.3	900	< 0	< 0
C ₃ :CuInSe _{2.084}	p	23.46	26.11	50.43	1100	< 0	< 0
C ₄ :CuInSe _{2.212}	p	22.42	26.51	51.07	850	< 0	> 0

Le spectrophotomètre de transmission utilisé ici est un PerkinElmer LAMBDA 850, reconnu pour ses hautes performances dans les régions UV, visible et proche IR du spectre optique. Les mesures photoacoustiques ont été faite sur un spectromètre photoacoustique fait-maison. La description détaillée du système a été donnée ailleurs [11] et où le processus d'obtention de la réponse d'amplitude photoacoustique normalisée a également été décrit. Tous les spectres photoacoustiques ont été mesurés à la température ambiante avec différentes fréquences de modulation en tenant compte de la diffusivité thermique du matériau qui est β_s (CuInSe₂) = 5×10^{-6} m²/s. La spectroscopie de transmission-photoacoustique a été décrite ailleurs [12], et la mesure spectrale a été réalisée à la fréquence de modulation de 20 Hz.

IV.3 Résultats et discussions

IV.3.1 Analyse de la composition

L'ensemble d'échantillons C₁ mis en croissance dès le départ avec une composition atomique stœchiométrique a montré un excès d'indium et de sélénium. De même, les autres ensembles d'échantillons issus de la fusion ayant des excès de sélénium variés sont apparus déficients en cuivre tout en étant riches en indium et en sélénium. Pour avoir une idée de la formation de défauts chimiques intrinsèques, il faut au moins considérer les écarts à la molécularité (Δm) et à la stœchiométrie de valence (Δs) [10], qui sont :

$$\Delta m = \frac{|Cu|}{|In|} - 1 \quad (IV.1)$$

$$\Delta s = \frac{2|Se|}{|Cu|+3|In|} - 1 \quad (IV.2)$$

|Cu|, |In| and |Se| représentent la concentration atomique élémentaire dans l'échantillon.

Celles-ci sont énumérées dans le tableau IV.1. Les signes de Δm et Δs , indiqués dans le tableau, établissent les conditions existantes pour les paires d'états des défauts majoritaires les plus probables dans l'échantillon. Si les états de charge de Cu, In et Se sont pris en compte, le nombre de paires de défauts probables est 81 [13].

En considérant le cas 1, où $\Delta m < 0$ et $\Delta s < 0$, ou le cas 2, où $\Delta m < 0$ et $\Delta s > 0$, le nombre d'états de défauts descend à 19. De plus, connaissant la haute énergie de formation de l'état interstitiel du sélénium Se_i, (qui est 22.4 eV), ainsi que l'énergie de formation relativement élevée de l'état interstitiel de l'indium In_i, (qui est 9.1eV) [13], il ne reste que deux paires de défauts prédominants pour les échantillons C₁ et C₄ (cas 2), qui sont [V_{In}-, In_{Cu}+] et [2V_{In}-,

$2\text{In}_{\text{Cu}+}$], et cinq paires de défauts prédominants pour les échantillons C₂ et C₃ (cas 1), qui sont $[\text{V}_{\text{Cu}-}, \text{In}_{\text{Cu}+}]$, $[\text{V}_{\text{Cu}-}, \text{V}_{\text{Se}+}]$, $[2\text{V}_{\text{In}-}, \text{In}_{\text{Cu}+}]$, $[3\text{V}_{\text{In}-}, \text{In}_{\text{Cu}+}]$ et $[2\text{Cu}_{\text{In}-}, \text{In}_{\text{Cu}+}]$.

IV.3.2 Diffraction aux Rayons X

La structure cristallographique et les phases de poudres de différents lingots ont été analysées à l'aide d'un diffractomètre Bruker à rayons X utilisant un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) avec un balayage de $2\theta = 24^\circ$ à 76° . La figure IV.1 décrit les spectres de diffraction aux rayons X des poudres prélevées dans la partie médiane des différents lingots dans lesquels la composition de départ a été modifiée.

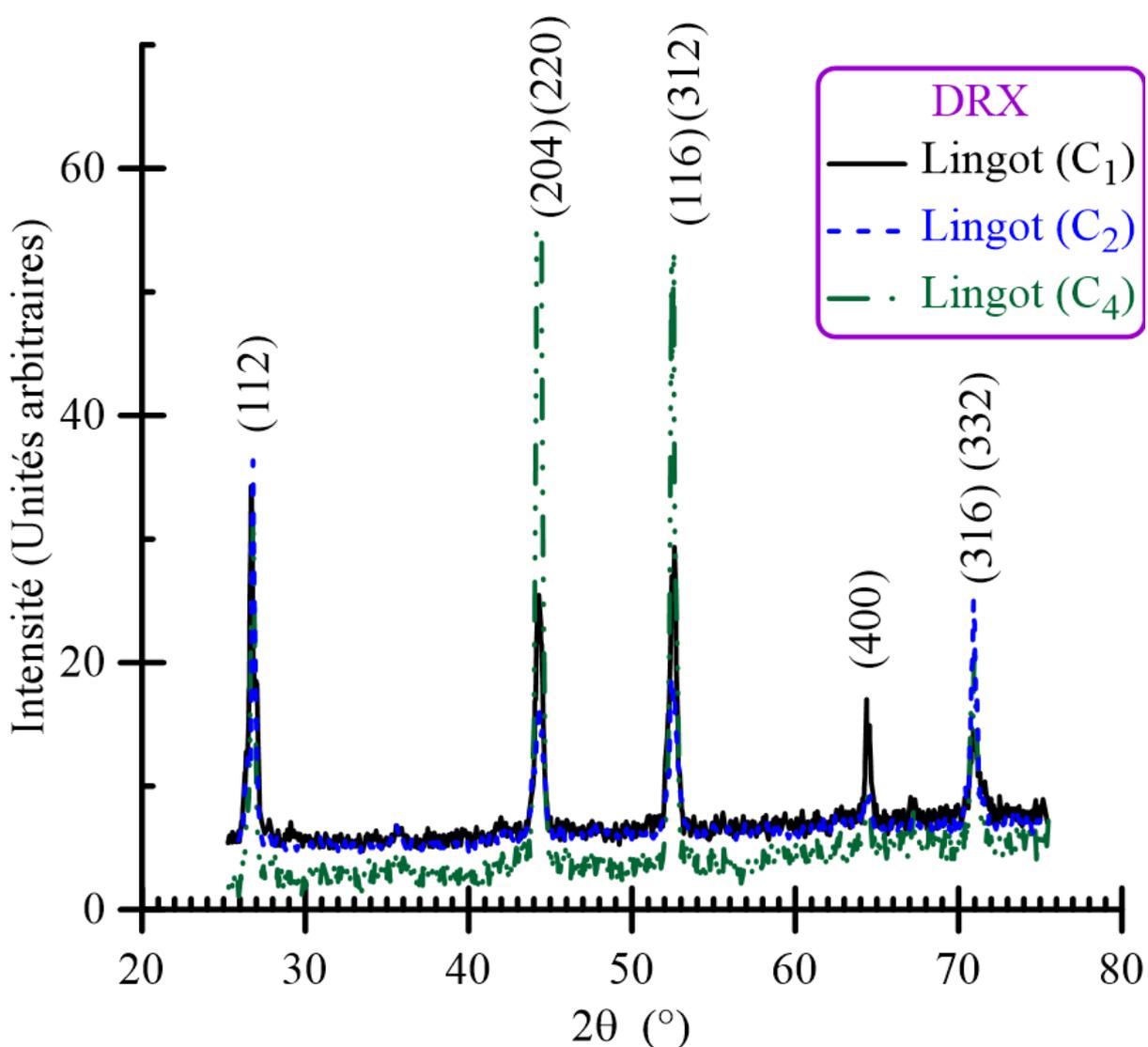


Figure IV.1: Les spectres DRX obtenus pour des poudres de $\text{CuInSe}_{2(1-x)}$ prélevées sur des lingots élaborés avec des stœchiométries de départ variées.

Les principaux pics de la structure chalcopyrite sont présents dans tous les modèles. Il indique une orientation préférée (112) pour le lingot d'où provient l'échantillon C₁ et qui a été élaboré à partir d'une composition stœchiométrique de départ. De même, les profils de diffraction des rayons X mesurés de la poudre du lingot à partir duquel les échantillons C₂ ont été choisis et qui ont été élaborés dès le départ avec une carence en sélénium ont révélé une orientation préférée (112). Cependant, les profils de diffraction DRX de la poudre représentant les échantillons C₄ coupés à partir de lingots élaborés dès le début avec un léger excès en sélénium, les orientations préférées indiquées sont (204) et (220). Dans ce cas, l'intensité des pics est beaucoup plus élevée, ce qui indique une meilleure cristallinité.

IV.3.3 Transmission et photoacoustique

IV.3.3.1 Echantillons minces

Des échantillons de haute qualité finement polis des deux côtés d'une épaisseur de 200 μm ont été étudiés par la technique de transmission. Le balayage spectral a été réalisé dans la région d'énergie des photons comprise entre 0.8 et 1.1 eV, à proximité du bord d'absorption fondamentale du composé. La figure IV.2 illustre les dépendances spectrales de transmission mesurées à température ambiante sur l'énergie des photons de lumière monochromatique pour les échantillons CuInSe_{1.787} (C₂), CuInSe₂ (C₁), CuInSe_{2.084} (C₃) et CuInSe_{2.212} (C₄). On observe trois régions spectrales distinctes montrant clairement le front d'absorption du composé, proche de $h\nu \sim 1$ eV, conformément aux données publiées.

Dans cette région particulière, nous notons que le front descendant spectral de l'échantillon C₁ qui coïncide avec celui de C₂ et qu'il existe un décalage de l'énergie de photons (40 meV, comme indiqué sur la figure) par rapport aux échantillons C₃ et C₄. Le taux de transmission le plus élevé est obtenu à partir d'échantillons élaborés initialement avec un excès de sélénium tandis que le plus faible étant obtenu à partir d'échantillons présentant un déficit en sélénium. Ceci est indépendant de l'état de polissage de la surface des échantillons car il a été effectué de manière similaire. Ceci confirme une fois de plus les résultats de la diffraction DRX c-à-d que les échantillons élaborés avec un faible excès de sélénium ont une meilleure cristallinité. Le décalage en énergie de photons entre les fronts d'absorption est observé plus lisiblement en considérant l'extraction de la dépendance du coefficient d'absorption spectrale à partir de ces données de transmission mesurées.

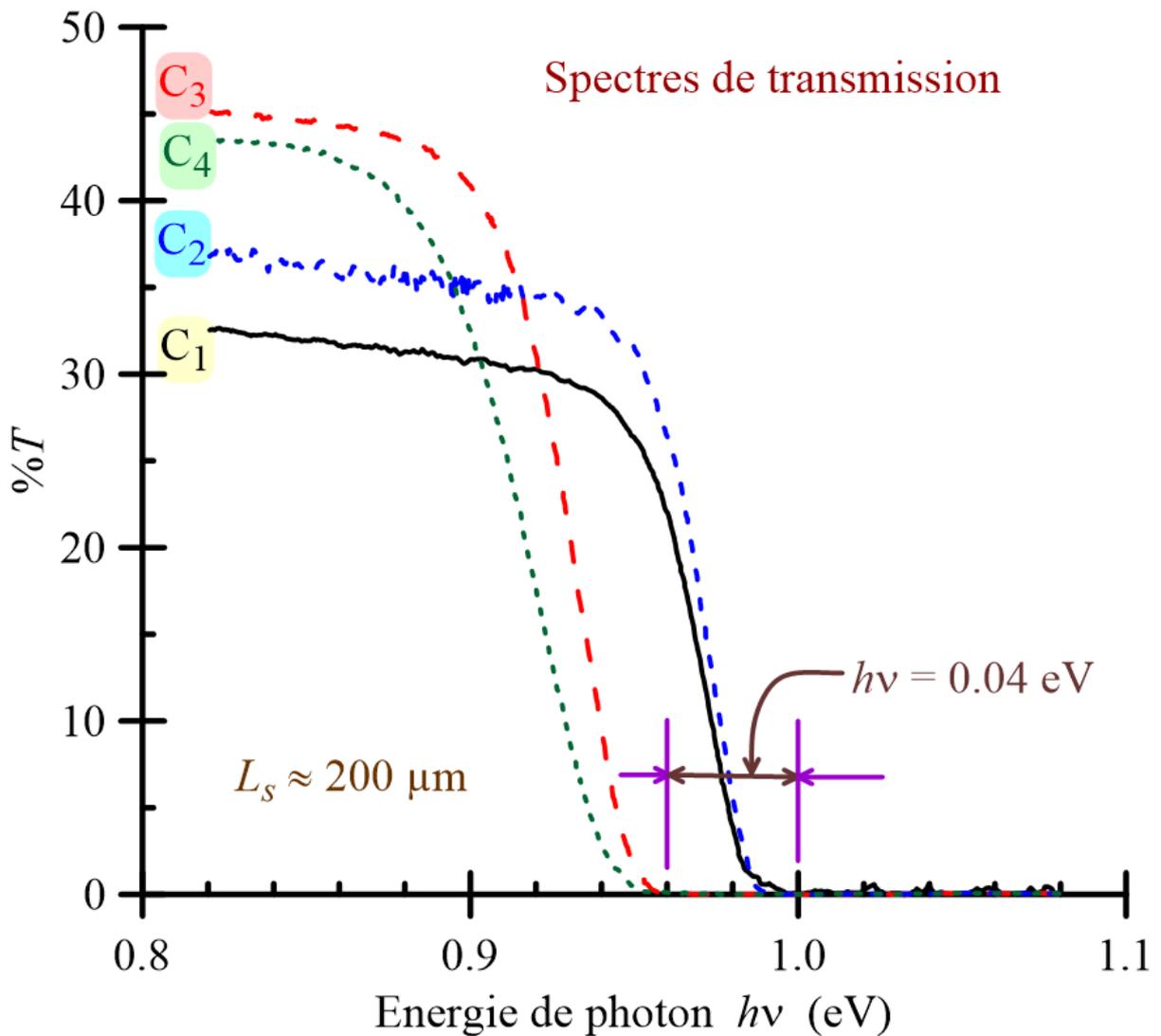


Figure IV.2 : Spectres de transmission optique mesurés à partir d'échantillons de CuInSe_{2(1±x)} de 200 µm d'épaisseur.

En spectroscopie de photoacoustique, seule la lumière absorbée convertie en chaleur est détectée par des capteurs appropriés. La mesure a été effectuée à la fréquence de modulation de 312 Hz. Ceci donne une longueur de diffusion thermique, $\mu_s = 72 \mu\text{m}$. C'est bien en dessous de l'épaisseur des échantillons. En choisissant cette fréquence, nous évitons les effets des réflexions multiples entre les différentes interfaces constituant la cellule photoacoustique. De plus, la chaleur générée, responsable du signal photoacoustique obtenu, sera contenue dans les échantillons. La figure IV.3 montre la dépendance spectrale photoacoustique (à température ambiante) dans la plage d'énergie de photons de 0.7 à 1.2 eV. Ici, les spectres photoacoustiques contiennent les trois régions distinctes. La région de saturation du composé, $1.04 \leq h\nu \leq 1.2 \text{ eV}$, où la réponse obtenue est le résultat de la chaleur générée dans une couche superficielle mince

en raison de la forte absorption du composé dans cette région particulière. La région du front d'absorption, $0.9 \leq h\nu \leq 1.04$ eV, est marquée par la chute abrupte des spectres photoacoustiques de leurs maximas à leurs valeurs les plus basses, à partir desquelles nous déterminons la nature de la transition principale du matériau (en étant directe ou indirecte). Contrairement à la technique de transmission, on observe ici un décalage dans les parties spectrales montantes des tracés des semiconducteurs de type-n par rapport aux type-p [14]. Nous notons à quel point cette région est courte par rapport à celle de la méthode de transmission. Il est également intéressant de noter que les variations de la composition initiale du composé ont grandement affecté le comportement spectral dans cette région. Enfin, la troisième partie, connue sous le nom de région optique transparente, $0.7 \leq h\nu \leq 0.9$ eV, révèle de nombreux pics dus aux différents défauts (états).

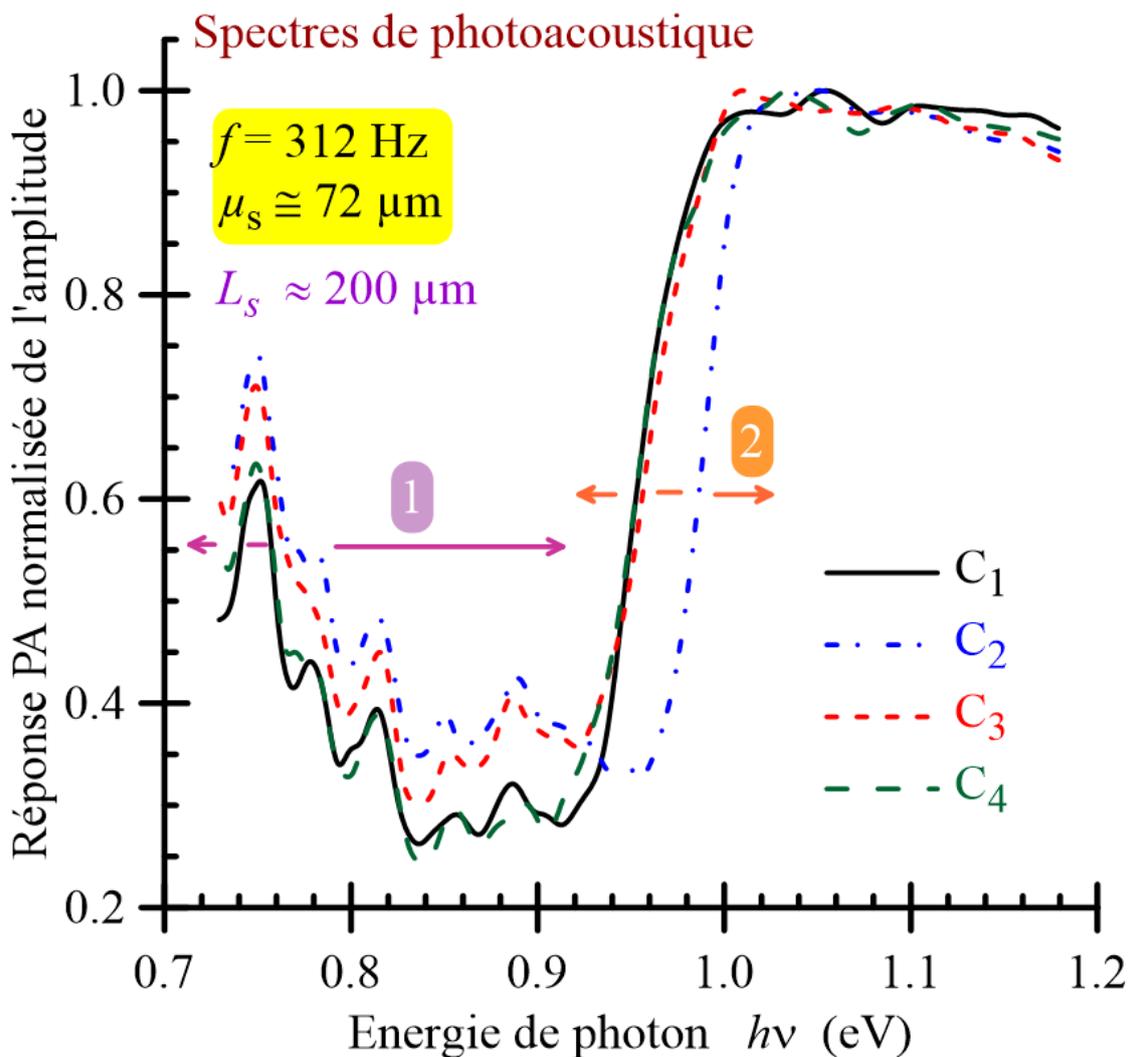


Figure IV.3 : Spectres de réponses photoacoustiques mesurés à partir des échantillons avec une fréquence de modulation réglée à 312 Hz.

En spectroscopie de transmission, la dépendance du coefficient d'absorption est déterminée à l'aide de la relation [15] :

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha L_s}}{1-R^2 e^{-2\alpha L_s}} \quad (\text{IV.3})$$

où R est le coefficient de réflexion optique, $R = 0.25$ [16] pour la plupart des semiconducteurs. Après un changement de variable ($A = e^{-\alpha L_s}$), on obtient une équation du second degré en A $R^2 T A^2 + (1-R)^2 A - T = 0$. La résolution de cette équation nous permet de trouver la relation suivante pour le coefficient d'absorption :

$$\alpha = - \frac{\ln\left(\frac{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2 T^2}}{2R^2 T}\right)}{L_s} \quad (\text{IV.4})$$

En spectroscopie photoacoustique et puisque $\mu_s \ll L_s$, la dépendance du coefficient d'absorption en fonction du signal PA d'amplitude normalisé (q) est donnée par [16-17] :

$$\alpha = \frac{1}{\mu_s} \frac{q^2 + q\sqrt{2-q^2}}{1-q^2} \quad (\text{IV.5})$$

Les distributions spectrales du coefficient d'absorption calculées à partir des données mesurées de la technique de transmission en utilisant la relation (IV.4) proche du front d'absorption sont illustrées à la figure IV.4 (a). Le décalage d'énergie de photons observé précédemment s'est plutôt fait entre les échantillons C₁ et C₄ et ceux de C₂ et C₃. Les valeurs déterminées de l'énergie de gap des échantillons ont été obtenues à partir du tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$. La figure IV.4 (b) montre le cas de l'échantillon C₄ (pris comme exemple). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.2. Ils varient de $E_g = 0.937$ eV dans le cas de C₂ à $E_g = 0.984$ eV pour le cas de C₄. Ils sont inférieurs à la bande interdite du CuInSe₂ rapportée et reconnue qui est $E_g = 1.02$ eV.

Tableau IV.2: Hauteur de la bande interdite E_g déterminée à partir de données d'absorption.

Echantillon	Bandgap E_g (eV)	
	Transmission	Photoacoustique
C ₁	0.978	0.99
C ₂	0.937	1.012
C ₃	0.947	0.997
C ₄	0.984	0.998

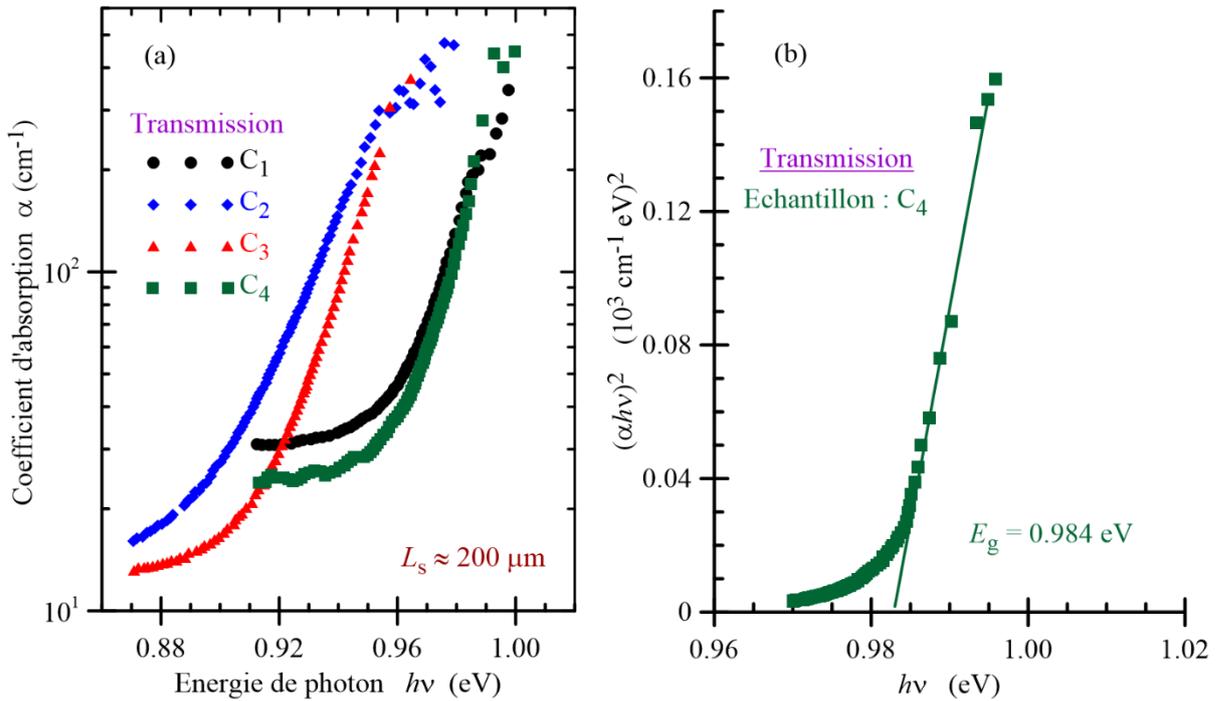


Figure IV.4 : (a) Distributions spectrales des coefficients d'absorption calculées proches du front d'absorption à partir de données mesurées de transmission. b) Détermination de la hauteur de la bande interdite 'gap' à partir des données de transmission mesurées (échantillon C₄).

Le coefficient d'absorption calculé à partir des données photoacoustiques mesurées à l'aide de la relation (IV.5) proche du bord de transition du composé ternaire est représenté à la figure IV.5 (a). Tous les spectres montrent la transition principale dans la gamme $0.96 < h\nu < 1.04 \text{ eV}$. Contrairement aux données de transmission, dans cette région spectrale particulière, nous notons la présence de la caractéristique A, un épaulement, affichée par les échantillons C₁, C₂ et C₄, signe de présence de niveaux de défauts superficiels. On constate que la partie spectrale supérieure de cet épaulement suit une dépendance exponentielle de l'énergie de photons. Les références [18-19] présentent un moyen d'extraire de ces données la position centrale de l'énergie de photons de l'épaulement. Les résultats sont présentés à la figure IV.5 (b). Deux pics sont observés. Le premier n'est détecté qu'à $h\nu = 1.023 \text{ eV}$ pour C₂, de conduction électrique de type n, et est caractéristique d'un donneur superficiel. Le second est détecté dans des échantillons conducteurs de type p à $h\nu = 1.012 \text{ eV}$, révélant la présence d'un défaut accepteur superficiel. Les deux pics sont très proches des bandes principales en tenant compte de l'énergie de gap rapportée de cet alliage.

L'analyse de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ des échantillons, comme indiquée pour le cas de C₄ à la figure IV.6 (a), a révélé le caractère direct de la transition fondamentale

avec les valeurs de E_g telles que présentées dans le tableau IV.2. Les valeurs d'énergie de "gap" déterminées à partir de mesures photoacoustiques sont proches de la valeur rapportée dans la littérature, en particulier pour le cas d'un matériau monocristallin [16].

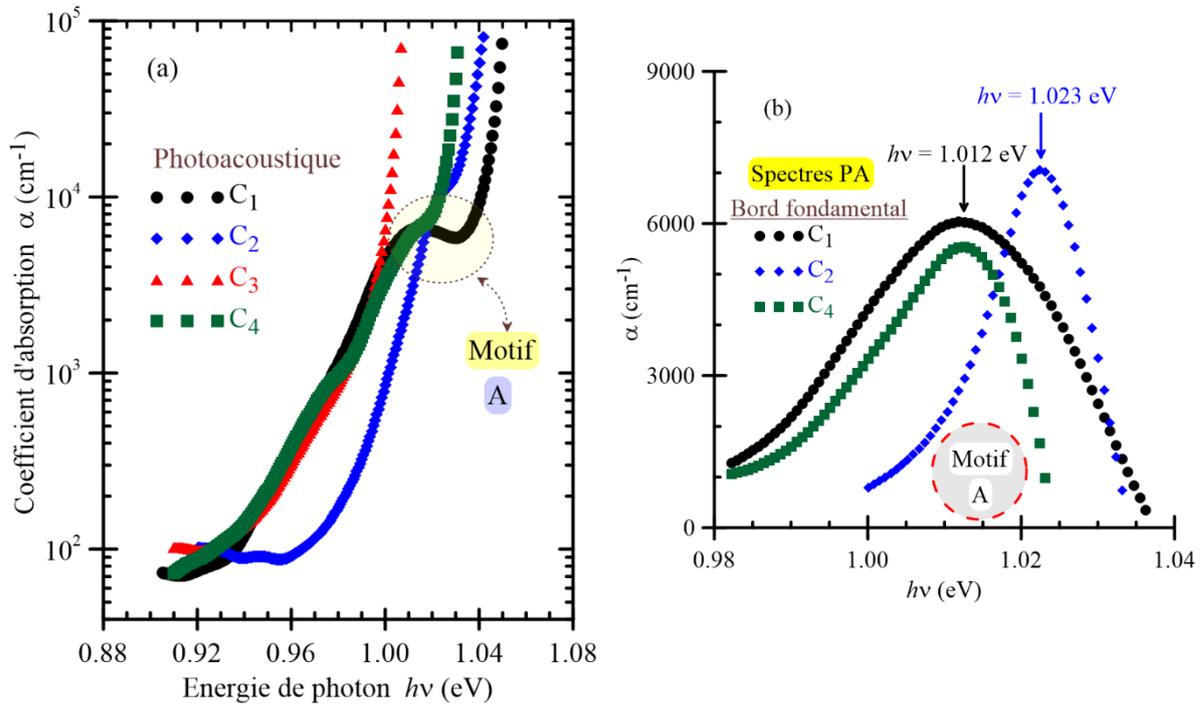


Figure IV.5 : (a) Distributions spectrales des coefficients d'absorption calculés proches du bord de la bande à partir de données PA mesurées. (b) Extraction de la dépendance spectrale du motif A.

En ce qui concerne l'énergie de photons centrale des pics de la figure IV.5 (b), elles sont observées à des énergies de photons supérieures à l'énergie de gap de l'échantillon considéré, et par conséquent, les niveaux de défaut concernés pourraient être dus à des transitions interbandes plus importantes [15, 19].

Le niveau E_1 est particulièrement intéressant, parmi les pics observés dans la queue des spectres photoacoustiques en raison des transitions entre les états de défauts et les bandes de conduction/valence, voir la figure IV.6 (b). Nous avons observé que cela était très affecté par la teneur en sélénium. Son énergie d'activation est d'environ 260 meV. Ce niveau de défaut a fait l'objet d'intenses travaux de recherche et a été attribué aux états donneurs et accepteurs [20].

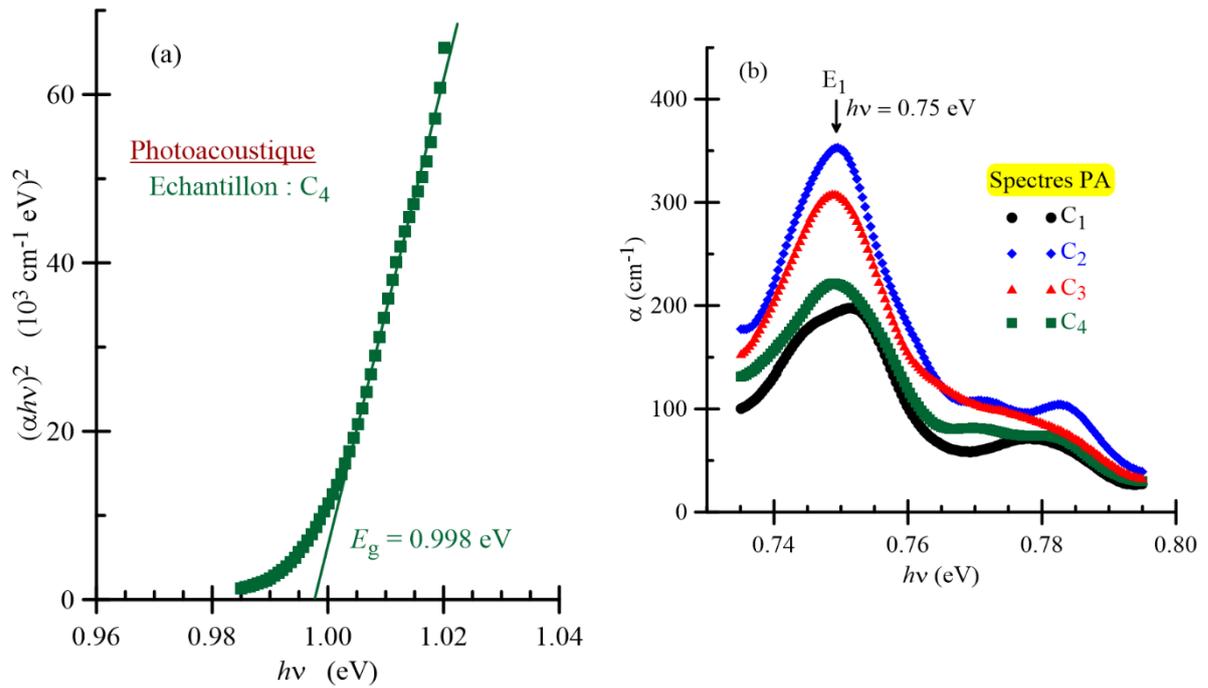


Figure IV.6 : (a) Détermination de l'énergie de gap de l'échantillon C₄. (b) Comportement spectral de l'absorption dans la région de transparence.

IV.3.3.2 Echantillons épais

La figure IV.7 montre, à titre de comparaison, les courbes de dépendance spectrale de transmission mesurées pour les échantillons C₂, C₃ et C₄ avant et après le processus d'amincissement jusqu'à 200 μm dans la plage d'énergie de photons comprise entre 0.4 et 1.1 eV. Comme attendu, l'intensité de la lumière transmise est affectée par l'épaisseur des échantillons. La forme des courbes dans le comportement spectral a également été affectée. De plus, l'épaisseur de l'échantillon a induit un décalage de l'extrémité du bord descendant des spectres.

Le comportement spectral photoacoustique des échantillons n'a pas été affecté par les changements d'épaisseur des échantillons.

IV.3.4 Spectroscopie de Transmission-Photoacoustique

Une technique dérivée de la spectroscopie de photoacoustique, qui attire de plus en plus de spectroscopistes, est celle de la photoacoustique à transmission. Elle est simple à utiliser mais nécessite une certaine épaisseur d'échantillon.

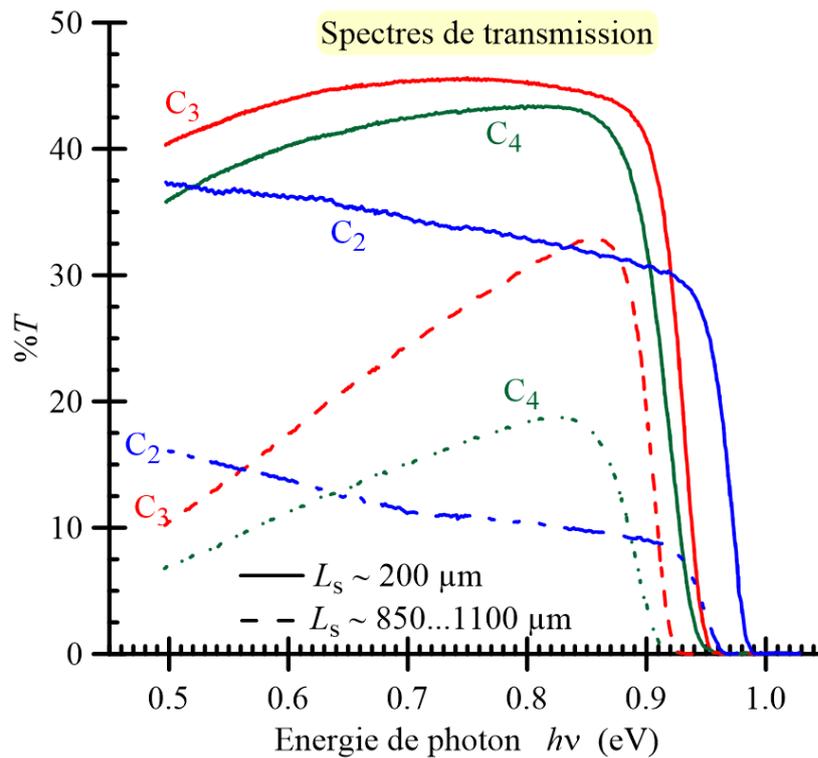


Figure IV.7 : Tracés comparatifs montrant l'effet de l'épaisseur de l'échantillon sur les spectres de transmission optique des échantillons.

La fréquence de modulation, et donc la longueur de diffusion thermique μ_s , est importante pour des mesures fiables et précises. Sa sensibilité de détection est aussi bonne que celle de la photoacoustique. Son principe de fonctionnement a été décrit en détail précédemment [12]. La figure IV.8 illustre des réponses comparatives de la distribution spectrale mesurée dans la gamme d'énergie de photons de 0.7 à 1.2 eV de l'échantillon C₁ ($L_s = 200 \mu\text{m}$) en utilisant les spectroscopies photoacoustique et photoacoustique à transmission avec une fréquence de modulation de 20 Hz.

A première vue, le spectre photoacoustique semble être l'inverse de celui de la méthode de transmission-photoacoustique. Les deux méthodes présentent trois régions distinctes. La première est la région de transparence en photoacoustique (région I) où la réponse émerge de la masse dans laquelle les multiples réflexions de lumière et de chaleur doivent être prises en compte. Cela correspond à la partie 'transmission' de la technique de transmission-photoacoustique, où nous avons enregistré un taux de transmission de 80% autour de l'énergie de photons $h\nu = 0.9 \text{ eV}$. C'est une meilleure sensibilité que celle détectée en utilisant la technique de transmission conventionnelle (moins de 46% à $h\nu \sim 0.7 - 0.8 \text{ eV}$, Figure IV.7 : échantillon C₃). De plus, les deux techniques indiquent la présence de pics dont la forme et

l'intensité varie en raison des niveaux de défauts. La deuxième est la région du front d'absorption (région II) et est située près de la hauteur de la bande interdite indiquée du composé ($E_g = 1.02$ eV). Les deux techniques révèlent le changement abrupt des signaux détectés. Troisièmement, il y a la région de saturation photoacoustique (région III) où la réponse émerge d'une fine couche proche de la surface de l'échantillon. Ceci correspond à la partie opaque du spectre en transmission-PA du composé où seule une petite partie de la lumière incidente est transmise à travers l'échantillon et parvient au détecteur. Plus de détails sont obtenus en tenant compte de l'extraction du coefficient d'absorption à partir des données mesurées des deux modes spectroscopiques.

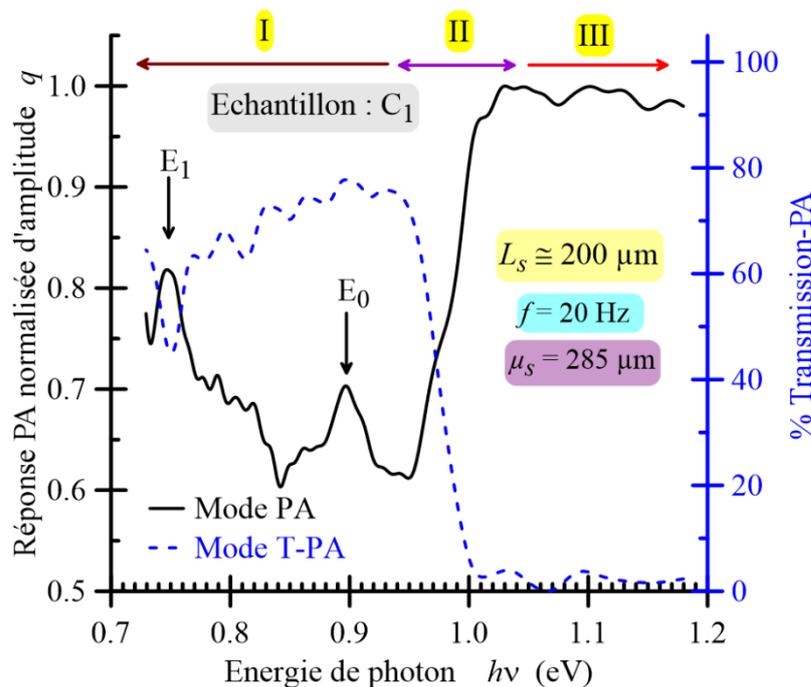


Figure IV.8 : Tracés comparatifs montrant les dépendances spectrales mesurées de transmission-photoacoustique et photoacoustique de C₁ avec une fréquence de modulation de 20 Hz.

Pour les données photoacoustiques et compte tenu de la fréquence de modulation de lumière choisie ($f = 20$ Hz) et que l'épaisseur de l'échantillon $L_s = 200$ μm est inférieure à la longueur de diffusion thermique $\mu_s = 285$ μm ($L_s < \mu_s$), les réflexions lumineuses aux interfaces d'échantillon devaient être prises en compte. Par conséquent, pour calculer le coefficient d'absorption à partir des données photoacoustiques mesurées, nous avons utilisé la relation dérivée de Neumann [16]. En ce qui concerne la méthode photoacoustique à transmission, nous avons utilisé la relation (IV.4).

En utilisant les relations correspondantes pour les techniques photoacoustiques et de transmission- photoacoustique, la figure IV.9 (a et b) illustre des tracés de spectres du coefficient d'absorption au voisinage de la région de transition fondamentale calculés à l'aide des données mesurées de la photoacoustique et de la transmission-photoacoustique, respectivement. Deux motifs spectraux particuliers ayant la forme d'une épaule sont observés (A et B en PA et A en T-PA). Ceux-ci sont caractéristiques du niveau de défauts superficiels pour être proche du front d'absorption. La partie spectrale supérieure de ces épaulements suit une dépendance exponentielle de l'énergie de photons. Un pic, appelé E_0 , est observé lors de l'utilisation de la technique photoacoustique à $h\nu = 0.9$ eV. Son énergie d'activation est $E_0 = E_g - 0.9$ eV = 90 meV. C'est un niveau de défaut bien connu qui a été détecté dans le composé CuInSe₂ par de nombreuses techniques de caractérisation [6]. Par ailleurs, deux pics (A₁₋₁ et A₁₋₂) sont observés au voisinage de ce dernier pic mais uniquement détectés par la technique de transmission-photoacoustique, mais leurs intensités sont trop faibles.

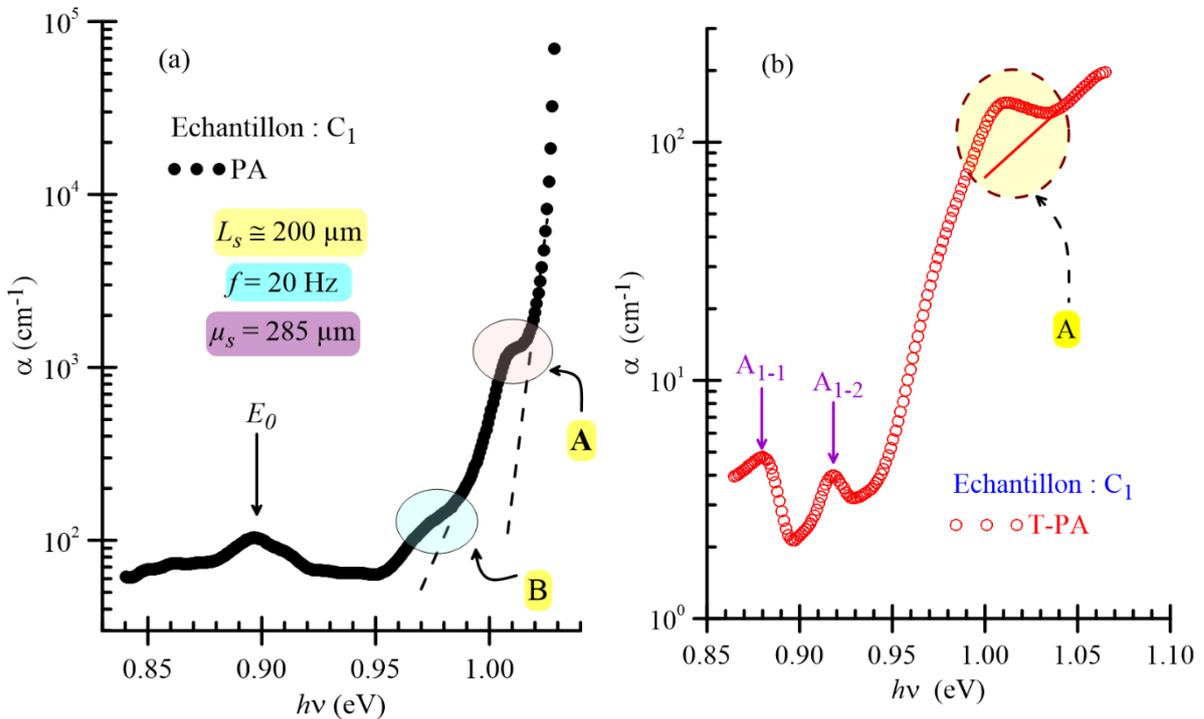


Figure IV.9 (a et b) : Distributions spectrales du coefficient d'absorption déduit des données de mesure PA et T-PA.

Pour déterminer l'énergie d'activation de ces niveaux de défaut, nous soustrayons les données de la pente (ajustement en ligne droite) de celles du spectre dans la région

correspondante. La figure IV.10 montre la dépendance spectrale résultante pour les motifs (A et B). Le motif observé (A) détecté à l'aide de la technique de photoacoustique une fois résolue montre la présence d'un niveau de défaut avec son énergie de photons centrale maximale à $h\nu = 1.011$ eV, qui coïncide exactement avec celle observée dans la technique d'analyse transmission-photoacoustique. C'est le même niveau que celui observé à la fréquence de modulation 312 Hz, soit $h\nu = 1.012$ eV, (voir figure IV.5-b). Le motif (B) n'a été observée que dans le spectre photoacoustique et a son énergie de photons centrale maximale à $h\nu = 0.967$ eV. Un tel niveau n'a pas été détecté à la fréquence de modulation de 312 Hz. Il s'agit d'un défaut global et d'une énergie d'activation de $A_0 = E_g - 0.967$ eV = 23 meV. C'est un accepteur superficiel à la lumière des données publiées [6].

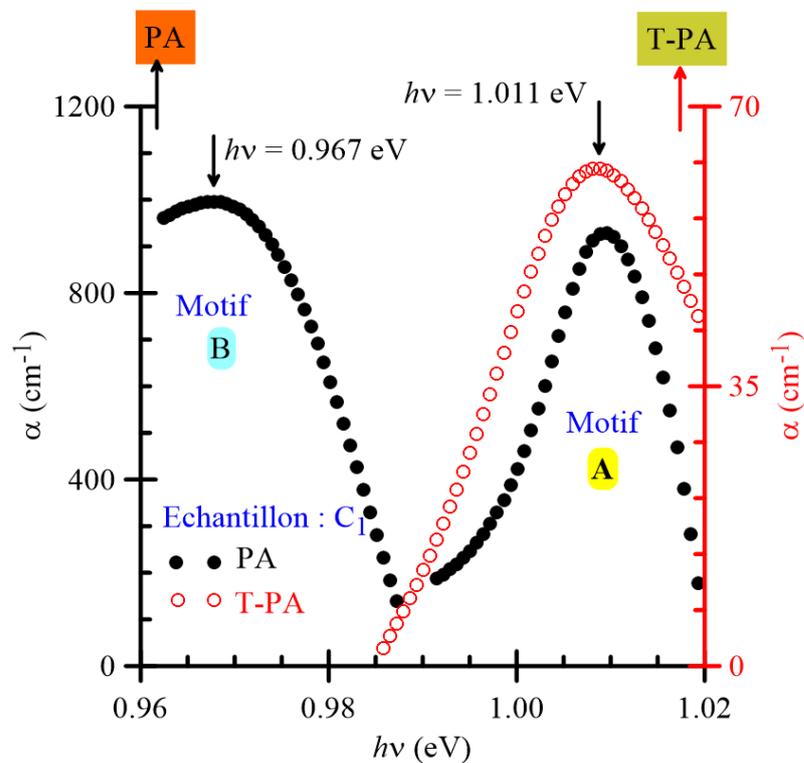


Figure IV.10 : Résolution spectrale des motifs A et B.

IV.4. Conclusion

Plusieurs lingots avec différentes compositions stœchiométriques du composé chalcopyrite CuInSe₂ ont été préparés en utilisant la technique de Bridgman verticale. Une analyse DRX des poudres prélevées dans les meilleures parties des lingots a été effectuée. Cela a confirmé la bonne qualité de la structure cristallographique avec des orientations différentes

dans le plan préféré. Peu de changements ont été observés dans la composition atomique des constituants des échantillons, comme le révèlent les mesures effectuées avec l'analyse EDX. Trois techniques optiques spectroscopiques ont été utilisées dans l'étude des propriétés optiques proche au bord de transition principal du composé. Celles-ci étaient la spectroscopie de transmission, la spectroscopie de photoacoustique et la spectroscopie de photoacoustique à transmission. Comme prévu, la méthode de transmission dépendait de l'épaisseur de l'échantillon. Des modifications de la composition stœchiométrique initiale ont affecté le front d'absorption du composé. Le taux de transmission maximal obtenu des échantillons ayant une épaisseur d'environ 200 μm était de 46%. La spectroscopie de photoacoustique s'est révélée plus sensible que la technique de transmission pour la détection des défauts d'impuretés intrinsèques. En outre, la technique de photoacoustique à transmission, tout en exigeant une certaine épaisseur de l'échantillon à analyser, s'est révélée être aussi sensible que la technique photoacoustique pour la détection de défauts chimiques dans la structure cristalline du matériau.

Enfin, nous comparons les résultats de la photoacoustique à ceux obtenus en utilisant la spectroscopie de photoacoustique à transmission.

Références

- [1] M.A. Green, Y. Hishikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A.W.Y. Ho-Baillie, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 26 (2018) p. 427.
- [2] S. Siebentritt, *Sol. Ener. Mat. Sol. Cells* 95 (2011) p. 1471.
- [3] T. Eisenbarth, T. Unold, R. Caballero, C.A. Kaufmann, D. Abou-Ras, H.-W. Schock, *Thin Sol. Films* 517 (2009) p. 2244.
- [4] M. Igalson, P. Zabierowski, D. Przado, A. Urbaniak, M. Edoff, W.N. Shafarman, *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* 93 (2009) p. 1290.
- [5] A. Zunger, *Thin Sol. Films* 515 (2007) p. 6160.
- [6] S.B. Zhang, S. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida, *Phys. Rev. B* 57 (1998) p. 9642.
- [7] S. Siebentritt, M. Igalson, C. Persson, S. Lany, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 18 (2010) p.390.
- [8] R.D. Tomlinson, *Sol. Cells* 16 (1986) p. 17.
- [9] M.V. Yakushev, G. Constantinidis, M. Imanieh et R.D. Tomlinson, *Sol. Stat. Commun.* 65 (1988) p. 1079.

- [10] A. Groenink, P.H. Janse, *Z. Phys. Chem.* 110 (1978) p. 17.
- [11] F.Z. Satour, A. Zegadi, *Mater. Sci. Eng. B* 177 (2012) p. 436.
- [12] H. Benamrani, F.Z. Satour, A. Zegadi, A. Zouaoui, *J. Lumin.* 132 (2012) p. 305.
- [13] C. Rincon, S.M. Wasim, in *Ternary and Multinary compounds*, S.K. Deb and A. Zunger Eds., Mater. Res. Soc., Pittsburgh (1987) p. 443.
- [14] A. Zegadi, M.A. Slifkin, M. Djamin, R.D. Tomlinson, H. Neumann, *Sol. Stat. Commun.* 83 (1992) p. 587.
- [15] J.I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", Dover, New York, 1971.
- [16] H. Neumann, *Cryst. Res. Technol.* 28 (1993) p. 73.
- [17] J. Fesquet, B. Girault, M.D.M. Razafindrandriatsimaniry, *Appl. Opt.* 23 (1984) p. 2784.
- [18] F.Z. Satour, A. Zegadi, *J. Lumin.* 132 (2012) p. 1688.
- [19] F.Z. Satour, A. Zegadi, *Infrared Phys. Technol.* 96 (2019) p. 238.
- [20] V. Nadazdy, M.V. Yakushev, E.H. Djebbar, A.E. Hill, R.D. Tomlinson, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) p. 4322.

Conclusion générale



Conclusion générale

Le travail réalisé dans cette thèse a pour objectif, l'étude et la réalisation d'un montage pouvant faire la caractérisation des semiconducteurs ternaires par trois techniques spectroscopiques qui sont : la spectroscopie photoacoustique, la spectroscopie de photodéflexion et l'imagerie photothermique.

Les instruments composant le montage ont été choisis selon leurs caractéristiques et suivant les exigences des techniques spectroscopiques souhaitées. La plupart des instruments sont reliés au micro-ordinateur de contrôle par le bus IEEE-488 (GPIB). L'automatisation des mesures est faite en pilotant tout le système par le logiciel d'acquisition et de contrôle d'instruments LabVIEW. Un programme a été écrit en langage graphique facilitant à l'utilisateur la prise de mesure de spectres photoacoustiques pour divers échantillons en balayant automatiquement la gamme spectrale choisie dans un menu convivial. Tous les paramètres du spectromètre sont accessibles via de simples boutons. L'acquisition et l'enregistrement des données se fait avec l'amplificateur de détection synchrone de façon automatique.

Le passage d'une technique d'analyse à l'autre se fait par modification de quelques dispositifs seulement. Ainsi pour faire de la spectroscopie de déflexion il suffit de modifier le montage de la spectroscopie de photoacoustique en ajoutant une source laser et le capteur de position photosensible qui va avec, et ne pas utiliser le microphone. Pour faire de l'imagerie photothermique on modifie toujours le spectromètre photoacoustique en ajoutant un positionneur X-Y de balayage et une optique de focalisation adéquate (du faisceau d'excitation). Des combinés de mesures peuvent aussi être menés simultanément.

A défaut de quelques dispositifs, le montage n'est pas encore opérationnel. Pour faire la caractérisation de quelques échantillons de CuInSe_2 , nous avons utilisé d'anciennes données recueillies au laboratoire de l'université de Salford (UK). Trois techniques optiques spectroscopiques ont été utilisées dans l'étude des propriétés optiques proche au bord de

transition principal du composé chalcopirite. Celles-ci étaient la spectroscopie de transmission, la spectroscopie de photoacoustique et la spectroscopie de photoacoustique à transmission.

La spectroscopie de photoacoustique s'est révélée plus sensible que la technique de transmission pour la détection des défauts d'impuretés intrinsèques. La technique de photoacoustique à transmission, tout en exigeant une certaine épaisseur de l'échantillon à analyser, s'est révélée être aussi sensible que la technique de photoacoustique pour la détection de défauts chimiques dans la structure cristalline du matériau.

Le montage conçu et réalisé dans le cadre de cette thèse constituera un outil essentiel d'analyse et de caractérisation des matériaux que projette notre laboratoire d'élaborer pour fabriquer des cellules solaires et dispositifs optoélectroniques en couche minces.

Annexe



Article





Regular article

Near-infrared optical analysis of $\text{CuInSe}_{2(1 \pm x)}$ crystals using transmission, photoacoustic and transmission-photoacoustic spectroscopiesMustapha Djabar^a, Fatima Zohra Satour^a, Ameer Zegadi^{a,*}, Michael V. Yakushev^b^a Laboratoire Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semiconducteurs (LCCNS), Département d'Electronique, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 19000 Sétif, Algeria^b Physics Department, Strathclyde University, Glasgow G4 0NG, UK

ARTICLE INFO

Keywords:

Optical materials
CuInSe₂
Absorption
Near infrared
Transmission
Photoacoustic
Transmission-photoacoustic

ABSTRACT

We report on the near infrared optical absorption properties of $\text{CuInSe}_{2(1 \pm x)}$ single crystals in which small deviations (x) are introduced into the valence stoichiometry prior to the crystal growth using three spectroscopic techniques: transmission, photoacoustic and transmission-photoacoustic. Monocrystalline samples were cut from ingots grown using the Bridgman technique with the compositions: CuInSe_2 , $\text{CuInSe}_{1.787}$, $\text{CuInSe}_{2.084}$ and $\text{CuInSe}_{2.212}$. The phases and crystallographic structures were checked from their corresponding powders using X-ray diffraction. The optical properties were measured in photon energy range 0.7 to 1.2 eV. A comparison between the extracted absorption spectral distributions from different measurement methods is presented. Resolved peaks at photon energies higher than the compound bandgap close to the conduction/valence bands due to inter-bands transitions are detected from photoacoustic measurements. Also discussed are the defect levels observed in the spectra tail following the alloy starting composition change. It is shown that the sensitivity of photoacoustic operational modes to detect changes due to modification in samples' composition is higher than the transmission technique. Differences in spectral behavior with particular attention being given to the detected defects from different measuring operational modes are discussed.

1. Introduction

The conversion efficiency record reached by solar cells based on Cu(In,Ga)Se₂ polycrystalline thin films is 22.9% [1]. Yet, there still exist opportunities for improvement according to theoretical estimations. A key is to understand and to be able to monitor the compound's defect structure. It is known that the optoelectronic properties of these alloys depend strongly on defect states some of which are due to changes in their stoichiometric composition [2–5]. Owing to its low fusion temperature, which is around 220 °C, selenium has been attributed to many defect related states in the literature, and different interpretations were given [6,7]. Detection, identification and the role played by chemical defects in a material as well as its corresponding device are primordial in order to obtain more efficient devices.

Herein, we present the results obtained from measurements employing three spectroscopy methods: the transmission, the photoacoustic and the photoacoustic-transmission. We study the absorption properties of the compound $\text{CuInSe}_{2(1 \pm x)}$, with x small. To be sure about the crystallinity of the samples used here, the powders from selected ingots were analyzed using X-ray diffraction (XRD). Transmission

and photoacoustic spectroscopies were performed on bulk and thin samples of different ingots. The absorption coefficient spectral dependences were derived using appropriate theoretical relations and the bandgap energy was determined. Finally, we compare the results of photoacoustic to those obtained using the technique of transmission-photoacoustic spectroscopy.

2. Materials and methods

Four ingots with the starting compositions CuInSe_2 , $\text{CuInSe}_{1.787}$, $\text{CuInSe}_{2.084}$ and $\text{CuInSe}_{2.212}$ were grown using the vertical Bridgman technique [8]. After the growth, powders from different ingots were first characterized using X-ray diffraction using a Bruker diffractometer. Thereafter, high quality large size samples having an initial thickness of the order 1.8 mm from each ingot were selected to be used in this analysis. These were polished (to a grade size 0.05 μm on both sides), then chemically etched in methanol containing 0.5% bromine, and finally washed in ultrasonic bath filled with deionized water. Measurements of the elemental atomic content of the samples were carried out using Energy Dispersive X-ray (EDX), JEOL JSM-7001F. We note here

* Corresponding author.

E-mail address: ameur.zegadi@yahoo.fr (A. Zegadi).<https://doi.org/10.1016/j.infrared.2019.05.007>

Received 10 February 2019; Accepted 12 May 2019

Available online 13 May 2019

1350-4495/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

Table 1
Samples measured parameters.

Sample	Electrical conductivity type	Elemental composition			Starting thickness L_s (μm)	Δm	Δs
		Cu (at. %)	In (at. %)	Se (at. %)			
C ₁ :CuInSe ₂	p	23.21	25.88	50.91	1030	< 0	> 0
C ₂ :CuInSe _{1.787}	n	23.5	26.2	50.3	900	< 0	< 0
C ₃ :CuInSe _{2.084}	p	23.46	26.11	50.43	1100	< 0	< 0
C ₄ :CuInSe _{2.212}	p	22.42	26.51	51.07	850	< 0	> 0

that the measurements were done at several spots of each sample, and an average value has been assumed. Each sample was then cut into two pieces where the second was thinned down to a thickness of 200 μm (after polishing and etching processes). Some of the geometrical parameters, the electrical conductivity type, the thickness, the atomic composition, and the determined deviations from molecularity and valence stoichiometry of the samples are listed in Table 1.

The transmission spectrophotometer employed here is PerkinElmer LAMBDA 850, which is known for its high performance across the UV, Visible and NIR regions of the spectrum. The detailed description of the home-built photoacoustic spectrometer, based on a gas-coupled mechanism, was given elsewhere [10] and where the process of obtaining the normalized photoacoustic amplitude response has also been described. All photoacoustic spectra were measured at ambient temperature with various chopping frequencies bearing in mind the thermal diffusivity of the material that is β_s (CuInSe₂) = $5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Transmission-photoacoustic spectroscopy has been described elsewhere [11], and the spectral measurement was carried out at the chopping frequency of 20 Hz.

3. Results and discussion

3.1. Composition analysis

The set of samples C₁ grown from the start with a stoichiometric atomic composition has shown an excess of indium and selenium. Similarly, the other sets of samples grown from the melt having varied excess of selenium came out deficient in copper while rich in indium and selenium. To get an idea about the intrinsic chemical defect formation, one has to consider at least the deviations from molecularity (Δm) and valence stoichiometry (Δs) [9], which are:

$$\Delta m = \frac{|Cu|}{|In|} - 1 \quad (1)$$

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

|Cu|, |In| and |Se| represent the elemental atomic concentration percentage in the sample. These are listed in Table 1. The signs of Δm and Δs , given in Table 1, lays the existing conditions for most probable majority state pairs in the sample. If the charge states of Cu, In and Se are considered, the probable defect pairs number is 81 [12].

By considering the case 1, where $\Delta m < 0$ and $\Delta s < 0$, or the case 2, where $\Delta m < 0$ and $\Delta s > 0$, the number of defect states reduces to 19. In addition, knowing the high energy formation of selenium interstitial state Se_i, 22.4 eV, and also the relatively high energy formation of indium interstitial state In_i, 9.1 eV, [12], only two predominant defect pairs remain for the samples C₁ and C₄ (case 2), which are $[V_{In}, In_{Cu+}]$ and $[2V_{In}, 2In_{Cu+}]$, and five predominant defect pairs for the samples C₂ and C₃ (case 1), which are $[V_{Cu}, In_{Cu+}]$, $[V_{Cu}, V_{Se+}]$, $[2V_{In}, In_{Cu+}]$, $[3V_{In}, In_{Cu+}]$ and $[2Cu_{In}, In_{Cu+}]$.

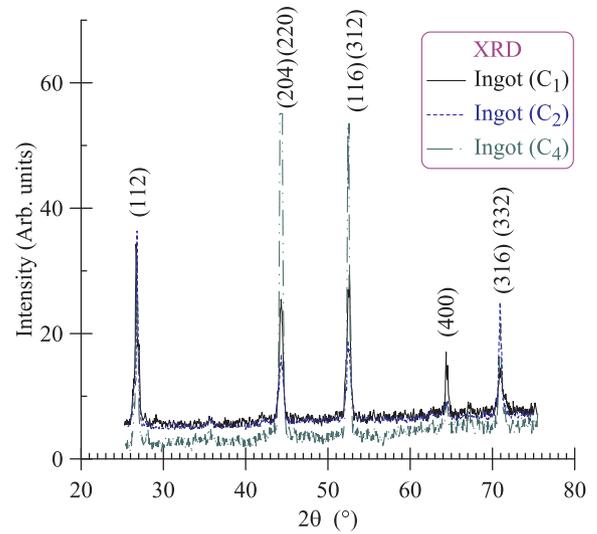


Fig. 1. XRD spectra obtained of CuInSe_{2(1 ± x)} powders taken from ingots grown with varied starting stoichiometries.

3.2. X-ray diffraction

The crystallographic structure and phases of different ingots' powders were analyzed using a Bruker X-ray diffractometer using CuK α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) with the scanning from 24° to 76°. Fig. 1 depicts the XRD spectra of powders taken from the middle part of different ingots in which the starting composition has been varied.

The main peaks of the chalcopyrite structure are present in all patterns. It indicates a preferred orientation of (1 1 2) for the ingot from which C₁ was taken and which has been grown from a starting stoichiometric composition. Similarly, the XRD patterns measured of the powder of the ingot from which the samples C₂ were chosen and which were grown from the start having a deficiency in selenium revealed a preferred orientation of (1 1 2). However, the XRD patterns of the powder representing the samples C₄ cut from ingots grown from the start with a little excess of selenium, the indicated preferred orientation are (2 0 4) and (2 2 0). In this case, the intensity of the peaks is much higher indicating a better crystallinity.

3.3. Transmission and photoacoustic

3.3.1. Thin samples

High quality samples polished finely on both sides of 200 μm thickness were investigated using the transmission technique. The sweep spectral was carried out in the photon energy region 0.8 to 1.1 eV, close to the compound fundamental absorption edge. Fig. 2 illustrates the measured room temperature transmission spectral dependences on the monochromatic light photon energy of the samples CuInSe_{1.787} (C₂), CuInSe₂ (C₁), CuInSe_{2.084} (C₃) and CuInSe_{2.212} (C₄). Three distinct spectral regions are observed showing clearly the compound fundamental edge, nearby $h\nu \sim 1 \text{ eV}$ in accordance with published data. In this particular region, we note that the spectral falling edge of sample C₁ which coincides with that of C₂, and that there is a photon energy shift (40 meV, as shown in the figure) to that of the samples C₃ and C₄. The highest rate of transmission is obtained from samples grown initially having an excess of selenium, and the lowest is obtained from samples grown having a deficiency in selenium. This is independently of the samples' surface polishing state since this was carried out in a similar manner. This is another confirmation to XRD results that the samples grown with little excess of selenium have a better crystallinity. A clear picture on the photon energy shift between the falling parts of the spectra is obtained while considering the extraction of the spectral absorption coefficient dependence from these

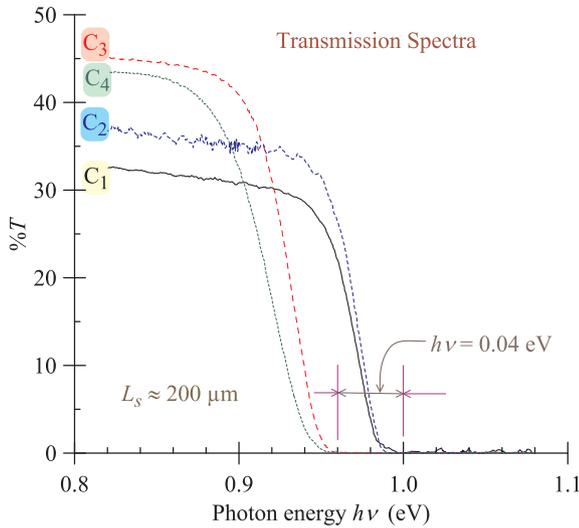


Fig. 2. Measured optical transmission spectra from $\text{CuInSe}_{2(1 \pm x)}$ samples of $200 \mu\text{m}$ thickness.

measured transmission data.

In photoacoustic spectroscopy, only the absorbed light that is converted into heat that is detected by appropriate sensors. The measurement was carried out at the chopping frequency of 312 Hz. This yields a thermal diffusion length $\mu_s = 72 \mu\text{m}$. This is well below the samples' thickness. By choosing this frequency, we avoid the effects that arise from the multiple reflections between different interfaces making up the photoacoustic cell. Furthermore, the heat generated, that is responsible for the obtained photoacoustic signal, will be contained within the samples. Fig. 3 shows the room temperature photoacoustic spectral dependence in the photon energy range 0.7 to 1.2 eV. Here, the photoacoustic spectra contain the three distinct regions. The compound saturation region, $1.04 \leq h\nu \leq 1.2 \text{ eV}$, where the obtained response is a result of the heat generated within a thin surface layer due to the high absorption of the compound in this particular region. The region of the fundamental edge, $0.9 \leq h\nu \leq 1.04 \text{ eV}$, is marked by the abrupt fall in the photoacoustic spectra from their maxima to their lowest values, from which we determine the primary transition nature. Unlike the transmission operational mode, here the shift in the up-rising spectral parts of the plots is observed between electrically n and p conducting types [13]. We note how this region is short as compared to that of the

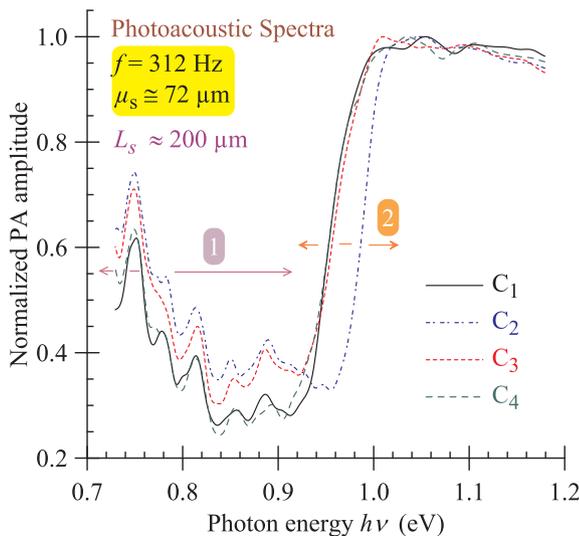


Fig. 3. Measured photoacoustic spectra from the samples with the system chopping frequency set to 312 Hz.

transmission method. Also, of interest is the fact that the variations in the initial composition of the compound have greatly affected the spectral behavior in this region. Finally, the third part, known as the optical transparent region, $0.7 \leq h\nu \leq 0.9 \text{ eV}$, reveals many peaks due to defect states.

In transmission spectroscopy the absorption coefficient dependence is determined using the relation [14]:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha L_s}}{1-R^2 e^{-2\alpha L_s}} \quad (3)$$

where R is the optical reflection coefficient, for most semiconductors $R = 0.25$ [15]. The handling of this equation yields the following relation for the absorption coefficient [11]:

$$\alpha = -\frac{\ln\left(\frac{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2 T^2}}{2R^2 T}\right)}{L_s} \quad (4)$$

In photoacoustic spectroscopy and since $\mu_s \ll L_s$, the dependence of the absorption coefficient on the normalized PA amplitude signal (q) is given by [15,16]:

$$\alpha = \frac{1}{\mu_s} \frac{q^2 + q\sqrt{2-q^2}}{1-q^2} \quad (5)$$

The absorption coefficient spectral distributions calculated from the measured data of the transmission technique using the relation (4) close to the fundamental edge are shown in Fig. 4(a). The photon energy shift observed previously has become rather between the samples C₁ and C₄ and those of C₂ and C₃. The determined values of the gap energy of the samples were obtained from plotting $(ah\nu)^2$ as function of $h\nu$. For instance, Fig. 4(b) shows the case of sample C₄. The obtained results are presented in Table 2. They vary from $E_g = 0.937 \text{ eV}$ for the case of C₂ to $E_g = 0.984 \text{ eV}$ of C₄. They are lower than the reported and acknowledged CuInSe_2 bandgap, that is $E_g = 1.02 \text{ eV}$.

The absorption coefficient calculated from the measured photoacoustic data using the relation (5) close to the compound transition edge is shown in Fig. 5(a). All spectra are showing a band edge in the range $0.96 < h\nu < 1.04 \text{ eV}$. Unlike the transmission data, in this particular spectral region, we note the presence of the feature A, a shoulder, displayed by the samples C₁, C₂ and C₄, which is characteristic of shallow defect levels. The upper spectral part to this shoulder is found to follow an exponential dependence on the photon energy. Recently, we have presented a way on how to extract from these data the central photon energy position of the shoulder [17,18]. The results are shown in Fig. 5(b). Two peaks are observed. The first one is only detected at $h\nu = 1.023 \text{ eV}$ in C₂, n-conducting type, and is characteristic of a shallow donor. The second one is detected in p-type conducting samples at $h\nu = 1.012 \text{ eV}$ revealing the presence of a shallow defect acceptor. Both peaks are very close to the principal bands bearing in mind the reported gap energy of this alloy.

Analysis of the plot $(ah\nu)^2$ against $(h\nu)$ of the samples, as shown for the case of C₄ in Fig. 6(a), revealed the direct nature of the fundamental transition with values of E_g as presented in Table 2. The gap energy values as determined from photoacoustic measurement are close to the reported value in the literature in particular for the case of a single crystal material [15].

As for the central photon energy of the peaks of Fig. 5(b), these are observed at photon energies higher than the gap energy of the particular sample, and as a result the concerned defect levels could be due to higher inter-bands transitions [14,18].

Of particular importance, and among the peaks that are observed in the tail of photoacoustic spectra due to transitions between defect states and the conduction/valence bands, is the level E₁, see Fig. 6(b). This has been observed to be very affected by the content of selenium. Its activation energy is around 260 meV. This defect level has been the subject of intense research works and has been attributed to both donor

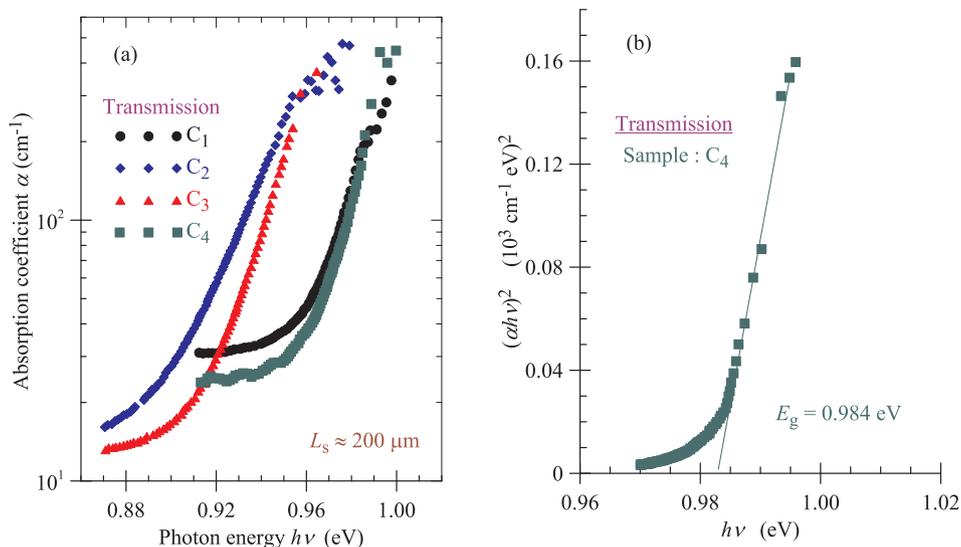


Fig. 4. (a) Calculated absorption coefficient spectral distributions close to the band edge from measured transmission. (b) Gap energy determination from measured transmission data of the sample C₄.

Table 2
Determined E_g from transmission and photoacoustic absorption data.

Sample	Bandgap E_g (eV)	
	Transmission	Photoacoustic
C ₁	0.978	0.99
C ₂	0.937	1.012
C ₃	0.947	0.997
C ₄	0.984	0.998

and acceptor states [19].

3.3.2. Thick samples

Fig. 7 shows for comparison the measured transmission spectral dependence plots of the samples C₂, C₃ and C₄ before and after the process of thinning down to 200 μm in the photon energy range 0.4 to 1.1 eV. As expected, the intensity of the transmitted light is affected by the thickness of the samples. The shape in spectral behavior has also been affected. Furthermore, the sample thickness induces a shift in the

falling edge end of the spectra.

The photoacoustic spectral behavior of the samples was unaffected by the changes in the thickness of the samples.

3.4. Transmission-photoacoustic spectroscopy

A derived technique from photoacoustic spectroscopy, which is increasingly attracting spectroscopists, is that of photoacoustic-transmission. It is simple to use but requires a certain sample thickness. The chopping frequency, and hence the thermal diffusion length μ_s , is important for reliable and precise measurements. Its detection sensitivity is as good as that of photoacoustic. Its operating principle has been described in details previously [11]. Fig. 8 illustrates comparative plots of the spectral distribution measured in the photon energy range 0.7 to 1.2 eV of the sample C₁ ($L_s = 200 \mu\text{m}$) using photoacoustic and transmission-photoacoustic spectroscopies with the system chopping frequency set to 20 Hz.

From a first look, the photoacoustic spectrum looks just the reverse of that of the transmission-photoacoustic method. Both methods present three distinct regions. First is the transparent region in

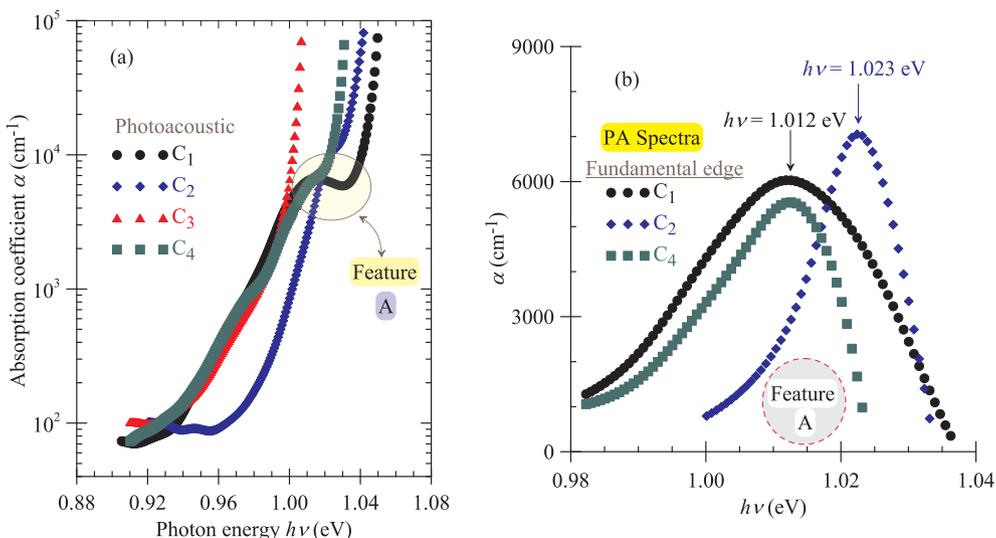


Fig. 5. (a) Calculated absorption coefficient spectral distributions close to the band edge from measured photoacoustic data. (b) Extraction of the spectral dependence of feature A.

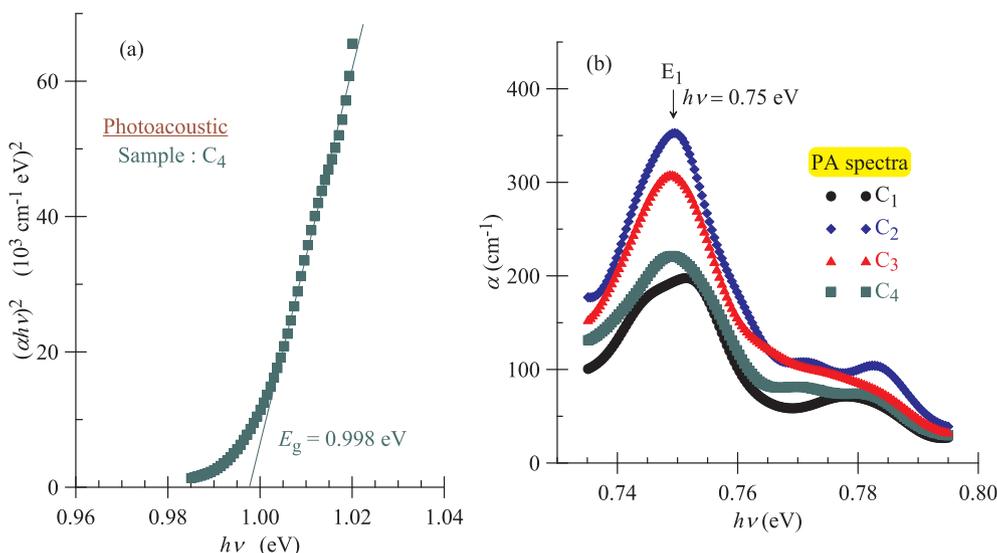


Fig. 6. (a) Gap energy determination of the sample C₄. (b) Absorption spectral behavior in the transparency region.

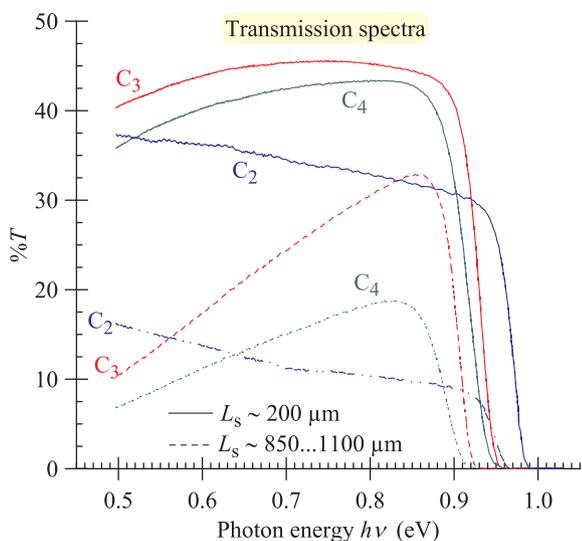


Fig. 7. Comparative plots showing the effect of the sample thickness on the optical transmission spectra of the samples.

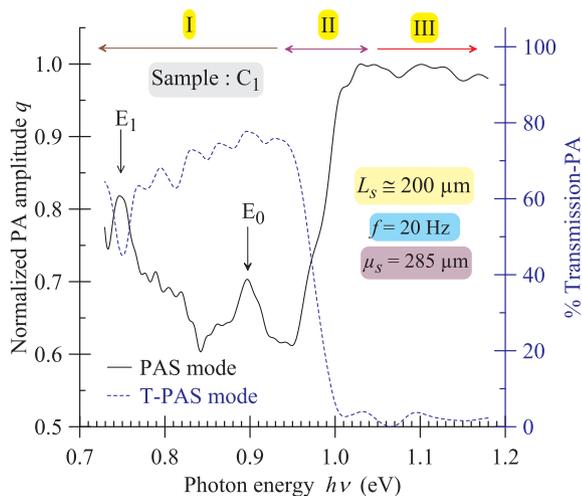


Fig. 8. Comparative plots showing measured transmission-photoacoustic and photoacoustic spectral dependences from C₁ with the system chopping frequency set to 20 Hz.

photoacoustic, region I, where the response emerges from the entire bulk in which the multiple light and heat reflections ought to be considered. It corresponds to the transmission part in the transmission-photoacoustic technique, where we recorded a transmission rate of 80% around the photon energy $h\nu = 0.9$ eV. It is a better sensitivity than that detected using the conventional transmission operational mode ($< 46\%$ at $h\nu \sim 0.7\text{--}0.8$ eV, Fig. 7: sample C₃). Furthermore, both techniques indicate the presence of peaks varying in form and intensity due to defects levels. Second is the region of the fundamental edge, region II, and is located near the reported compound bandgap ($E_g = 1.02$ eV). Both techniques reveal the abrupt change in the detected signals. Third is the photoacoustic saturation region, region III, where the response emerges from a thin layer close to the sample surface. This corresponds to the compound opaque part of its spectrum in transmission-PA where only little of the incident light is transmitted through the sample and reaches the detector. More details are obtained while considering the extraction of the absorption coefficient from the measured data of both operation modes.

For the photoacoustic data case and given that the system chopping frequency we have used $f = 20$ Hz, and given that the sample thickness $L_s = 200$ μm which is less than the thermal diffusion length $\mu_s = 285$ μm , that is $L_s < \mu_s$, the light reflections at the sample interfaces had to be considered. Hence, to calculate the absorption coefficient from the measured photoacoustic data we used the relation that has been derived by Neumann [15]. As for the transmission-photoacoustic method, we used the relation (4).

Using the corresponding relations for photoacoustic and transmission-photoacoustic techniques, Fig. 9(a and b) illustrates plots of the absorption coefficient spectra in the vicinity of the fundamental transition region calculated using measured photoacoustic and transmission-photoacoustic data, respectively. Two particular spectral features having the shape of a shoulder are observed (A and B in PA and A in T-PA). These are characteristic of shallow defect level for being close to the fundamental edge. The upper spectral part to these shoulders follows an exponential dependence on the photon energy. A peak, labelled E_0 , is observed while using the photoacoustic mode at $h\nu = 0.9$ eV. Its activation energy is $E_0 = E_g - 0.9$ eV = 90 meV. It is a well-known defect level that has been detected in CuInSe₂ by many characterizing techniques [6]. On the other hand, two peaks (A_{1-1} and A_{1-2}) are observed in the vicinity of the latter peak but only detected by the transmission-photoacoustic operational mode, yet their intensities are too weak.

To determine the activation energy of these defect states, we

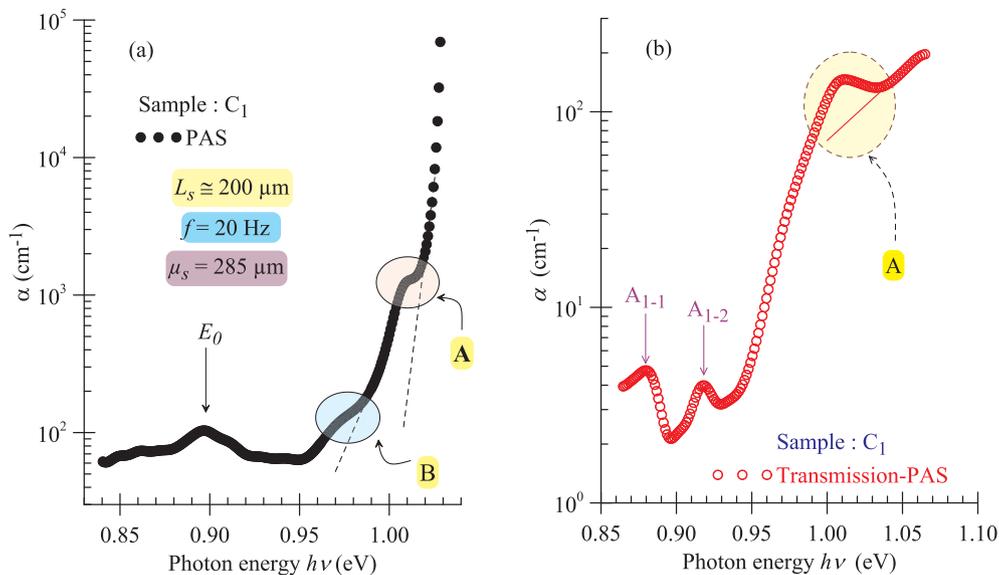


Fig. 9. (a and b): Absorption coefficient spectral distributions from photoacoustic and transmission-photoacoustic measured data.

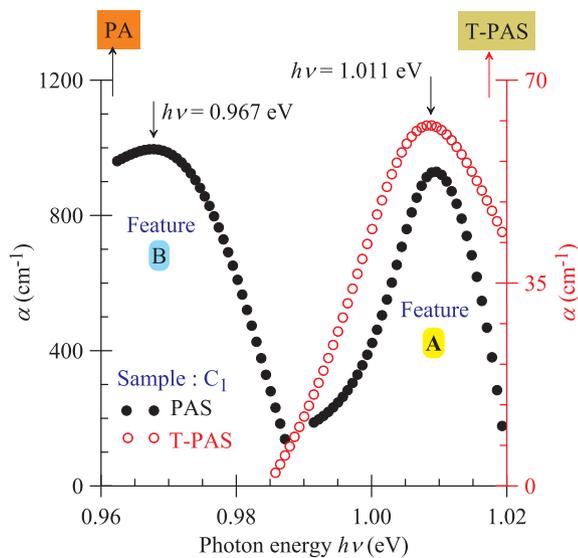


Fig. 10. Spectral resolution of the features A and B.

subtract the data of the slope (a straight-line fit) from that of the spectrum in the corresponding region. Fig. 10 shows the resulting spectral dependence for the features (A and B). The observed feature (A) detected using the photoacoustic technique once resolved shows the presence of a defect state with its peak central photon energy at $h\nu = 1.011$ eV which coincides exactly with that observed in the transmission-photoacoustic operation mode. It is the same level as the one observed at the chopping frequency of 312 Hz, Fig. 5(b) ($h\nu = 1.012$ eV). The feature (B) has only been observed in the photoacoustic spectrum and has its peak central photon energy at $h\nu = 0.967$ eV. Such a level has not been detected at the chopping frequency of 312 Hz. It is a bulk defect and has an activation energy of $A_0 = E_g - 0.967$ eV = 23 meV. It is a shallow acceptor in the light of published data [6].

4. Conclusion

Several ingots with varying stoichiometric compositions of the chalcopyrite compound CuInSe_2 have been grown using the vertical Bridgman technique. XRD analysis of the powders taken from the best

part of the ingots has been carried out. This confirmed the good quality crystallographic structure with varying preferred plane orientations. Little changes have been noticed in the atomic composition of the samples' constituents as revealed by the measurements performed using EDX. Three optical techniques have been used in the study of the optical properties close to the compound principal transition edge. These were the transmission, the photoacoustic and the transmission-photoacoustic techniques. As expected, the transmission method was dependent on the sample thickness. Changes in the initial stoichiometric composition affected the compound band edge. The maximum transmission rate obtained of the samples having a thickness of approximately 200 μm was 46%. Meanwhile, photoacoustic spectroscopy proved to be more sensitive than the transmission technique in intrinsic impurities defect detection. Furthermore, the transmission-photoacoustic technique, while requiring a certain thickness of the sample to be analyzed, is shown to be as sensitive as the photoacoustic technique in defect detection.

Funding

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

Declaration of Competing Interest

Author declares that there is no conflict of interest.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2019.05.007>.

References

- [1] M.A. Green, Y. Hishikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A.W.Y. Ho-Baillie, Solar cell efficiency tables (version 52), *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 26 (2018) 427–436.
- [2] S. Siebentritt, What limits the efficiency of chalcopyrite solar cells? *Sol. Ener. Mat. Sol. Cells* 95 (2011) 1471–1476.
- [3] T. Eisenbarth, T. Unold, R. Caballero, C.A. Kaufmann, D. Abou-Ras, H.-W. Schock, Origin of defects in $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ solar cells with varied Ga content, *Thin Sol. Films* 517 (2009) 2244–2247.
- [4] M. Igalson, P. Zabierowski, D. Przado, A. Urbaniak, M. Edoff, W.N. Shafarman, Understanding defect-related issues limiting efficiency of CIGS solar cells, *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 1290–1295.

- [5] A. Zunger, New insights on chalcopyrites from solid-state theory, *Thin Sol. Films* 515 (2007) 6160–6162.
- [6] S.B. Zhang, S. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida, Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 9642–9656.
- [7] S. Siebentritt, M. Igalson, C. Persson, S. Lany, The electronic structure of chalcopyrites—bands, point defects and grain boundaries, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 18 (2010) 390–410.
- [8] R.D. Tomlinson, Fabrication of CuInSe₂ single crystals using melt-growth technique, *Sol. Cells* 16 (1986) 17–26.
- [9] A. Groenink, P.H. Janse, A generalized approach to the defect chemistry of ternary compounds, *Z. Phys. Chem.* 110 (1978) 17–28.
- [10] F.Z. Satour, A. Zegadi, Xe irradiation-induced defects in CuInSe₂ by phase resolved photoacoustic spectroscopy, *Mater. Sci. Eng. B* 177 (2012) 436–440.
- [11] H. Benamrani, F.Z. Satour, A. Zegadi, A. Zouaoui, Photoacoustic spectroscopy analysis of silicon crystals, *J. Lumin.* 132 (2012) 305–312.
- [12] C. Rincon, S.M. Wasim, Ternary and Multinary compounds, in: S.K. Deb, A. Zunger (Eds.), *Mater. Res. Soc.*, Pittsburgh, 1987, pp. 443–453.
- [13] A. Zegadi, M.A. Slifkin, M. Djamin, R.D. Tomlinson, H. Neumann, Photoacoustic spectroscopy of defect states in CuInSe₂ single crystals, *Sol. Stat. Commun.* 83 (1992) 587–591.
- [14] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York, 1971.
- [15] H. Neumann, On measuring impurity absorption spectra of semiconductors by photoacoustic spectroscopy, *Cryst. Res. Technol.* 28 (1993) 73–82.
- [16] J. Fesquet, B. Girault, M.D.M. Razafindraniatsimaniry, Determination of absorption coefficients of thick semiconductor samples using photoacoustic spectroscopy, *Appl. Opt.* 23 (1984) 2784–2787.
- [17] F.Z. Satour, A. Zegadi, Optical properties of xenon implanted CuInSe₂ by photoacoustic spectroscopy, *J. Lumin.* 132 (2012) 1688–1694.
- [18] F.Z. Satour, A. Zegadi, Detailed absorption analysis from photoacoustic measurements of post-annealed CuInSe₂ in various environments, *Infrared Phys. Technol.* 96 (2019) 238–243.
- [19] V. Nadazdy, M.V. Yakushev, E.H. Djebbar, A.E. Hill, R.D. Tomlinson, Switching of deep levels in CuInSe₂ due to electric field-induced Cu ion migration, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 4322–4326.

Résumé

L'objectif principal dans ce travail consiste à étudier et réaliser un spectromètre photothermique automatisé. La première technique de mesure pouvant être faite avec ce montage est la spectroscopie de photoacoustique. La deuxième est celle de la spectroscopie de photodéflexion. Le balayage de la longueur d'onde ainsi que l'acquisition et l'enregistrement des données se fait de façon automatique par un programme écrit en LabVIEW.

Le passage d'une technique d'analyse à l'autre se fait par modification de quelques dispositifs seulement. Ainsi on peut faire l'analyse par spectroscopie de photodéflexion par simple ajout d'une source laser et du capteur de position photosensible qui va avec. Pour faire de l'imagerie photothermique, il suffit d'ajouter un positionneur X-Y de balayage et une optique de focalisation adéquate.

Le montage conçu et réalisé dans le cadre de cette thèse constituera un outil essentiel d'analyse et de caractérisation des matériaux absorbants ternaires et quaternaires élaborés au sein de notre laboratoire.

Mots clés : Instrumentation ; Photothermique ; Photoacoustique ; Photodéflexion ; CuInSe₂.



Title: Study and implementation of a photothermal imaging robotic cell and its application in the characterization of some ternary semiconductors.

Abstract

The main objective in this work is to study and implement an automated photothermal spectrometer. The first measurement technique that can be done with this apparatus is the photoacoustic spectroscopy. The second is that of the photodeflection. Wavelength scanning and data acquisition and logging are done automatically by a program written in LabVIEW.

The transition from one analysis technique to another is done by modifying only a few devices. Thus, one can make the analysis by photothermal beam deflection spectroscopy simply by adding a laser source and the position sensor detector that goes with it. To make photothermal imaging analysis, it is sufficient to add a motorized X-Y stage and a suitable focusing optics.

The assembly conceived and implemented within the framework of this thesis will constitute an essential tool of analysis and characterization of the ternary and quaternary absorbing materials grown within our laboratory.

Keywords: Instrumentation; Photothermal; Photoacoustic; Photodeflection; CuInSe₂.



العنوان: دراسة وتجميع خلية روبوتية للتصوير الضوئي الحراري وتطبيقها في تخصيص بعض نصف النواقل الثلاثية.

ملخص

الهدف الرئيسي في هذا العمل هو دراسة وتجميع مطياف ضوئي حراري أوتوماتيكي. تقنية القياس الأولى التي يمكن القيام بها مع هذا الجهاز هي تقنية الضوء صوتية. الثانية هي مطياف الانحراف الحزمة الصوتية. يتم إجراء مسح الطول الموجي والحصول على البيانات وتسجيلها تلقائيًا بواسطة برنامج مكتوب بـ LabVIEW. يتم الانتقال من تقنية تحليل إلى أخرى عن طريق تعديل عدد قليل من الأجهزة. وبالتالي، يمكن للباحث إجراء التحليل بواسطة مطياف الانحراف الحزمة الصوتية ببساطة عن طريق إضافة مصدر ليزر وكاشف مستشعر الموضع الذي يتوافق معه. لإجراء تقنية التصوير الحراري، يكفي إضافة محرك ألي X-Y وبصريات التركيز المناسبة. سيشكل التجميع الذي تم تصميمه وتنفيذه في إطار هذه الأطروحة أداة أساسية لتحليل وتخصيص المواد النصف ناقلة الثلاثية والرابعة التي تم نموها داخل مختبرنا.

الكلمات المفتاحية : الأجهزة؛ الضوئية الحرارية؛ الضوئية الصوتية؛ الانحراف الضوئي؛ CuInSe₂.