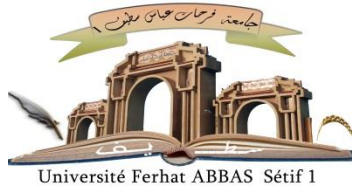


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

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 de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Génie des Polymères

Par

BENHENNI Azidine

THÈME

**Etude sur les défauts chimiques profonds dans le
composé CuInSe_2 .**

Soutenue le 23/10/2019 devant le Jury :

BENANIBA Mohamed Tahar	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
ZEGADI Ameer	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
ZOUAOUI Ahmed	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Co-directeur de thèse
BOUDINE Boubekur	Professeur	Univ. Frères Mentouri Constantine 1	Examineur
SEBAIS Miloud	Professeur	Univ. Frères Mentouri Constantine 1	Examineur
HELLATI Abdelhak	MCA	Univ. Mohamed El Bachir El Ibrahim de BBA	Examineur



Résumé

Les cellules solaires à base du composé Cu(In,Ga)Se_2 ne cessent d'attirer l'attention en recherche et en industrie. L'efficacité de rendement de conversion solaire atteinte est supérieure à 22%. Ceci a été réalisé en introduisant des impuretés extrinsèques dans la couche absorbante. Plusieurs impuretés ont été trouvées bénéfiques pour le fonctionnement de cellules solaires à base de CuInSe_2 , dénoté CIS, et de ses alliages Cu(In,Ga)Se_2 , CIGS. La compréhension de la formation de défauts dans ces composés est un enjeu majeur pour le développement de dispositifs efficaces et reproductibles.

Dans ce travail, des échantillons monocristaux de CuInSe_2 , crûs par la technique de Bridgman à déplacement vertical, de haute qualité sont caractérisés par trois techniques de mesure : la spectroscopie transitoire à niveaux profonds (DLTS), la spectroscopie transitoire à porteurs minoritaires (MCTS) et la spectroscopie de photoacoustique (SPA).

Des lingots cristallins de CuInSe_2 ont été crus. La structure chalcopyrite de leur poudre a été vérifiée aux rayons X. Les propriétés optiques d'absorption des échantillons utilisés ont été analysées dans la gamme des photons d'énergie allant de 0.6 à 1.3 eV à partir de mesures effectuées à température ambiante en utilisant la technique de spectroscopie de photoacoustique. Ensuite, des contacts Schottky en aluminium ont été déposés sur le matériau de type p dans un système d'évaporation pour les analyses DLTS et MCTS.

L'analyse de la dépendance spectrale du coefficient d'absorption extraite à partir de mesures photoacoustiques a montré que le gap des échantillons est $E_g = 1.017$ eV, ce qui concorde parfaitement avec les données publiées. Il a été révélé la présence de deux états de défaut majeurs peu profonds, très proches de la bande de valence à $h\nu = 1.01$ eV (L_1) et $h\nu = 1.02$ eV (L_2), mais également quatre niveaux de défaut profond ayant les énergies d'activation 270, 322, 333 et 344 meV correspondant respectivement aux niveaux E_4 , E_3 , E_2 et E_1 . Les mesures DLTS ont révélé la présence de trois pièges à porteurs majoritaires dans les échantillons (de conductivité électrique p) d'énergies d'activation de 195, 378 et 526 meV. Les deux premiers niveaux se comparent bien aux niveaux détectés par la technique de photoacoustique. La technique MCTS a révélé la présence d'un piège de porteurs minoritaires à 271 meV, ce qui concorde bien avec celui observé lors des mesures photoacoustiques.

Mots clés : CuInSe_2 ; Propriétés optiques; Défauts; DLTS; MCTS; Spectroscopie de photoacoustique.

Thesis Title:

Deep chemical defects study in the compound CuInSe₂.

Abstract

Photovoltaic solar cells based on the compound Cu(In,Ga)Se₂ are attracting increasing attention in research and industry, with a solar conversion efficiency greater than 22%. This was done by introducing extrinsic impurities into the absorbing layer. Several impurities have been found beneficial for the operation of CuInSe₂-based solar cells, CIS, and its Cu(In,Ga)Se₂ alloys, CIGS. The understanding of the formation of chemical defects in these compounds is a major challenge for the development of efficient and reproducible devices.

In this work, high quality CuInSe₂ single crystals, grown by the vertical Bridgman technique are characterized by three measurement techniques: Deep Levels Transient Spectroscopy (DLTS), Minority Carrier Transient Spectroscopy (MCTS) and photoacoustic spectroscopy (PAS).

Crystalline ingots of CuInSe₂ were grown. The chalcopyrite structure of their powder was verified by X-ray. The optical absorption properties of the samples used were analyzed in the photon energy range from 0.6 to 1.3 eV from measurements made at room temperature using the photoacoustic spectroscopy technique. Then, Schottky aluminum contacts were deposited on the p-type materials in an evaporation system for the DLTS and MCTS analysis.

Analysis of the extracted absorption coefficient spectral dependence from photoacoustic measurements showed that the bandgap energy of the samples is $E_g = 1.017$ eV, which is in close agreement with published data, and revealed the presence of not only two major shallow defect states, which are very near the valence band at $h\nu = 1.01$ eV (L_1) and $h\nu = 1.02$ eV (L_2), but also four deep defect levels having the activation energies of 270, 322, 333 and 344 meV corresponding, respectively, to the levels E_4 , E_3 , E_2 and E_1 . DLTS measurements revealed the presence of three majority carrier traps in the samples with the activation energies 195, 378 and 526 meV. The first two levels compare well with photoacoustic detected levels. In the meantime, MCTS revealed the presence of one minority carrier trap was detected at 271 meV, which is good agreement to the one observed in photoacoustic measurements.

Keywords: CuInSe₂; Optical properties; Defects; DLTS; MCTS; Photoacoustic spectroscopy.

عنوان الرسالة:

دراسة في العيوب الكيميائية العميقة في المركب CuInSe_2 .

ملخص

تجذب الخلايا الشمسية الكهروضوئية المعتمدة على مركب Cu(In,Ga)Se_2 اهتمامًا متزايدًا من الباحثين، مع كفاءة تحويل أكبر من 22%. تم ذلك عن طريق إدخال الشوائب الخارجية في طبقة الامتصاص. تم العثور على العديد من الشوائب المفيدة لتشغيل الخلايا الشمسية المستندة إلى CuInSe_2 (CIS) و سبائك Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS). يمثل فهم تكوين العيوب الكيميائية في هذه المركبات تحديًا كبيرًا لتطوير أجهزة فعالة وقابلة للتكرار.

في هذا العمل، عينات بلورية CuInSe_2 عالية الجودة، التي تم تطويرها بتقنية Bridgman العمودية، قمنا بتخصيصها باستعمال ثلاث تقنيات للقياس: التحليل الطيفي للمستويات العميقة (DLTS)، التحليل الطيفي العابر للأقلية (MCTS) والطيف الضوئي الصوتي (PAS).

تم تنمية سبائك البلورية من CuInSe_2 . تم التحقق من بنية chalcopyrite لمسحوقهم بواسطة الأشعة X. تم تحليل خصائص الامتصاص البصري للعينات المستخدمة في نطاق طاقة الفوتون من 0.6 إلى 1.3 eV من القياسات التي أجريت في درجة حرارة الغرفة باستخدام تقنية التحليل الطيفي الضوئي الصوتي. بعد ذلك، تم إعداد جهات اتصال ألنيوم Schottky على المواد من النوع p في نظام التبخر لإجراء تحاليل DLTS و MCTS.

أظهر تحليل الاعتماد الطيفي لمعامل الامتصاص المستخرج من القياسات الضوئية الصوتية أن طاقة القاب للعينات هي $E_g = 1.017 \text{ eV}$ ، التي تتفق بشكل وثيق مع البيانات المنشورة، وكشفت عن وجود ليس فقط حالتان رئيسيتان للعيوب السطحية، وهما قريبتان جدًا من نطاق القاب عند $h\nu = 1.01 \text{ eV}$ (L_1) و $h\nu = 1.02 \text{ eV}$ (L_2)، ولكن أيضًا أربعة مستويات للعيوب العميقة لها طاقات التنشيط البالغة 270 و 322 و 333 و 344 meV المقابلة، على التوالي، إلى المستويات E_1 و E_2 و E_3 و E_4 . كشفت قياسات DLTS عن وجود ثلاثة مصائد حاملة للأغلبية في العينات مع طاقات التنشيط 195 و 378 و 526 meV. أول مستويين مقارنة بشكل جيد مع مستويات الكشف الضوئية الصوتية. في غضون ذلك، كشفت MCTS عن وجود مصيدة حاملة أقلية واحدة تم اكتشافها عند 271 meV، وهو اتفاق جيد على تلك الملاحظة في القياسات الضوئية الصوتية.

كلمات مفتاحية: CuInSe_2 ؛ الخواص البصرية؛ عيوب؛ DLTS؛ MCTS؛ التحليل الطيفي الضوئي الصوتي.

À la mémoire de mon père

À ma mère, mes frères et sœurs

À ma femme et mes enfants : Bouhtaina, Salah, Sara, Sami, Ayoub, Aya

Je remercie ALLAH de m'avoir donné le courage et la volonté pour mener à bien 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 tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur le professeur Ameur ZEGADI pour la confiance et le soutien qu'il m'a accordé tout le long de ce travail pour m'avoir fait bénéficier de son savoir et d'avoir dirigé ce travail dans un esprit de confiance et d'amitié

J'adresse aussi mes vifs remerciements à mon co-directeur de thèse le professeur Ahmed ZOUAOUI pour l'aide qui m'a apporté durant la réalisation de ce travail.

Je suis très touché que Monsieur, Mohamed Tahar BENANIBA professeur à l'Université Ferhat Abbas - Sétif 1 a accepté de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à Messieurs Boubekour BOUDINE, Miloud SEBAIS Professeurs à l'Université des Frères Mentouri Constantine 1 et Abdelhak HELLATI Maitre de Conférences A à l'Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi Bordj Bou-Argeridj, d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse en qualité d'examineurs.

Je remercie tous mes collègues et amis qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail. J'ai également une pensée chaleureuse à l'adresse de l'ensemble de mes enseignants, pour m'avoir, tout le long de ma scolarité, donné l'envie d'apprendre et d'acquérir de nouvelles connaissances.

Je ne dois pas oublier de remercier le staff technique de l'Université de **Salford (Grande Bretagne)** et en particulier le professeur R.D. Tomlinson pour leur assistance technique et d'équipements.

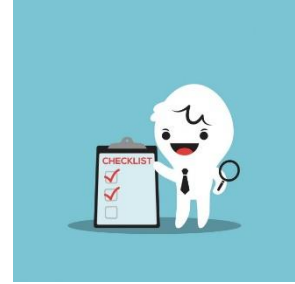
Mes remerciements vont aussi à tous les membres du laboratoire LCCNS.

Figure	Titre	Page
Figure 1	La distribution spectrale de la radiation solaire.	3
Figure 1.1	Maille unitaire de CuInSe_2 .	9
Figure 1.2	Diagramme de phase pseudo-binaire de $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ [4].	10
Figure 1.3	Image d'un lingot de CuInSe_2 préparé par la technique de Bridgman.	10
Figure 2.1	Schéma bloc du spectromètre de photoacoustique.	24
Figure 2.2	Diagramme de la cellule photoacoustique.	24
Figure 2.3	Distribution spatiale de la dépendance temporelle de la température dans la colonne du gaz adjacente à la surface de l'échantillon, avec $f_0=112$ Hz, $L_s = 1 \mu\text{m}$.	27
Figure 2.4	Cellules photoacoustiques utilisées dans les mesures SPA.	29
Figure 2.5	Le spectromètre de photoacoustique.	30
Figure 3.1	Structure électronique d'une jonction métal – semiconducteur de type n. Y_T correspond au point d'intersection du niveau profond E_T avec le niveau de Fermi E_F .	34
Figure 3.2	Définition des termes piège à porteur minoritaire et piège à porteur majoritaire (colonne verticale), piège électron et piège trou (ligne horizontale). e_n et e_p sont indiqués par la largeur de la flèche.	35
Figure 3.3	Diagramme d'énergie d'une jonction métal – semiconducteur de type n. (a) Durant la polarisation inverse V_R , (b) Pendant l'impulsion de polarisation et $V_R=0$ V et (c) Après l'application de l'impulsion de polarisation et la jonction est sous la tension initiale V_R .	37
Figure 3.4	Evolution de la transition de capacité durant la polarisation.	38
Figure 3.5	Principe de mesure de la DLTS avec une fenêtre.	38
Figure 3.6	Développement de la transition capacitance à différentes températures et production du pic à travers la fenêtre d'observation.	39
Figure 3.7	Schéma bloc et image de l'instrumentation de la DLTS.	41
Figure 3.8	Diagramme d'énergies d'une jonction p-n. La situation durant l'application de l'impulsion de tension dans MCTS. Les états des pièges minoritaires supérieurs à E_F sont remplis de porteurs de charges minoritaires.	42
Figure 3.9	Evolution de la transition de capacité due aux porteurs minoritaires durant la polarisation.	42
Figure 3.10	Diode Schottky durant l'application de l'impulsion optique et la transition correspondante. (a) Application d'une tension négative ; (b) Capture des trous ; (c) Emission des trous capturés et (d) Transition de capacité.	43

Figure 4.1	(a) Courbes de DLTS obtenues à partir de Al/p-CuInSe ₂ pour deux différents taux de fenêtres ; (b) Plots d'Arrhenius correspondants.	51
Figure 4.2	(a) Courbes MCTS obtenues à partir de la jonction Al/p-CuInSe ₂ pour deux taux de fenêtres ; (b) Plot d'Arrhenius correspondant.	53
Figure 4.3	Dépendance spectrale de la réponse photoacoustique d'amplitude mesurée à partir d'échantillons de CuInSe ₂ .	54
Figure 4.4	(a) Dépendance spectrale du coefficient d'absorption dérivé de la réponse photoacoustique mesurée à partir des échantillons proche du bord fondamental ; (b) Résolution du motif A.	56
Figure 4.5	Détermination du gap de l'échantillon CIS ₁ à partir des mesures SPA.	56
Figure 4.6	Dépendance spectrale du coefficient d'absorption dérivé de la réponse photoacoustique mesurée d'échantillons de p-CuInSe ₂ dans leur région de transparence.	57

Tableaux	Titre	Page
Tableau 1	Efficacité maximale rapportée des cellules solaires à base de matériaux de premier plan [5].	4
Tableau 1.1	Paires de défauts possibles dans le composé CIS en fonction de Δm et Δs , (+,-) signifie ($\Delta m > 0$, $\Delta s < 0$).	14
Tableau 1.2	Défauts intrinsèques dominants dans le composé CIS en fonction de Δm et Δs .	14
Tableau 1.3	L'activité électrique des défauts intrinsèques dominants dans le composé CIS.	15
Tableau 1.4	Les énergies de formation des défauts dominants dans CuInSe_2 .	16
Tableau 1.5	Energie d'activation des défauts dominants dans le composé CuInSe_2 .	17
Tableau 4.1	Epaisseur et composition atomique des échantillons.	49
Tableau 4.2	Niveaux observés dans la jonction Al/p- CuInSe_2 .	52
Tableau 4.3	Niveaux rapportés dans la littérature se situant dans la plage de nos résultats.	53
Tableau 4.4	Energies d'activation des niveaux profonds détectés par la photoacoustique.	58

- SPA : Spectroscopie de Photoacoustique.
(PAS : Photoacoustic Spectroscopy)
- PA : Photoacoustique
- DLTS : La spectroscopie transitoire des niveaux profonds
(Deep Levels Transient Spectroscopy)
- MCTS : La spectroscopie transitoire des porteurs minoritaires
(Minority Carriers Transient Spectroscopy)
- CIS : CuInSe_2
- CIGS : $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, Cu(In,Ga)Se_2



Capacité

C_s : Capacité [pF].

Coefficient

α : Coefficient d'absorption [cm^{-1}].
 α_a : Coefficient d'absorption pour une transition avec absorption d'un phonon [cm^{-1}].
 α_e : Coefficient d'absorption pour une transition avec émission d'un phonon [cm^{-1}].
 k' : Coefficient d'extinction.
 α^a : Coefficient d'expansion thermique.
 α^c : Coefficient d'expansion thermique.
 α_i : Coefficient de diffusion thermique [cm].
 D : Coefficient de diffusion des porteurs [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$].

Concentration

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

Constantes

h : Constante de Planck [$4.14 \times 10^{-15} \text{ eVs}^{-1}$].
 k_B : Constante de Boltzmann [$8.6 \times 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$].
 ε : Permittivité du semiconducteur (constante diélectrique).
 N_p : Nombre de phonons.
 Z : Proportion de la vitesse de recombinaison volumique à celle surfacique.
 η : Efficacité de conversion de la lumière en chaleur.
 γ : Rapport des chaleurs spécifiques.

Densité

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

Déviaton

Δm : Déviation à la moléularité.
 Δs : Déviation à la stoichiométrie de valence.

Energie

$h\nu$: Energie du photon [eV].
 E_g : Energie de la bande interdite [eV].
 E_c : Energie de la bande de conduction [eV].
 E_v : Energie de la bande de valence [eV].
 E_i : Energie associé à état initial [eV].
 E_f : Energie associé à état initial [eV].
 E_T : Energie d'activation [eV].
 E_d : Energie d'activation du pic [eV].

E_{0d}	: Energie de formation du défaut [eV].
E_0	: Energie du photon [eV].
E_p	: Energie du phonon [eV].
$h\nu_e$	: Energie d'émission d'un phonon [eV].
$h\nu_a$	: Energie d'absorption d'un phonon [eV].
E_T	: Niveau profond [eV].
E_F	: Niveau de Fermi [eV].
N_D	: Niveau de donneur [eV].
E_i	: Position énergétique [eV].
N_i	: Position énergétique [eV].
E_{di}	: Energie d'activation [eV].

Fréquence

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

Intensité

I	: Intensité du courant [A].
I_0	: Flux de la lumière incidente [W/cm ²].

Indice

n_c	: Indice de réfraction complexe.
s	: Indice de l'échantillon.
g	: Indice du gaz.
w	: Indice de la fenêtre optique.
b	: Indice du matériau de fond.

Paramètre

a	: Paramètre du réseau [Å].
c	: Paramètre du réseau [Å].
a	: Constante de la maille [Å].
E'_0	: Paramètre qui caractérise l'extension de la densité des états.
D_c	: Diamètre de la cellule [cm].
L	: Longueur de la cellule [cm].
L_s	: Epaisseur de l'échantillon [mm].
L_b	: Epaisseur du matériau de fond [mm].
L_g	: Longueur de la colonne du gaz [mm].
L_w	: Longueur de la fenêtre optique [mm].
λ	: Longueur d'onde [cm].
W_d	: Région de déplétion de la jonction.

Phase

ψ	: Phase [rd].
--------	---------------

Pression

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

Propriétés thermiques

κ_i	: Conductivité thermique en [cal / cm s°C].
β_i	: Diffusivité thermique [cm ² / sec].
μ_g	: Longueur de diffusion thermique [μm].

Propriétés électroniques

μ	: Mobilité des porteurs [$\text{cm}^2\text{Vs}^{-1}$].
m_e^*	: Masse effective des électrons [g].
m_t^*	: Masse effective des trous [g].
q_e	: Charge d'un électron [Coulomb].
e_n	: Piège électron.
e_p	: Piège trou.
$e_{\min}$	: Piège à porteur minoritaire.
e_{maj}	: Piège à porteur majoritaire.

Surface

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

Taux

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

Temps

τ	: Temps de recombinaison des porteurs photons excités [s].
$\tau_{\max}$	: Temps [s].

Température

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

Tension

V_D	: Potentiel de diffusion [V].
V_R	: Tension inverse [V].

Vitesse

V_{thn}	: Vitesse thermique d'un électron [cms^{-1}].
V_{thp}	: Vitesse thermique d'un trou [cms^{-1}].

Sommaire

	<i>Page</i>
<i>Résumé</i>	i
<i>Abstract</i>	ii
ملخص	iii
Dédicaces	iv
Remerciements	v
Liste des Figures	vi
Liste des Tableaux	viii
Liste des acronymes	ix
Liste des symboles	x
<i>Introduction Générale</i>	2
<i>Chapitre 1</i>	<i>Propriétés Physiques de CuInSe₂</i> 8
1.1	Introduction 8
1.2	Structure cristalline 8
1.3	Techniques de croissance 9
	1.3.1 Synthèse directe à partir des composés binaires 9
	1.3.2 Technique de Bridgman à déplacement vertical 9
1.4	Quelques propriétés de CuInSe ₂ 10
	1.4.1 Propriétés électriques 10
	1.4.2 Propriétés optiques 11
	1.4.3 Propriétés mécaniques 11
	1.4.4 Propriétés thermiques 12
1.5	Défauts dans CuInSe ₂ 12
	1.5.1 Défauts profonds 12
	1.5.2 Théorie de formation des défauts dans le CuInSe ₂ 13

	1.5.3	Activité électrique d'un défaut	14
	1.5.4	Energie de formation d'un défaut	15
	1.5.5	Etat d'art des défauts dans CuInSe ₂	16
1.6	Conclusion		18
	Références		19
<i>Chapitre 2</i>	<i>La Spectroscopie de Photoacoustique</i>		22
2.1	Introduction		23
2.2	Historique		23
2.3	Instrumentation		23
2.4	La théorie derrière la SPA		24
	2.4.1	Equations thermodynamiques	24
	2.4.2	Production du signal photoacoustique	26
2.5	Détermination du coefficient d'absorption à partir du signal PA		27
2.6	Cellules photoacoustiques et le spectrophotomètre SPA		29
2.7	Conclusion		30
	Références		31
<i>Chapitre 3</i>	<i>La Spectroscopie Transitoire des Niveaux Profonds (DLTS/MCTS)</i>		33
3.1	Introduction		33
3.2	Propriétés d'une jonction Schottky		33
3.3	La spectroscopie transitoire des niveaux profonds (DLTS)		34
	3.3.1	Principe de la technique	34
	3.3.2	Mode DLTS capacitance des porteurs majoritaires	35
	3.3.2.1	Capacité transitoire	35
	3.3.2.2	Détermination des paramètres d'un défaut profond	39
	3.3.3	Instrumentation	40
3.4	Mode DLTS à capacitance des porteurs minoritaires (MCTS)		41
	3.4.1	MCTS utilisant une impulsion électrique	41
	3.4.2	MCTS utilisant l'impulsion optique	43
3.5	Conclusion		44
	Références		45

<i>Chapitre 4</i>	<i>Etude Comparative sur les Défauts Profonds dans le CuInSe₂ sur la base des Mesures de DLTS/MCTS et la Photoacoustique</i>	47
4.1	Introduction	47
4.2	Matériaux et méthodes	48
	4.2.1 Echantillons non-traités	48
	4.2.2 Fabrication des jonctions	49
	4.2.3 Mesures électriques	50
4.3	Résultats et discussion	50
	4.3.1 Mesures DLTS	50
	4.3.2 Mesures MCTS	52
	4.3.3 Comparaison aux précédents travaux	52
	4.3.4 Les mesures photoacoustiques	54
4.4	Conclusion	58
	Références	60
<i>Conclusion Générale</i>		63
<i>Annexes</i>		
	<i>Annexe N°1</i> Paramètres de CuInSe ₂	66
	<i>Annexe N°2</i> Paramètres Thermiques de Certains Matériaux	68
	<i>Annexe N°3</i> Article	70

Introduction Générale



Introduction Générale



Les récents progrès survenus dans le monde ont encouragé les programmes de recherche et développement sur les énergies renouvelables, par exemple le solaire, l'énergie thermique et éolienne, respectueuse de l'environnement.

L'énergie solaire est une source alternative attrayante, inépuisable et sans pollution. La terre reçoit du soleil une énergie annuelle de 1018 kWh, soit environ 20000 fois plus que la consommation d'énergie annuelle actuelle du monde.

Les méthodes d'utilisation de l'énergie solaire peuvent être divisées en deux catégories : (i) photothermique et (ii) photovoltaïque. Les systèmes photothermiques convertissent le rayonnement solaire en énergie thermique, qui peut être utilisé directement ou converti en électricité. Les systèmes photovoltaïques convertissent directement la lumière du soleil en électricité. L'effet photovoltaïque a été découvert pour la première fois par Becquerel [1] en 1839 qui a observé une tension photoélectrique lorsque la lumière était dirigée sur l'une des électrodes dans une solution électrolytique.

Les budgets gouvernementaux et les investissements privés pour la production d'électricité à partir de modules ou de réseaux de cellules solaires augmentent régulièrement dans la perspective de limiter la future demande en énergie. Plusieurs centrales photovoltaïques se multiplient à travers le monde dans le but de générer de grandes quantités d'électricité par rapport au passé. Les plaquettes de silicium sont très demandées pour la production de puces intégrées et dans l'industrie des cellules solaires, leur coût a donc augmenté, comme en témoigne le marché. Les développements de cellules solaires à couches minces à base de Cu(In,Ga)Se_2 peuvent être une alternative au silicium.

La distribution spectrale extraterrestre du rayonnement solaire est illustrée dans la Figure 1 [2-3]. Il peut être rapproché du spectre d'un corps noir à une température de 5973 K. Le rayonnement solaire s'atténue lorsqu'il traverse l'atmosphère en raison de la diffusion par les molécules d'air, des particules de poussière et de l'absorption par l'ozone, le CO_2 et le H_2O . L'ampleur de l'atténuation du rayonnement du faisceau dépend de la

longueur du trajet du rayon dans l'atmosphère et est généralement exprimé en fonction de la masse d'air "AM" [4].

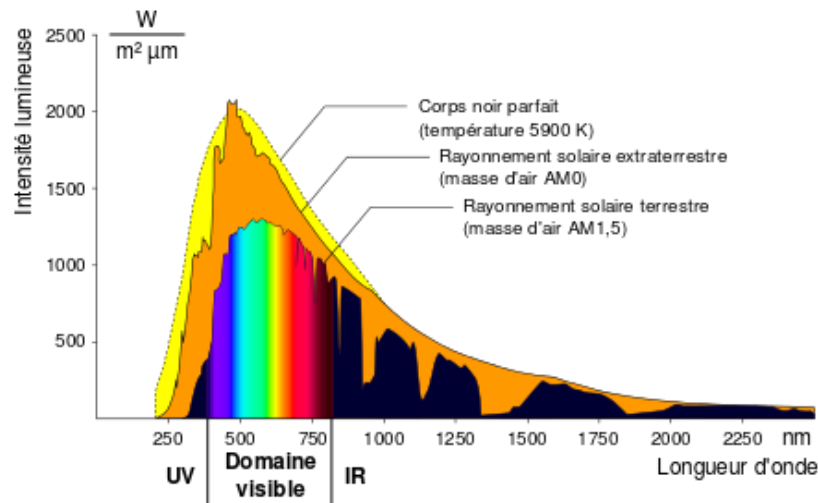


Figure 1 : La distribution spectrale de la radiation solaire.

Le photovoltaïque est la technologie qui génère du courant continu (CC) mesuré en watts (W) ou en kilowatts (kW) à partir de semiconducteurs quand ils sont éclairés par des photons. Tant que la cellule solaire (nom de l'élément photovoltaïque individuel) est éclairée, elle génère de l'énergie électrique. Les cellules solaires n'ont jamais besoin d'être rechargées comme une batterie. Certains fonctionnent en plein air de manière continue sur la terre ou dans l'espace depuis plus de 30 ans.

Les cellules solaires sont constituées de matériaux appelés semiconducteurs, composés d'électrons faiblement liés occupant une bande d'énergie appelée bande de valence. Lorsque l'énergie dépassant un certain seuil, appelée énergie de bande interdite, est appliquée à un électron de valence, les liaisons sont rompues et l'électron est quelque peu libre de se déplacer dans une nouvelle bande d'énergie appelée bande de conduction où il peut conduire l'électricité à travers le matériau. Cette énergie nécessaire à la libération de l'électron peut être fournie par les photons, qui sont des particules de lumière.

La jonction pn est au cœur de toute cellule solaire. La modélisation et la compréhension sont très simplifiées grâce au concept de jonction pn. Cette jonction pn résulte du dopage qui produit des contacts sélectifs en bandes de conduction ou en bandes de valence, l'un devenant la face n (beaucoup de charges négatives), l'autre la face p (beaucoup de charges positives).

Le silicium (Si), l'un des matériaux les plus abondants dans la croûte terrestre, est le semiconducteur utilisé sous forme cristalline (c-Si) dans 90% des applications photovoltaïques actuelles. D'autres semiconducteurs sont mieux adaptés pour absorber le spectre de l'énergie solaire. Il s'agit du silicium amorphe (a-Si), du diséléniure de cuivre et d'indium/gallium Cu(InGa)Se₂, dit CIGS, et du tellurure de cadmium (CdTe).

Récemment, une cellule solaire à film mince en CuInGaSe_2 (CIGS) avec une surface active de 0.5 cm^2 fabriquée par la société ZSW présente un rendement des plus élevés qui est de 20.3%, voir le Tableau 1 [5]. Plusieurs sociétés telles que First Solar, Nanosolar, Globalsolar, Miasole, Solopower, Honda, Sharp, Avancis, etc. ont été extrêmement impliquées dans le développement et la production de modules de cellules solaires à couches minces basées sur CIGS afin de cibler la production de plusieurs GW/An dans le monde.

Tableau 1 : Efficacité maximale rapportée des cellules solaires à base de matériaux de premier plan [5].

	Cellules solaires	η (%)	Réf.
1	CIGS	20.3	[5]
2	CdTe	15.8	[7]
3	CZTS (Copper Zinc Tin Sulfide)	10	[8]
4	GaAs multi-jonction	41.1	[9]
5	Si	24.5	[10]
6	Polymère	7	[11]
7	DSSC (Dye-sensitized Solar Cell)	11	[12]

Les cellules solaires à couches minces $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$ peuvent être à l'origine du développement des cellules solaires à couches minces CIGS dans un processus étape par étape dans lequel Cu_xS est un composé instable dans le temps [6].

Afin d'améliorer la stabilité du composé, In est ajouté à celui-ci pour former une forte liaison covalente qui se transforme en CuInS_2 . Le CuInSe_2 (CIS), le CuGaSe_2 (CGS) et le CuAlSe_2 sont des composés systémiques du CuInS_2 . Les modèles théoriques révèlent que les matériaux absorbants à bande interdite de 1.55 eV sont optimaux pour capturer le spectre solaire maximal. Dans cette conjoncture, CuInS_2 est un matériau approprié ayant une bande interdite $E_g = 1.55 \text{ eV}$ mais ses performances sont inférieures à celles de CuInSe_2 . La bande interdite de CuInSe_2 est de 1.01 eV. Par conséquent, il faut augmenter la bande interdite en y ajoutant Ga ou Al. Ainsi, les cellules solaires à couche mince du CIGS occupent maintenant la place principale du marché en tant que nouvelle génération de systèmes photovoltaïques.

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 photoacoustique (SPA).

Le comportement électronique des couches minces des cellules solaires basées sur le composé semiconducteur CuInSe_2 et ses alliages CIGS est principalement influencé par la présence des défauts cristallins [13-14]. En dépendance du processus de fabrication, la densité des grains et les dislocations peuvent varier d'une manière considérable. Les

propriétés du matériau peuvent être améliorées d'une manière très significative [13]. Les cellules solaires basées sur ce matériau ont atteint des efficacités de conversion excédant 22% [15]. Malgré les améliorations dans les techniques de fabrication, les dispositifs à base de CuInSe_2 ont un long parcours à faire pour pouvoir atteindre leur limite d'efficacité de rendement estimée théoriquement à être proche de 25%. Des difficultés apparaissent lors de la production du matériau avec des propriétés physiques désirées, qui sont dues aux manques d'information concernant les processus fondamentaux actifs durant la production des dispositifs à base de ces matériaux [16].

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

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

La thèse comprend quatre chapitres.

Le premier chapitre donne un rappel sur les propriétés physiques du composé ternaire CuInSe_2 . Les modèles théoriques qui sont en cours d'utilisation dans l'interprétation de la formation des défauts chimiques dans de tel composé ont été revus.

La spectroscopie de photoacoustique (SPA) a émergé comme une technique très puissante dans l'étude des propriétés optiques des semiconducteurs. Elle commence à s'établir comme une technique fiable dans la détection des défauts chimiques (surfactive et profond) existants dans les matériaux. Le deuxième chapitre présente l'étude théorique de la réponse photoacoustique (PA) dans le CuInSe_2 . On décrit aussi l'instrumentation de la technique qui a été utilisée dans nos mesures.

La spectroscopie transitoire des niveaux profonds (DLTS) et la spectroscopie transitoire des porteurs minoritaires (MCTS) sont des techniques puissantes d'analyse de défauts chimiques profonds dans les semiconducteurs. Ces deux techniques sont décrites dans le troisième chapitre. Les équations fondamentales utilisées afin d'extraire le maximum d'information des spectres mesurés y sont décrites. Des détails sur l'instrumentation des deux modes d'opération y sont fournis.

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

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

Références

- [1] E. Becquerel, Compt. Rend. 9 (1839) 561.
- [2] C.E. Backus, Thin Film Solar Cells, IEEE Press, New York, 1976.
- [3] M.P. Thekaekara, Data on incident solar energy, in: The energy crisis and energy from the sun, Institute of Environmental Sciences, 1974.
- [4] J.J. Loferski, J. Appl. Phys. 27 (1956) 777.
- [5] M. Powella, Zentrum fur Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Wurttemberg, Germany. www.pv-tech.org, 29 août 2010.
- [6] D.C. Reynolds, G. Leies, L.L. Antes, R.E. Marburger, Phys. Rev. 96 (1954) 533.
- [7] J. Britt, C. Ferekides, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 2851.
- [8] IBM. Private communication, 2010.
- [9] F. Dimorth, et al., Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems. www.nextbigfuture.com, May 19th 2010.
- [10] J. Zhao, A. Wang, P. Altermatt, M.A. Green, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 3636.
- [11] H.Y. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, et al., Nature 3 (2009) 649.
- [12] S. Ito, T.N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Gratzel, M.K. Nazeeruddin, et al., Thin Solid Films 516 (2008) 4613.
- [13] S. Siebentritt, What limits the efficiency of chalcopyrite solar cells?, Sol. Ener. Mat. Sol. Cells 95 (2011) 1471–1476.
- [14] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla, Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%, Phys. Status Solidi RRL 10 (2016) 577.
- [15] 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.
- [16] M. Djabar, F.Z. Satour, A. Zegadi, M.V. Yakushev, Near-infrared optical analysis of CuInSe_{2(1±x)} crystals using transmission, photoacoustic and transmission-photoacoustic spectroscopies", Infrared Phy. Technol. 100 (2019) 37-43.

Chapitre 1



Propriétés Physiques de CuInSe_2

Propriétés Physiques de CuInSe_2

1

1.1 Introduction

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

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

1.2 Structure cristalline

CIS est l'un des semiconducteurs de la famille chalcopyrite I-III-VI₂ qui a une liaison avec la famille binaire II-VI. Il se cristallise dans une structure en diamant comme un réseau tétragonal de maille unitaire à face centrée. Les paramètres de réseau sont donnés par $a = 5.89 \text{ \AA}$, $c = 11.612 \text{ \AA}$, et $c/a = 2.006$ à la température ambiante. La longueur de la liaison Cu-Se est de $2.43 \text{ \AA}$ et celle de In-Se est de $2.57 \text{ \AA}$, ce qui donne une distorsion tétragonale différente de l'unité et égale à 0.3%. Le point de fusion de CIS a été trouvé proche à 987° C . La Figure (1.1) illustre la structure du composé CIS [1-2].

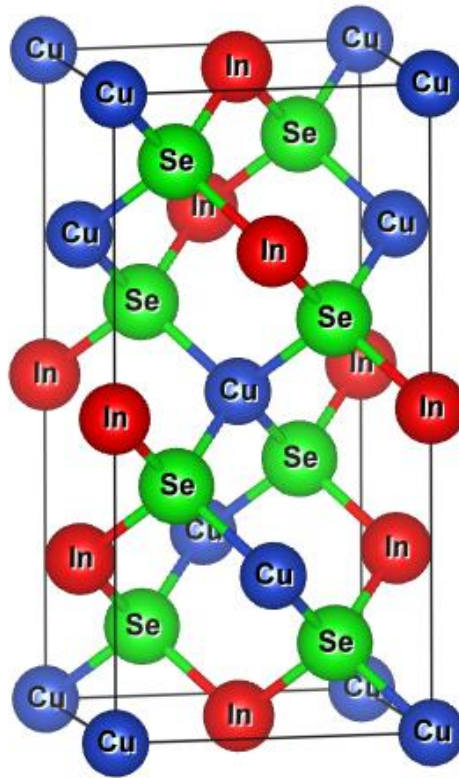


Figure 1.1 : Maille unitaire de CuInSe_2 .

1.3 Techniques de croissance

Les techniques utilisées pour élaborer un lingot monocristallin de CIS sont classées en deux méthodes principales [2].

1.3.1 Synthèse directe à partir des composés binaires

Cette technique consiste à utiliser des composés binaires tels que Cu_2Se et In_2Se_3 ou CuSe et InSe_2 au lieu d'utiliser les éléments constitutifs [2-3]. Le diagramme de phase de ce composé est donné sur la Figure I.2 [4].

1.3.2 Technique de Bridgman à déplacement vertical

Cette technique utilise les éléments constitutifs de ce composé. Elle permet d'obtenir des cristaux de haute qualité. La figure I.3 illustre une image d'un lingot obtenu avec la technique de Bridgman [2]. Seulement la partie au milieu du lingot qui est de haute qualité cristalline.

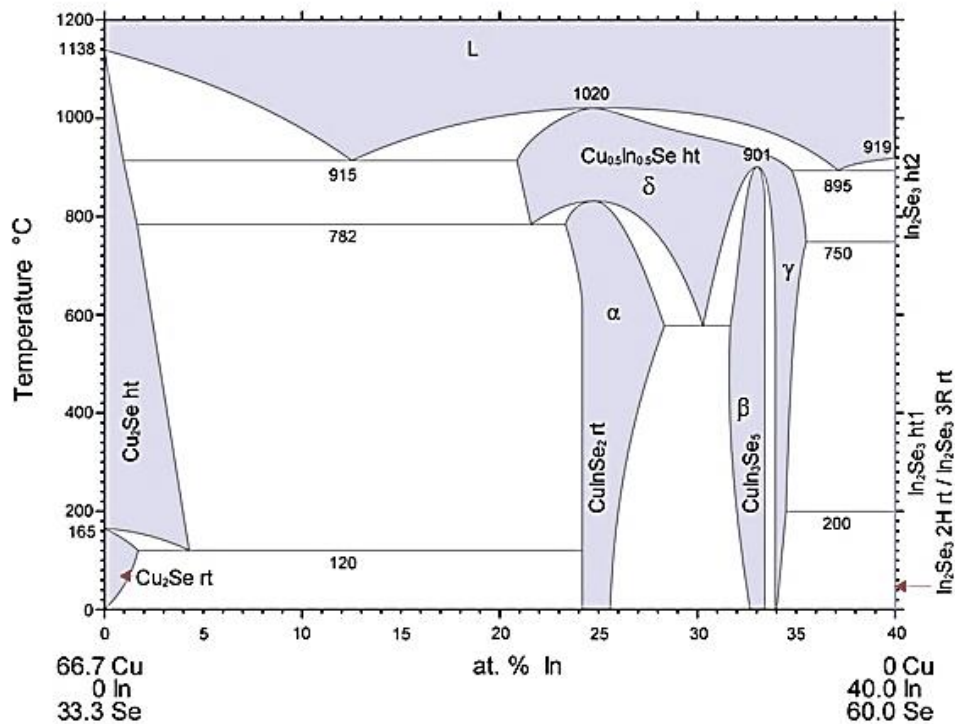


Figure I.2 : Diagramme de phase pseudo-binaire de Cu_2Se - In_2Se_3 [4].

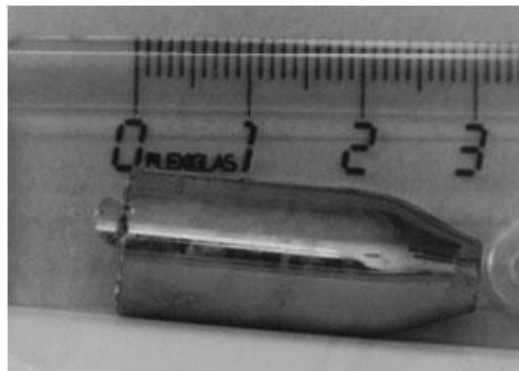


Figure 1.3 : Image d'un lingot de CuInSe_2 préparé par la technique de Bridgman.

1.4 Quelques propriétés de CuInSe_2

1.4.1 Propriétés électriques

Les mesures électriques faites sur le CIS montrent que la concentration des porteurs n et p sont de l'ordre de 5×10^{15} à $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ à la température ambiante [5]. Pour la mobilité

électrique à la température ambiante, elle a été trouvée de l'ordre de 140 à 700 cm²/(Vs) pour les échantillons de type n et de 4 à 60 cm²/(Vs) pour les échantillons de type p [1,5].

1.4.2 Propriétés optiques

Les propriétés optiques sont une source majeure d'information concernant la structure des bandes et les niveaux d'énergies [5-6]. Elles ont été étudiées en utilisant l'électro-réflectance, la réflexion et la transmission optique, l'absorption, la luminescence, la spectroscopie de la transformée de Fourier photothermique à réflexion, la phototension, la photoconductivité et la spectroscopie photoacoustique [7]. Plusieurs études d'absorption optique montrent que le coefficient d'absorption α comme une fonction de l'énergie du photon $h\nu$, qui est donné par la relation suivante [5-6] :

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

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

Actuellement, il est établi que CuInSe₂ est un semiconducteur à bande interdite directe, E_g , qui s'étale dans l'intervalle de 0.81 à 1.07 eV à la température ambiante [1]. Le problème de la détermination de la valeur précise de E_g était principalement attribué à la non homogénéité des mesures sur l'échantillon. De plus, il n'était pas facile d'établir des mesures directes de transmission sur des échantillons volumiques car le coefficient d'absorption est très élevé [7]. Le problème a été résolu en réduisant l'épaisseur des échantillons à quelques microns et les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus sur les couches minces, en donnant une valeur de E_g égale à 1.02 ± 0.02 eV à la température ambiante [8].

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

$$E_g(T) = E_g(T_0) - \frac{\alpha' T^2}{b' + T} \quad (2)$$

avec T_0 qui représente la température ambiante, α' et b' sont des constantes [6].

Les propriétés optiques dépendent généralement de l'indice de réfraction complexe qui est donné par [6] :

$$n_c = n_r - jk \quad (3)$$

avec n_r l'indice de réfraction et k étant le coefficient d'extinction.

Ces paramètres ($n_r = 2.96$ et $k = 0.53$) ont été obtenus pour le cas d'un monocristal et en couches minces en utilisant la technique spectroscopique d'ellipsométrie et à partir des mesures de transmission et réflexion à indice normal [6].

1.4.3 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques ont été étudiées par Neumann [9]. Cette étude a permis d'avoir la valeur de la micro-dureté de 3.2×10^{-9} N/m² pour le CIS dans la direction (112). La constante élastique n'a pas été déterminée directement, mais elle a été seulement estimée à

$1.4 \pm 0.1 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$. La vitesse de son longitudinale mesurée sur des couches polycristallines de ce matériau était estimée à $3.43 \times 10^5 \text{ cm/s}$, alors que l'estimation théorique donne $2.18 \times 10^5 \text{ cm/s}$.

1.4.4 Propriétés thermiques

La structure de CuInSe₂ a permis d'avoir deux coefficients d'expansion thermique qui sont en principe indépendants l'un de l'autre. Le premier α^a qui est parallèle à l'axe c et le second α^c qui est perpendiculaire au même axe. La valeur de la conductivité thermique estimée est de 0.86 W/(cmK) à la température ambiante [9].

Le tableau récapitulatif des propriétés physiques de CuInSe₂ est donné dans l'annexe 1.

1.5 Défauts dans CuInSe₂

Un monocristal parfait est une répétition périodique d'un ensemble d'atomes appelé motif. Loin du cas idéal on peut avoir des désordres atomiques dans la structure cristalline, en formant ce qu'on appelle des défauts cristallins. Ils sont soumis soit à un déséquilibre thermique, soit à une pression appliquée ou soit à la technique de croissance [9]. Ces défauts se manifestent par des états dont les niveaux d'énergies associés sont localisés dans la bande interdite. Quand ces niveaux sont proches de la bande de conduction ou la bande de valence, ils correspondent à des impuretés dopantes qui établissent une conductivité respectivement de type n ou p. Quand ils sont proches du centre de la bande interdite, ces niveaux sont appelés défauts profonds [10-13].

1.5.1 Défauts profonds

Les défauts profonds peuvent être ponctuels qui sont dus essentiellement à un déplacement de leurs positions initiales. On trouve les lacunes, les interstitielles (intersites) et la substitution (antisite). Ces défauts peuvent être assez compliqués, une simple complexité est les paires de défauts, tel que deux impuretés dans des sites voisins, une lacune et une impureté dans des sites voisins [13]. Ces défauts existent dans des états localisés dans la bande interdite et deviennent des donneurs ou accepteurs. L'activité des impuretés dans les semiconducteurs dépend fortement de type des niveaux localisés dans la bande interdite et de la concentration avec laquelle elles ont été incorporées dans l'échantillon. Le rôle le plus important des niveaux superficiels est de contrôler le type de conductivité du semiconducteur [5-6]. En plus, ils contribuent à la résistivité comme étant des pièges au centre de la bande interdite.

Les niveaux profonds ont un rôle différent, ils contribuent de façon négligeable devant la concentration des porteurs de courant. Leur rôle est d'agir comme des catalyseurs dans le phénomène de recombinaison des électrons et des trous. Généralement, ils sont localisés au centre de la bande interdite et la recombinaison exige une énergie dissipée en petites fractions égale à E_g , par l'intermédiaire de ces niveaux où les électrons vont cascader à travers ces états excités. Il en résulte avec le temps des pertes d'énergies aux réseaux en petites quantités, ce qui rend la recombinaison transversale plus large [14].

Le rôle le plus important des défauts profonds est de contrôler la durée de vie des porteurs. Si le composant a des porteurs de longue durée de vie, le défaut profond doit être évité. Actuellement, ce n'est pas le cas où les composants exigent une durée de vie des porteurs qui n'est pas tout à fait courte. La cellule solaire est utilisée comme commutateur rapide dans laquelle la conduction de courant doit durer seulement une période très courte. Donc, les centres efficaces de recombinaison sont nécessaires pour déterminer les porteurs plus vite [8].

Il est bien connu maintenant que les propriétés électroniques des composés ternaires ABC₂ sont contrôlées par les défauts (tels que A, B et C vacants et interstitiels). L'étude des défauts et leurs rôles dans ces composés fait appel à une approche théorique proposée par Groenink et Janse [13]. Cette approche est basée sur la tabulation de tous les défauts intrinsèques électriquement actifs dans les monocristaux. Elle peut analyser les défauts aux termes de la différence d'énergie que doit fournir le cristal pour les générer et l'énergie qu'il gagne lors de leurs interactions. Des conditions sont données en fonction des déviations à la molécularité et de la stoechiométrie de valence.

1.5.2 Théorie de formation des défauts dans le CuInSe₂

Le composé ternaire CuInSe₂ a une structure chalcopyrite ordonnée à une température élevée. Il peut avoir des déviations de l'état idéal de molécularité et de la stoechiométrie de valence. Selon l'approche de Groenink et Janse [12], l'étude des défauts chimiques concernant un composé ternaire à deux cations et un anion de la forme ABC₂ est décrite par deux paramètres Δm et Δs , qui déterminent, respectivement, la déviation à la molécularité et la déviation à la stoechiométrie de valence. Ils sont donnés par les relations suivantes :

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

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

avec [A], [B] et [C], respectivement, les concentrations totales des atomes A, B et C dans le composé.

Lorsque $\Delta m > 0$ donne un excès du composé binaire A^I₂C^{VI} sous B^{III}₂C^{VI}₃, alors que $\Delta m < 0$ correspond au contraire. Δs détermine s'il y'a un excès ($\Delta s > 0$) ou un manque ($\Delta s < 0$) d'anions sous les cations.

L'analyse de Δm et Δs donnent différentes conditions pour l'existence de toutes les paires de défauts majoritaires possibles dans ce composé. Cette analyse a permis d'avoir neuf états de charges positives et neuf états de charges négatives, ce qui donne en les regroupant, quatre-vingt-un paires de défauts majoritaires qui ont été résumés par Rincon et Wasim dans le tableau 1.1 [11]. Ces paires de défauts sont limitées par Δm et Δs qui dépendent des conditions de croissance et ils dépendent pratiquement aussi de la température, la pression et l'enthalpie de formation.

Les défauts dominants selon le signe de déviations à la moléculaire Δm et à la stoechiométrie de valence Δs sont donnés dans le tableau 2.2 [11,15].

Tableau 1.1 : Paires de défauts possibles dans le composé CIS en fonction de Δm et Δs , (+,-) signifie ($\Delta m > 0$, $\Delta s < 0$).

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

Tableau 1.2 : Défauts intrinsèques dominants dans le composé CIS en fonction de Δm et Δs .

Δm	Δs	Défauts dominants
0	<0	V_{Se}
	>0	Se_i
<0	<0	In_i, Cu_{In}
	>0	V_{Cu}
>0	<0	Cu_i
	>0	V_{In}, In_{Cu}

1.5.3 Activité électrique d'un défaut

L'identification de la nature des défauts intrinsèques électriquement actifs est faite en prenant en considération les deux modèles covalent et ionique. Dans chaque modèle un métal interstitiel et un non métal vacant sont donneurs, un non métal interstitiel et un métal vacant sont accepteurs [11]. Dans ces deux modèles covalent et ionique, l'anion interstitiel (C_i), les cations vacants (V_A , V_B) et l'atome A^I dans le site B^{III} (A_B) sont des accepteurs, alors que, les cations interstitiels (A_i , B_i) et l'atome B^{III} dans le site A^I (B_A) sont des donneurs. La seule différence entre ces deux modèles c'est que l'anion vacant (V_C) est un donneur dans le modèle ionique et accepteur dans le modèle covalent [11,16]. Selon ces deux modèles on peut avoir douze défauts intrinsèques possibles dans le composé CuInSe₂ : trois vacants, trois interstitiels des trois éléments Cu, In et Se₂ et six antisites [16]. L'activité électrique des différents niveaux de défauts dominants est donnée dans le tableau 1.3.

Tableau 1.3 : L'activité électrique des défauts intrinsèques dominants dans le composé CIS.

Défauts	Activité électronique
In _i	Donneur
Cu _i	Donneur
Se _i	Accepteur
In _{Cu}	Donneur
Cu _{In}	Accepteur
V _{Se}	Donneur (modèle ionique) Accepteur (modèle covalent)
V _{Cu}	Accepteur
V _{In}	Accepteur
In _{Se}	Donneur
Se _{In}	Accepteur
Cu _{Se}	Accepteur
Se _{Cu}	Donneur

1.5.4 Energie de formation d'un défaut

L'identification des défauts intrinsèques électriquement actifs les plus dominants est un problème très délicat. Sa solution ne se limite pas à la connaissance des déviations Δm et Δs mais aussi de l'énergie de formation correspondante E_{0d} et du facteur N_0 . Généralement, la concentration d'un défaut est donnée par la relation suivante :

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

où N_0 dépend des déviations à la molécularité Δm et de la stoichiométrie de valence Δs , de la température T , et de la constante de Boltzmann k_B [17].

Parmi les premières études faites sur l'énergie de formation des défauts intrinsèques du composé CuInSe₂ et qui ont abouti à des résultats un peu concrets sont celles de Neumann [17]. Plusieurs hypothèses étaient proposées sur la présence de ces niveaux profonds, mais la plus probable est celle qui indique que les défauts qui se forment sont ceux qui ont une faible énergie de formation. Le tableau 1.4 présente les énergies de formation des différents défauts [11].

Tableau 1.4 : Les énergies de formation des défauts dominants dans CuInSe₂.

Défauts		Energie de formation, (eV)
Vacants	V _{Se}	2.6
	V _{Cu}	2.3
	V _{In}	2.8
Interstitiels	Cu _i	4.4
	In _i	9.1
	Se _i	22.4
Antisites (substitution)	In _{Cu}	1.4
	Cu _{In}	1.4
	In _{Se}	5.0
	Se _{In}	5.5
	Se _{Cu}	7.5
	Cu _{Se}	7.5

1.5.5 Etat d'art des défauts dans CuInSe₂

Des estimations numériques sur les énergies d'activation des niveaux donneurs et accepteurs observés dans le composé CIS étaient rapportées dans la littérature par plusieurs chercheurs. Ces défauts ont été détectés en utilisant plusieurs techniques : électrique (E), optique (absorption optique (A-O), phototension (PV), luminescence (L), photoluminescence (PL), photoconductivité (PC), photoacoustique (SPA), la spectroscopie transitoire des niveaux profonds (DLTS). Le tableau 1.5 résume les énergies d'activation des différents défauts dominants dans le CIS ainsi rapportées dans la littérature.

Il existe des niveaux dont l'activité n'a pas été identifiée. Parmi les raisons qui rendent l'étude des défauts dans CuInSe₂ compliquée on cite en particulier :

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

Tableau 1.5 : Energie d'activation des défauts dominants dans le composé CuInSe₂.

Type initial	Donneur (meV)	Référence	Type initial	Accepteur (meV)	Référence
n	5 (E,L)	10,18	p	16 (DLTS)	13
n	6 (E,A.O)	10	p	19 (SPA)	13
n	7 (E,PC)	10,13	p	20 (E)	10
n	10 (E,L,PL)	10	p	27 (SPA)	13
n	11 (PV)	10,13	p	28 (E)	10
n	12 (E,L)	10,18	p	30 (E,L)	10
n	19 (SPA)	13	n, p	33 (PL)	10,13
n	24 (SPA)	13	n, p	35 (E,L,SPA)	10,13
n	26 (A-O)	13	p	39 (DLTS)	13
n	27 (SPA)	13	n, p	40 (L,PC)	18
n, p	35 (A-O,PL)	10,13	n	41 (A-O)	10,13
n	40 (L)	10	n	45 (L)	10
P	43 (PL)	10	n	49 (SPA)	13
n	45 (L)	10	n	54 (A.O)	10
n	49 (SPA)	13	p	72 (SPA)	13
p	55 (L)	10	n, p	80 (L,PC)	20
n, p	60 (L,PL)	19	p	85 (L,PL)	10,13
n, p	70 (L)	17	p	87 (DLTS)	13
n	80 (SPA, E, L)	10,19	p	89 (L)	10
n	90 (A-O, L)	10	p	92 (DLTS)	13
p	116 (SPA)	1,19	n, p	100 (E, PL, L)	10
p	117 (SPA)	1,19	n	105 (E, PL)	10
p	120 (SPA)	19	p	116 (SPA)	19
n	145 (E,PL)	13	p	117 (SPA)	19
n	180 (E)	10	n, p	120 (SPA, DLTS)	19
n	182 (DLTS)	13	n, p	130 (L, PL)	10,13
n, p	190 (DLTS)	13	n, p	150 (PL)	13
n	220 (E)	10	n, p	154 (SPA, A-O, PL)	1,13
n	225 (PC)	10	p	162 (PL)	13
p	226 (SPA)	1,19	p	166 (DLTS)	13
n	228 (SPA)	1,19	p	186 (DLTS)	13,21
n	229 (SPA)	19	n, p	190 (DLTS, SPA)	13
n, p	232 (SPA, A-O)	13	p	191 (DLTS)	13
n	335 (DLTS)	19	p	200 (DLTS)	13
n	350 (DLTS)	20	p	220 (DLTS)	13
n	370 (DLTS)	13	n, p	250 (DLTS)	21
n	570 (DLTS)	13	n, p	258 (SPA)	13
			p	260 (DLTS)	22
			p	270 (DLTS)	20
			p	276 (DLTS)	13
			p	280 (DLTS)	13
			p	320 (DLTS)	13
			n, p	400 (PC,E)	10,13
			p	490 (DLTS)	22
			p	520 (DLTS)	13,21
			p	540 (DLTS)	13

1.6 Conclusion

Le composé ternaire CuInSe₂ et ses alliages Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ continuent d'attirer l'intérêt dans le domaine photovoltaïque (terrestre et spatial). Cependant, son état d'avancement s'est vu se ralentir dû à la non-compréhension de sa structure complexe des défauts intrinsèques. Par conséquent, il est impératif de comprendre la formation des défauts chimiques afin d'améliorer les dispositifs à base de ces composés.

Références

- [1] A. Zegadi, Photoacoustic study of CuInSe₂ single crystal, thèse de PhD, Université de Salford (Grande Bretagne), 1994.
- [2] R.D. Tomlinson, Fabrication of CuInSe₂ single crystals using melt-growth techniques, Solar cells 16 (1986) 17-26.
- [3] A. Rockett and R.W. Birkmire, CuInSe₂ for photovoltaic applications, J. Appl. Phys. 70 (1991) 81-96.
- [4] T.I. Koneshova, A.A. Babitsyna, V.T. Kalinnikov, Reactions in the Cu₂Se-In₂Se₃-Se ternary system, Inorg. Mater. 18 (1982) 1267–1270.
- [5] S.M. Wasim, Transport properties of CuInSe₂, Sol. Cells 16 (1986) 289-316.
- [6] H. Neumann, Optical properties and electronic band structure of CuInSe₂, Sol. Cells 16 (1986) 317-333.
- [7] M. Djabar, F.Z. Satour, A. Zegadi, M.V. Yakushev, Near-infrared optical analysis of CuInSe_{2(1±x)} crystals using transmission, photoacoustic and transmission-photoacoustic spectroscopies, Infrared Physics & Technology 100 (2019) 37-43.
- [8] S.R. Kodigala, Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ based thin film solar cells, Academic Press, 2010.
- [9] H. Neumann, Lattice vibrational, thermal and mechanical properties of CuInSe₂, Sol. Cells 16 (1986) 399-418.
- [10] A. Rockett, F.A. Foutouh, D. Albin, M. Bode, J. Ermer, R. Klenk, T. Lommasson, T.W.F. Russell, R.D. Tomlinson, J. Tull, L. Sholt, T. Walter, T.M. Peterson, Structure and chemistry of CuInSe₂ for solar cell technology: current understanding and recommendations, Thin solid films 237 (1994) 1-11.
- [11] C. Rincon, S.M. Wasim, Defects chemistry of A^IB^{III}C₂^{VI} chalcopyrite semiconducting compounds, in: Ternary and Multinary Compounds Conf., S.K. Deb et A. Zunger (Eds.), Mater. Res. Society, Pittsburgh (USA), Mater. Res. Soc. (1987) 443-452.
- [12] J.A. Groenink, P.H. Janse, A generalized approach of the defect chemistry of ternary compounds, Z. Phys. Chem. 110 (1978) 17-28.
- [13] S.B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida, Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor, Phy. Rev. B 57 (1998) 9642.
- [14] A. Vappaille, R. Castagné, Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs, Bordas, Paris, 1990.
- [15] H. Neumann, R. Tomlinson, Relation between electrical properties and composition in CuInSe₂ single crystals, Sol. cells 28 (1990) 301-313.
- [16] F.A. Foutouh, D.J. Dunavy, T.J. Coutts, Intrinsic defect states in CuInSe₂ single crystals, Sol. cells 27 (1989) 237-246.
- [17] H. Neumann, Influence of intrinsic defects on the electrical properties of A^IB^{III}C₂^{VI} compounds, cryst. Res. Technol. 18 (1983) 483-490.

- [18] G. Massé, Concerning lattice defects levels in CuInSe₂ and the I-III-VI₂ compounds, J. Appl. Phys. 68 (1990) 2206.
- [19] A. Zegadi, M.A. Slifkin, M. Djamin, R.D. Tomlinson, H. Neumann, Photoacoustic spectroscopy of defect states in CuInSe₂ single crystals, Sol. State Commun. 83 (1992) 587-591.
- [20] A.L. Li, I. Shih, Majority and minority carrier traps in monocrystalline CuInSe₂, J. Electron. Mater. 22 (1993) 195-199.
- [21] F.A. Elfoutouh, L.L. Kazmerski, H.R. Moutinho, J.M. Wissel, R.G. Dhere, A.J. Nelson, A.M. Bakry, Determination and observation of electronic defect levels in CuInSe₂ crystals and thin films, J. Vac. Sci. Technol. 9 (1991) 554-558.
- [22] V. Nadzdy, M. Yakushev, E.H. Djebbar, A.E. Hill, R.D. Tomlinson, Switching of CuInSe₂ due to electronic field-induced Cu ion migration, J. Appl. Phys. 84 (1998) 4322-4326.

Chapitre 2



La Spectroscopie de Photoacoustique

La Spectroscopie de Photoacoustique

2

La spectroscopie de photoacoustique (SPA) a témoigné un développement très important dans plusieurs directions lors de ces dernières années. Cette technique offre aux chercheurs des informations sur le spectre d'absorption de n'importe quel échantillon quelle que soit sa forme (solide, liquide, gel et gaz...). 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 [1-2].

Les récents développements en recherche dans le domaine de l'énergie solaire 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 optoélectroniques.

La SPA est unique dans le sens qu'elle fournit des informations sur les processus de dé-excitations non-radiatifs avec un potentiel pour des analyses en profondeur des échantillons. Elle est non destructive et peut être utilisée dans l'analyse de toute forme de l'échantillon (solide, poudre, liquide, etc.). 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.

La spectroscopie photoacoustique est basée sur l'irradiation d'un échantillon par une source de lumière monochromatique modulée. 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 et extrait du bruit par un amplificateur Lock-in et analysé par les méthodes de traitement du signal.

La cellule photoacoustique représente le cœur du spectromètre et influe directement sur les mesures effectuées sur différents types d'échantillons. La conception et la fabrication de cellules photoacoustiques exigent certaines précautions étant donné la diversité de formes des échantillons que l'on peut étudier.

2.1 Introduction

Le principe de base de cette technique est le suivant : la lumière absorbée par un échantillon enfermé dans une cellule résulte en une expansion et une relaxation du gaz qui entoure l'échantillon qui se traduit par une libération de chaleur, cette source de chaleur provoque les variations de la température et de la pression de la couche surfacique de l'échantillon. Ces changements en pression et en température peuvent être détectés par soit un mécanisme thermique ou acoustique ou les deux à la fois [3-4].

2.2 Historique

L'effet photoacoustique a été découvert en premier lieu par Alexander Graham Bell [5] en 1880. L'actuel renouement avec la spectroscopie photoacoustique semble avoir commencé avec les travaux de Kreuzer [6].

Un certain nombre de publications sur des études utilisant le spectrophone par plusieurs chercheurs tel que Rayleigh [7] 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.

Durant les années qui ont suivi, la SPA a été délaissée et remplacée par d'autres techniques optiques spectroscopiques. Ce n'est qu'à partir de 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.

La théorie générale de l'effet photoacoustique dans un échantillon solide a été développée par Rosencwaig et Gersho [3]. C'est grâce à ce travail qu'un intérêt scientifique de plus en plus croissant s'est renoué avec la SPA.

Pendant ces dernières années, plusieurs améliorations au modèle RG ont été apportées. On cite le modèle de Mc Donald et Wetsel [8] dans lequel ils ont inclus les contributions des vibrations thermiques induites au signal dans l'échantillon, et les extensions apportées par Bandeira et al. [9], Miranda [10] et celui de Sablikov et Sandomirskii [11] qui décrivent l'effet photoacoustique dans les semiconducteurs en tenant compte des propriétés électriques des échantillons.

2.3 Instrumentation

Le montage dans la Figure 2.1 montre un spectromètre de photoacoustique. Il comprend :

- Une source de radiation périodique dans la gamme spectrale d'intérêt ;
- Une cellule contenant l'échantillon ;
- Un détecteur du signal photoacoustique ;
- Un équipement pour le traitement du signal.

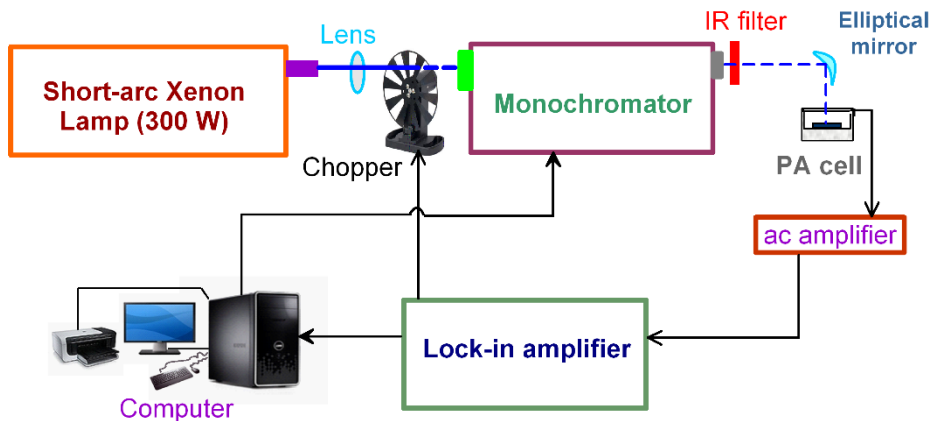


Figure 2.1 : Schéma bloc du spectromètre de photoacoustique.

2.4 La théorie derrière la SPA

Selon 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 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) située à l'interface gaz-échantillon. Son principe de fonctionnement peut être vu comme un piston vibratoire créant ainsi le signal acoustique qui est détecté par le microphone.

2.4.1 Equations thermodynamiques

En considérant le cas d'une cellule de forme cylindrique, voir la Figure 2.2, ayant un diamètre (D) et une longueur L . En supposant que la longueur L est petite par rapport à la longueur d'onde du signal acoustique et le microphone doit avoir une sensibilité capable de détecter la pression produite dans la cellule [3-4,12].

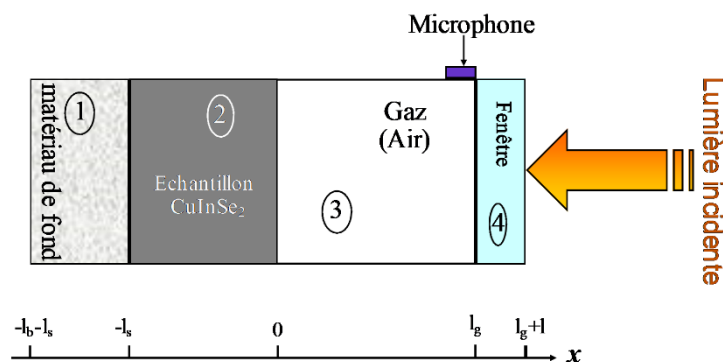


Figure 2.2 : Diagramme de la cellule photoacoustique.

L'échantillon est de forme cylindrique de diamètre D et d'épaisseur L_s . Celui-ci a sa face frontale exposée au gaz, et sa face arrière est tenue contre le matériau de fond de conductivité thermique négligeable. On définit les paramètres suivants :

κ_i : la conductivité thermique du matériau i [$\text{cal/cm s}^\circ\text{C}$] ;

ρ_i : densité du matériau i [g/cm^3] ;

C_i : la chaleur spécifique du matériau i [$\text{cal/g } ^\circ\text{C}$] ;

ω : la fréquence radiale de modulation du faisceau lumineux incident [rad/s].

$\beta_i = \frac{\kappa_i}{\rho_i C_i}$: la diffusivité thermique du matériau i [cm^2/s] ;

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

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

i : peut prendre les indices s , g , ou b , qui représente, respectivement, l'échantillon, le gaz, et le matériau de fond.

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

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

avec I_0 le flux lumineux monochromatique incident (W/cm^2), et α est le coefficient d'absorption en (cm^{-1}) à la longueur d'onde λ . La densité de chaleur produite en un point x , due à l'absorption de la lumière en ce point est donnée par :

$$\frac{1}{2} \alpha I_0 e^{\alpha x} (1 + \cos \omega t) \quad (2)$$

x prend des valeurs négatives puisque l'échantillon s'étend de $x = 0$ à $x = -L_s$ avec la lumière incidente à $x = 0$. 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 en tenant compte de la distribution de la chaleur est [3-4] :

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

où $A = \frac{\alpha I_0 \eta}{2\kappa_s}$, φ est la température et η 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 du gaz, les équations de diffusion thermique sont :

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

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

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

$$T(x, t) = \text{réel} [\varphi(x, t)] + T_0 \quad (6)$$

Pour compléter les solutions des équations (3) à (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.

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 [3-4,12] :

$$\theta = \frac{\alpha I_0}{2\kappa_s(\alpha^2 - \sigma_s^2)} \left\{ \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s L_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s L_s} + 2(b-r)e^{-\alpha L_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s L_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s L_s}} \right\} \quad (7)$$

où :

$$b = \frac{\kappa_b a_b}{\kappa_s a_s}, \quad g = \frac{\kappa_g a_g}{\kappa_s a_s} \quad \text{et} \quad r = (1-j) \frac{\alpha}{2a_s}$$

L'équation (7) 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, c-à-d à $x=0$:

$$T(0, t) = T_0 + \theta_0 + \theta_1 \cos(\omega t) - \theta_2 \sin(\omega t) \quad (8)$$

où T_0 est la température ambiante à la limite des parois externes de la cellule, et θ_0 est l'augmentation dans la température due à la composante stationnaire de la chaleur absorbée.

2.4.2 Production du signal photoacoustique

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 dans la colonne du gaz :

$$\varphi_{ac}(x, t) = \theta e^{-\sigma_g x + j\omega t} \quad (9)$$

où sa partie réelle représente la variation physique actuelle de la température dans le gaz, et qui est donnée par :

$$T_{ac}(x, t) = e^{-a_g x} [\theta_1 \cos(\omega t - a_g x) - \theta_2 \sin(\omega t - a_g x)] \quad (10)$$

où θ_1 et θ_2 sont les parties réelle et imaginaire de l'équation (7).

La figure 2.3 illustre la dépendance spatiale de la température le long de la colonne de gaz partant de la surface de l'échantillon solide jusqu'au microphone. Les paramètres de simulation utilisés pour l'échantillon sont ceux de semiconducteur ternaire CuInSe_2 . En ce qui concerne les paramètres de la cellule : pour le matériau de fond et le gaz, on a utilisé respectivement, ceux du plexiglas, et de l'air, voir Annexe 2.

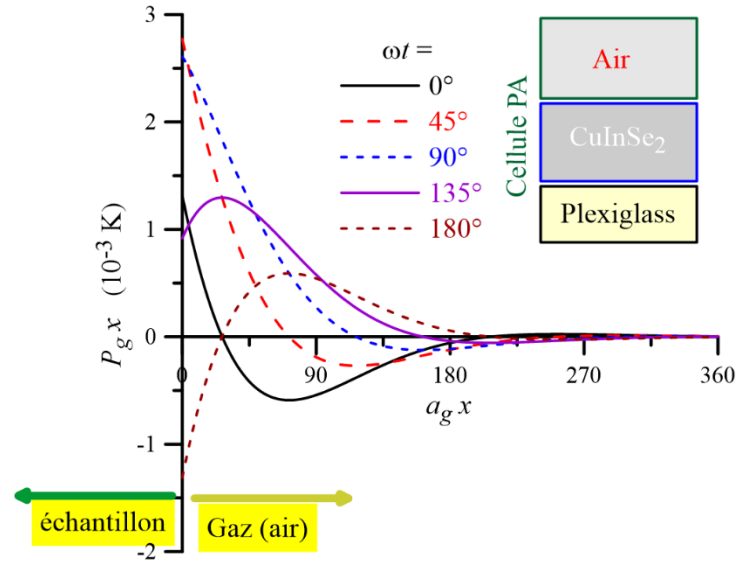


Figure 2.3 : Distribution spatiale de la dépendance temporelle de la température dans la colonne du gaz adjacente à la surface de l'échantillon, avec $f_0=112$ Hz, $L_s = 1 \mu\text{m}$.

On remarque que toutes les courbes sont réduites à e^{-1} le long de la distance de la longueur de diffusion thermique $\mu_g = 1/a_g$, Rosencwaig et Gersho [3] ont défini une couche limite d'épaisseur $2\pi\mu_g$ étant la seule à répondre thermiquement aux variations périodiques de la température à la surface de l'échantillon.

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. Le signal complexe SPA peut être démontré qu'il suit la relation suivante :

$$Q = \frac{\gamma P_0 \theta}{\sqrt{2} L_g a_g T_0} \quad (11)$$

où P_0 est la pression ambiante.

2.5 Détermination du coefficient d'absorption à partir du signal PA

Une des plus importantes propriétés optiques des semiconducteurs est leurs spectres d'absorption. Dans la mesure d'un spectre d'absorption optique des semiconducteurs, il est trouvé très souvent que ce spectre expose des queues d'absorption à des énergies de photons au-dessous du front d'absorption, et qui peuvent avoir leurs origines dans la dispersion de la lumière aux imperfections du cristal. Si cet effet est important, comme dans le cas des

échantillons polycristallins, ceci empêche une détermination fiable des impuretés induites suite aux processus d'absorption.

En principe, cet obstacle peut être évité si la SPA est utilisée, puisque seule l'énergie absorbée est convertie chaleur, et delà en une onde sonore contribuant ainsi au signal mesuré. En plus, il a été établi que des coefficients d'absorption optique sur une large gamme ($\alpha = 1 \text{ à } 10^5 \text{ cm}^{-1}$) peuvent être mesurés à l'aide de cette technique.

Maintenant si l'on suppose que l'on vient de mesurer un spectre photoacoustique d'un échantillon de n'importe quelle forme, comment peut-on déterminer son spectre d'absorption respectif ? Les relations trouvées sont très complexes, et à moins de passer par des méthodes mathématiques numériques très pénibles, qui exigent beaucoup de temps d'informatisation, il est difficile d'extraire le coefficient d'absorption à moins de passer par des simplifications.

L'équation (7) peut être simplifiée si nous considérons que l'échantillon est optiquement opaque ($\alpha\mu_s \ll L_s$), c'est-à-dire que le faisceau lumineux est absorbé le long d'une distance qui est petite en comparaison avec L_s . Deux cas sont à envisager :

- Le premier cas représente un solide optiquement opaque et thermiquement mince d'où $\mu_s \gg L_s$ et le signal photoacoustique se trouve indépendant du coefficient d'absorption, mais il est inversement proportionnel à la fréquence de modulation.
- Le deuxième cas inclut les échantillons optiquement opaques et thermiquement épais d'où $\mu_s \ll L_s$, le cas du semiconducteur CuInSe_2 .

De ce cas, l'équation (7) devient :

$$\theta = \frac{\alpha I_0}{2\kappa_s(\alpha^2 - \sigma_s^2)} \frac{r-1}{g+1} \quad (12)$$

Puisque $g \ll 1$ quel que soit le type de gaz que l'on peut utiliser, le signal photoacoustique se réduit à :

$$P_g = \frac{A\alpha\mu_s}{\sqrt{(\alpha\mu_s+1)^2+1}} \exp j \left\{ \omega t - \frac{\pi}{4} - \arctan \left(\frac{\alpha\mu_s+2}{\alpha\mu_s} \right) \right\} \quad (13)$$

où A est une constante qui est donnée par l'expression suivante :

$$A = \frac{\gamma P_0 I_0 \sqrt{\alpha_g \alpha_s}}{2L_g T_0 \kappa_s}$$

La tangente du déplacement de la phase par rapport au faisceau lumineux incident est :

$$\tan(\phi) = \alpha\mu_s + 1 \quad (14)$$

En manipulant l'équation (13), on aura :

$$\alpha = \frac{1}{\mu_s} \frac{q^2 + q\sqrt{2-q^2}}{1-q^2} \quad (15)$$

où $q = |P_g \omega|/A$ est l'amplitude du signal PA normalisé.

L'équation (15) décrit le coefficient d'absorption d'un échantillon solide très épais en fonction de l'amplitude du signal PA, celui que l'on mesure en général.

2.6 Cellules photoacoustiques et le spectrophotomètre SPA

La cellule d'un spectromètre PA est la chambre contenant en plus de l'échantillon à étudier le microphone ou le transducteur. Toutes les études théoriques prédisent que l'amplitude du signal PA atteignant le microphone dépend de la taille de la cellule. En général, l'amplitude du signal PA augmente lorsque les dimensions de la cellule sont réduites. Différentes formes de cellules PA ont été rapportées dans la littérature. Ces cellules peuvent être classées selon l'échantillon à étudier en deux groupes : celles conçues pour des échantillons gazeux et celles pour les échantillons solides. Pour le premier cas, le microphone est le plus utilisé pour la détection. En ce qui concerne le deuxième cas on utilise soit un microphone soit un capteur piézo-électrique ou bien les deux simultanément.

Notre spectrophotomètre est basé sur la méthode de détection au microphone. La méthode est indirecte puisqu'elle repose sur le couplage thermique partant de l'échantillon vers la colonne du gaz, tandis que la détection à base d'un capteur piézo-électrique est directe. Cette dernière offre une plus grande gamme de fréquences de modulation.

Plusieurs cellules de différentes formes et de différents matériaux ont été réalisées au sein du laboratoire. La Figure 2.4 montre deux exemplaires. La deuxième cellule a l'avantage d'avoir un volume de gaz variable permettant ainsi d'analyser des échantillons de différentes formes et dimensions.

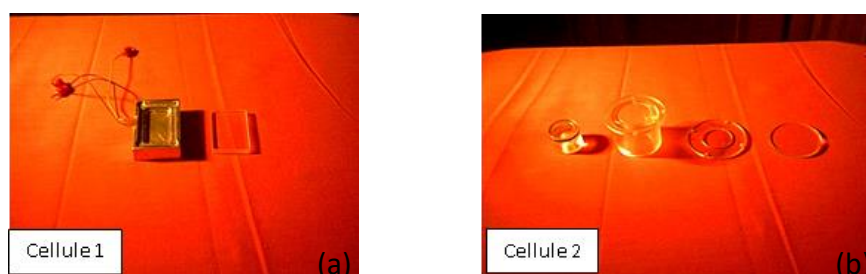


Figure 2.4 : Cellules photoacoustiques utilisées dans les mesures SPA.

Le spectromètre photoacoustique ainsi monté au sein de notre laboratoire est montré dans la figure 2.5. Une lampe halogène au Xénon à arc court de puissance de 300 W est utilisée comme source de rayonnement. Le faisceau lumineux est modulé ON-OFF à l'aide d'un hacheur servo-contrôlé mécaniquement à une certaine fréquence selon le besoin. Le faisceau lumineux est dispersé à l'aide d'un monochromateur de haute précision, 0.06 mm/0.25 nm, dans la région optique proche à l'infrarouge. Ce dernier a une ouverture de $f/4$ avec une longueur de focalisation de 22 cm. Dans la région d'intérêt (0.7 à 1.4 eV) on utilise un réseau ayant une efficacité supérieure à 70% et d'un très faible niveau de lumière dispersée de moins que 0.05%. Le faisceau monochromatique modulé est ensuite filtré à l'aide d'un filtre qui ne laisse passer que la lumière de longueurs d'ondes proches à l'infrarouge (dans le cas où cette région du spectre est d'intérêt), ainsi rejetant toute lumière qu'elle soit UV ou visible. Le

faisceau est ensuite dirigé à l'aide d'un miroir elliptique $f/0.7$. Celui-ci sert à focaliser le faisceau lumineux sur l'échantillon qui se trouve à l'intérieur de la cellule photoacoustique, de telle sorte que le rayon incident illumine seulement la partie désirée de l'échantillon. La cellule PA est de type gaz – microphone. Elle est faite pour opérer loin de sa fréquence de résonance. Le microphone utilisé est de type BT1753 fabriqué par Knowles Electronics. Il est attaché à la partie extérieure de la cellule en utilisant une résine pour éviter tout genre de fuite de gaz où d'échange de gaz entre la partie intérieure de la cellule et l'extérieur. Il est connecté à travers un canal menant au compartiment de l'échantillon, et ceci pour éviter tout contact avec la lumière. Le signal de sortie du microphone détecté en phase (le signal PA) est en premier lieu amplifié en utilisant un amplificateur de précision AC ayant des pré-filtres. Ce signal ensuite alimente un amplificateur lock-in qui comprend un détecteur de phase sensible (PSD) et l'unité de référence. Cette unité fournit la fréquence de modulation à l'hacheur. Un computer fait l'acquisition des données à travers l'interface IEEE 488. Ce computer contrôle aussi le monochromateur dans son balayage des longueurs d'ondes. Tout le système s'exécute sous un environnement de LABVIEW.

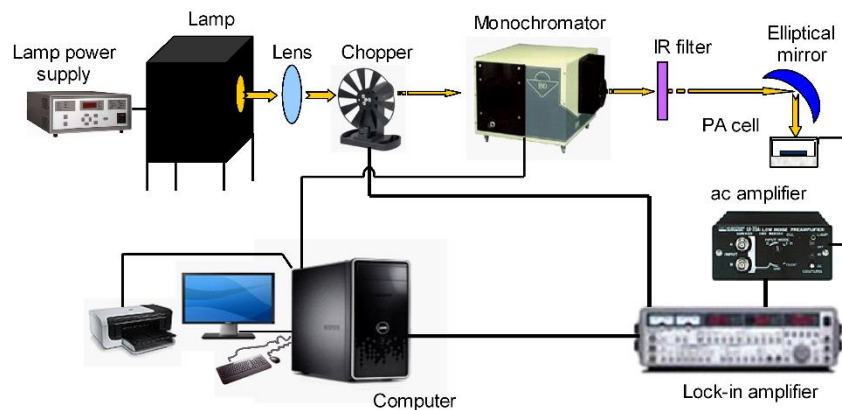


Figure 2.5 : Le spectromètre de photoacoustique.

2.7 Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté le principe de base de la technique spectroscopique de photoacoustique. On a revu le modèle théorique de l'effet photoacoustique dans les solides massifs qui est utilisé dans l'interprétation des mesures pratiques issues de cette technique. La relation exprimant le coefficient d'absorption optique en fonction de la réponse d'amplitude du signal photoacoustique normalisé a été extraite. L'instrumentation du spectrophotomètre ainsi que la cellule PA utilisés dans les mesures ont été décrites.

Références

- [1] 19th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena (ICPPP19), Bilbao, Spain, from July 16 to 20, 2017.
- [2] 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.
- [3] A. Rosencwaig, A. Gersho, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 64.
- [4] A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic spectroscopy*, Wiley, New York, 1980.
- [5] A.G. Bell, *Am. J. Sci.* 20 (1880) 305.
- [6] L.B. Kreuzer, *J. Appl. Phys.* 42 (1971) 2936.
- [7] Rayleigh (Lord), *Nature* 23 (1881) 274.
- [8] F.A. McDonald, G.C. Wetsel, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 2313.
- [9] N. Bandeira, H. Closs, C.C. Ghizoni, *J. Photoacoust.* 1 (1982) 275.
- [10] L.C.M. Miranda, *J. Appl. Opt.* 21 (1982) 2923.
- [11] V.A. Sablikov, V.B. Sandomirskii, *Phys. Stat. Sol. (b)* 120 (1983) 471.
- [12] A. Zegadi, Photoacoustic study of CuInSe₂ single crystal, thèse de PhD, Université de Salford (Grande Bretagne), 1994.

Chapitre 3



La Spectroscopie Transitoire des Niveaux Profonds (DLTS/MCTS)

La Spectroscopie Transitoire des Niveaux Profonds (DLTS/MCTS)

3

3.1 Introduction

La spectroscopie transitoire des niveaux profonds (DLTS) est une technique puissante de caractérisation des semiconducteurs. Elle est utilisée pour analyser et identifier les niveaux profonds. Elle a été proposée par Lang en 1974 [1]. Elle répond à des critères que l'on ne peut trouver dans d'autres techniques, telles que sa capacité de séparer les pièges à porteurs majoritaires ou à porteurs minoritaires, d'obtenir des informations concernant les concentrations, les niveaux énergétiques et les sections efficaces de capture des pièges. Elle est aussi applicable à la détection des niveaux radiatifs ou non radiatifs.

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

3.2 Propriétés d'une jonction Schottky

Lorsqu'un métal se met en contact avec un semiconducteur, une barrière de potentiel se forme qui est due au déplacement des électrons du métal vers le semiconducteur. Cette région d'espace de charge montrée dans la Figure 4.1 dite région de déplétion W_d est donnée par l'expression suivante [2-3] :

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

où ε est la permittivité du semiconducteur, q_e est la charge de l'électron, V_D est le potentiel de diffusion et N étant la densité effective de dopage.

A l'application d'une tension inverse V_R à cette jonction, le potentiel total devient $(V_D + V_R)$ et l'expression précédente devient [2] :

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

La Figure 3.1 montre l'exemple d'une barrière de Schottky où on considère un semiconducteur de type n ayant un seul niveau profond se comportant comme un piège d'électron donneur,

qui est vide et positivement chargé au-dessus du niveau de Fermi et plein et neutre au-dessous du niveau de Fermi [3].

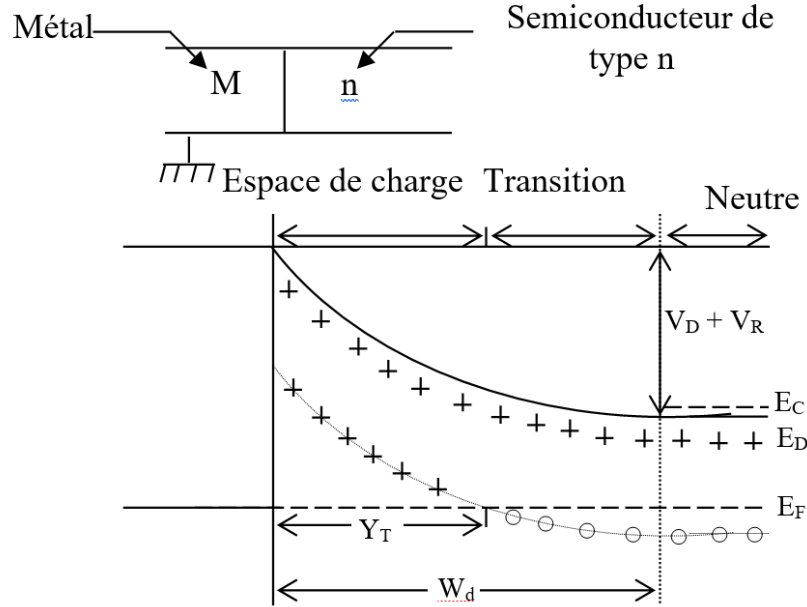


Figure 3.1 : Structure électronique d'une jonction métal – semiconducteur de type n. Y_T correspond au point d'intersection du niveau profond E_T avec le niveau de Fermi E_F .

Cet espace de charge agit comme un condensateur de plaques parallèles comprenant une couche diélectrique d'épaisseur W_d et d'une permittivité ϵ . Sa capacité C_s est donnée par [3] :

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

où A_s est la surface du contact de Schottky.

La capacité de cette région de déplétion en fonction de la tension appliquée V_a est [1] :

$$C_s = \left[\frac{q_e \epsilon N_A^2}{2(V_D + V_R)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

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

3.3 La spectroscopie transitoire des niveaux profonds (DLTS)

3.3.1 Principe de la technique

Le principe de la technique DLTS consiste dans l'analyse de l'émission et de la capture des pièges associés à la variation de la capacité d'une jonction p-n ou d'une diode Schottky. Cela est réalisé par remplissage et vidage répétitifs des pièges à l'aide des tensions de polarisation positives ou négatives appliquées à l'échantillon [3].

3.3.2 Mode DLTS capacitance des porteurs majoritaires

3.3.2.1 Capacité transitoire

La description du processus physique se produit durant la transition de capacitance [4]. L'explication de ce processus nécessite la définition du terme piège. Ce dernier est référé à n'importe quel état de défaut observé par la spectroscopie de capacitance. On définit deux classes de défauts en termes de leurs propriétés d'émission thermique dans la couche de déplétion, appelés pièges à porteurs minoritaires et à porteurs majoritaires. Le piège à porteur majoritaire est défini comme un défaut où le taux de l'émission thermique correspondant e_{maj} est plus large que celui correspondant au porteur minoritaire e_{min} . Le piège à porteur minoritaire a une définition inverse, $e_{min} \gg e_{maj}$. La Figure 3.2 illustre cette définition et présente un piège électron $e_n \gg e_p$ et un piège trou $e_p \gg e_n$ [3].

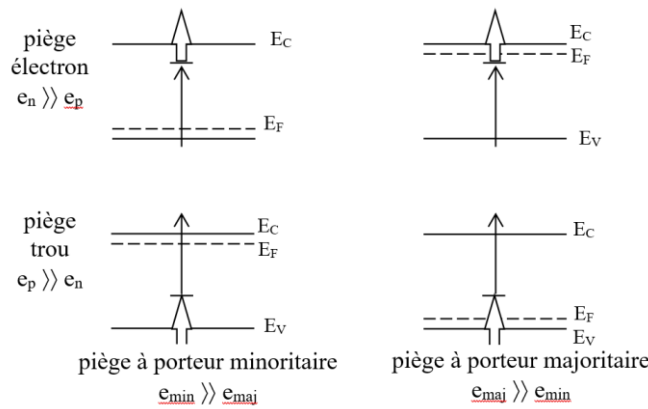


Figure 3.2 : Définition des termes piège à porteur minoritaire et piège à porteur majoritaire (colonne verticale), piège électron et piège trou (ligne horizontale). e_n et e_p sont indiqués par la largeur de la flèche.

Les taux d'émissions thermiques sont proportionnels à la constante de Boltzmann k_B , le taux d'émission thermique d'un électron est donné par [2,4] :

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

avec

$$V_{thn} = \left(\frac{3k_B T}{m_e^*} \right)^{1/2}, \text{ et}$$

$$N_C = 2 \left(\frac{2m_e^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$$

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

Pour un piège trou [3] :

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

avec

$$V_{thp} = \left(\frac{3k_B T}{m_t^*} \right)^{1/2}, \text{ et}$$

$$N_V = 2 \left(\frac{2m_t^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$$

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

Ces taux d'émission thermiques e_n et e_p sont aussi donnés en fonction de la température en substituant N_C , N_V , V_{thn} et V_{thp} par les équations suivantes [1-4] :

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

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

On définit aussi un autre processus dit processus de la capture qui est dû soit aux porteurs majoritaires ou minoritaires. Les taux de capture C_n et C_p déterminent les caractéristiques du défaut. Si $C_n > C_p$ le défaut correspond à un piège électron et lorsque $C_p > C_n$ le défaut correspond à un piège trou. Si $C_n \approx C_p$ le défaut correspond à un centre de recombinaison. Le taux de capture dû à un piège électron est donné par [3] :

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

Pour un piège trou :

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

avec

$$n = N_C \exp \left(-\frac{(E_C - E_T)}{k_B T} \right)$$

et

$$p = N_V \exp \left(-\frac{(E_T - E_V)}{k_B T} \right)$$

où n et p correspondent, respectivement, aux concentrations des électrons et des trous.

Les transitions électroniques dans la région d'espace de charge contribuent entièrement au processus de l'émission. La diminution de porteurs mobiles dans la région d'espace de charge provoque une impossibilité de faire remplir ces pièges par le processus de la capture. Uniquement le processus de l'émission peut être observé suite à l'introduction forcée de porteurs qui vont être capturés. Cette préparation des états de charges de défauts est accomplie par l'application des impulsions de tensions soit positives ou négatives à la jonction et la transition se fait d'une manière contrôlée [4].

Dans le cas des porteurs majoritaires, l'impulsion est nommée impulsion des porteurs majoritaires. Elle réduit momentanément la tension inverse V_R appliquée à la diode jusqu'à ce qu'elle devienne nulle ($V_R = 0 \text{ V}$) et elle introduit seulement les porteurs majoritaires comme indiqué sur la figure 3.3 [3-4].

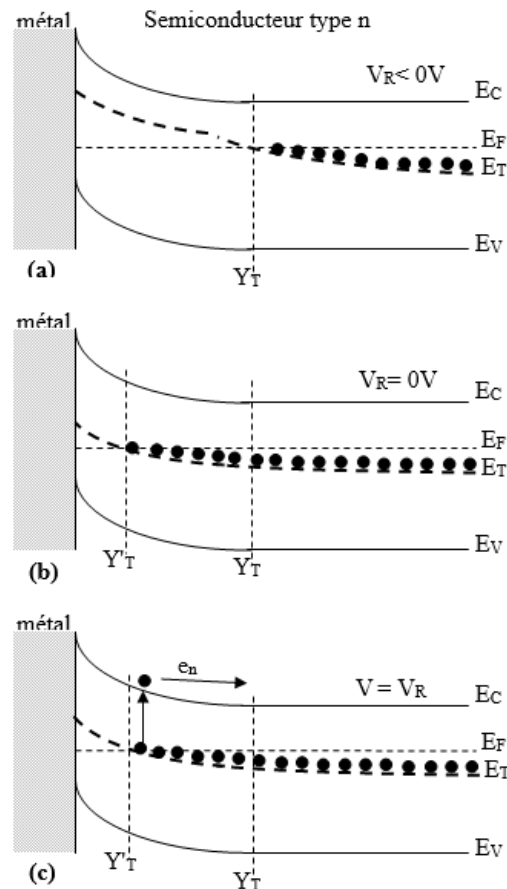


Figure 3.3 : Diagramme d'énergie d'une jonction métal – semiconducteur de type n. **(a)** Durant la polarisation inverse V_R , **(b)** Pendant l'impulsion de polarisation et $V_R = 0 V$ et **(c)** Après l'application de l'impulsion de polarisation et la jonction est sous la tension initiale V_R .

Dans la première phase, comme il est illustré dans la figure 3.3(a), l'échantillon est sous une tension initiale inverse. Le niveau de piège est occupé par les électrons jusqu'à l'intersection du niveau de ce dernier avec le niveau de Fermi (Y_T). Les états dans la région d'espace de charge sont vides car aucun porteur mobile n'est valable pour le processus de la capture. Par contre dans la deuxième phase, la figure 3.3(b), l'impulsion de tension est appliquée sous un test qui réduit la tension négative dans l'échantillon jusqu'au maximum ($V_R = 0 V$). Cette différence de potentiels réduite permet au niveau de Fermi de bouger vers l'interface du métal - semiconducteur et le point d'intersection prend une nouvelle position Y'_T où le niveau de Fermi est presque le même que celui de piège ($E_F \approx E_T$). Les états de pièges entre Y_T et Y'_T deviennent occupés par les électrons, créant ainsi des porteurs majoritaires valables pour la capture. Durant cette impulsion, la largeur de la région d'espace de charge diminue et sa capacité augmente. La troisième phase de l'expérience représente la situation après l'application de l'impulsion de tension qui est montrée dans la figure 3.3(c). L'échantillon est à nouveau sous une tension négative et la région de déplétion s'étend à nouveau, ceci est dû à l'augmentation de la différence de potentiels et Y_T s'étend d'une manière large de l'interface, en prenant la position initiale Y_T [1].

La Figure 3.4 illustre la transition obtenue durant la l'impulsion de polarisation, qui est une fonction qui dépend du temps et avec une constant de temps égale à l'inverse du taux d'émission des porteurs majoritaires $(e_n)^{-1}$. Elle est proportionnelle à la densité d'espace de charge de la jonction et décrite comme suit [3] :

$$C(t) \propto \exp(-e_n t) \quad (9)$$

L'amplitude de cette transition des porteurs majoritaires est négative [4].

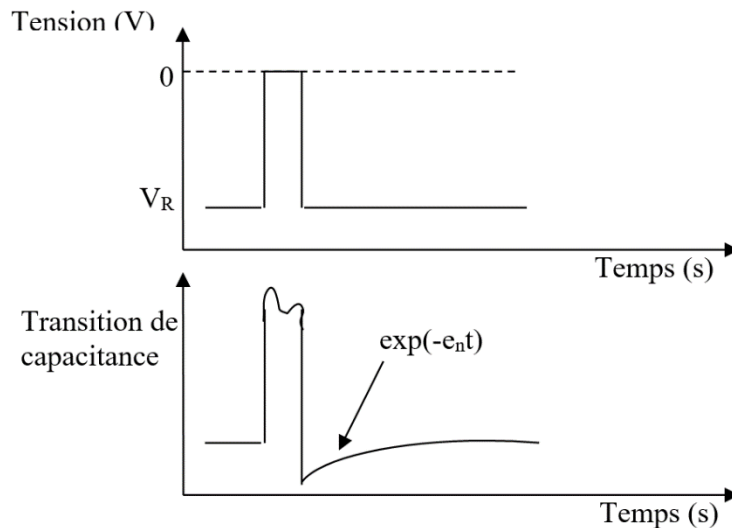


Figure 3.4 : Evolution de la transition de capacité durant la polarisation.

La caractéristique importante de la technique DLTS consiste dans la possibilité de mettre une fenêtre d'observation du taux d'émission, de telle manière que les appareils de mesure répondent uniquement aux transitions ayant une constante de temps comprise dans cette fenêtre. Comme la vitesse d'émission d'un piège varie avec la température, l'appareil va montrer une réponse maximale (pic) à la température où le taux d'émission thermique est égal à la valeur fixée par l'instrument. La Figure 3.5 montre la courbe de l'énergie d'activation typique. Elle montre comment le système de mesure répond seulement à la transition dans de la fenêtre sélectionnée et peut résoudre le signal de différents pièges comme une fonction de la température [1-4].

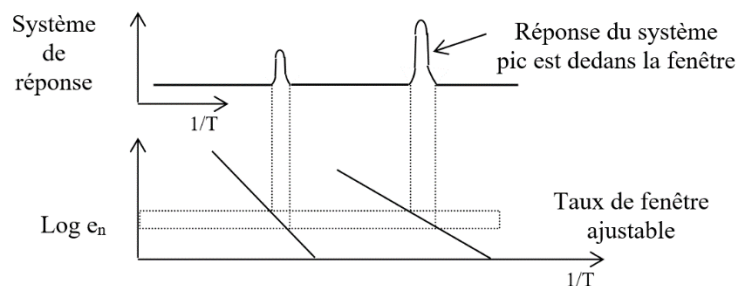


Figure 3.5 : Principe de mesure de la DLTS avec une fenêtre.

La profondeur du piège est déduite du graphe de $\text{Log}(e_n)$ ou $\text{Log}(e_p)$ en fonction de $1000/T$ et de présenter la pente de la ligne droite résultante comme l'énergie d'activation du piège [2].

La méthode usuelle pour mesurer la transition de capacitance est la technique double boxcar. Cette dernière permet de sélectionner précisément le taux de fenêtre comme illustré dans la Figure 3.6. Son principe consiste à la mesure de la capacité à deux instant t_1 et t_2 après l'impulsion de remplissage. Après chaque mesure on modifie la température [5].

A la fin on peut tracer le signal DLTS normalisé $S(T)=C(t_2)-C(t_1)$, voir la Figure 3.6. Cette fonction passe par un maximum produit à un temps $\tau_{\max}$ donné par [4] :

$$\tau \frac{1}{e_n} \frac{t_1 - t_2}{\ln(t_1/t_2)_{\max}} \quad (10)$$

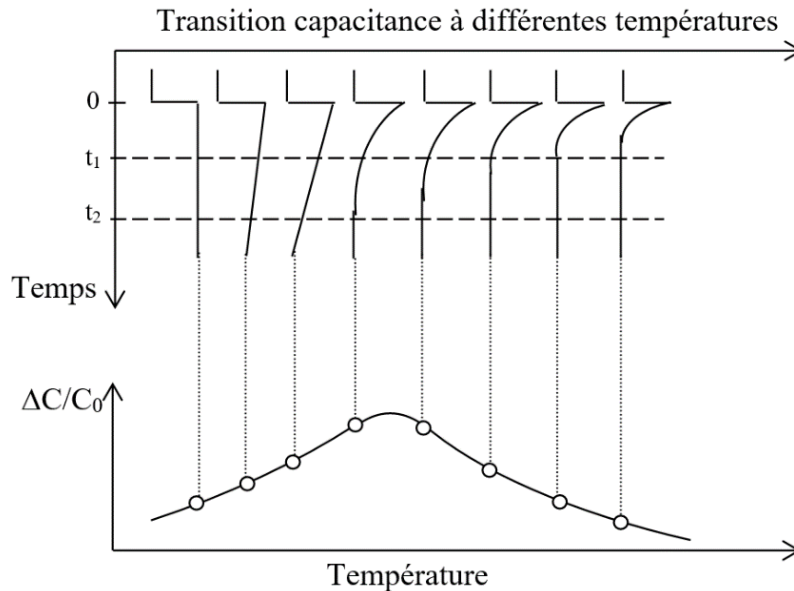


Figure 3.6 : Développement de la transition capacitance à différentes températures et production du pic à travers la fenêtre d'observation.

3.3.2.2 Détermination des paramètres d'un défaut profond

La transition est le résultat obtenu à la sortie du capacitancemètre utilisé pour mesurer la capacité de la barrière de Schottky. La mesure de cette dernière est sensible en particulier à l'influence directe du niveau profond sur la largeur de la couche de déplétion. De la transition obtenue on peut déterminer les paramètres suivants [3-4] :

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

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

où ΔC est le changement de capacitance à $t = 0$ dû à l'impulsion de tension, C_0 est la capacité de la diode sous les conditions initiales de la polarisation inverse et N_D est le niveau de donneur [1-2].

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

$$\ln \left(\frac{e_n}{T^2} \right) V \frac{1000}{T^2} \quad (12)$$

où E_T est calculée de la pente du graphe d'Arrhenius. Cette valeur est utilisée à identifier le piège présent et sa profondeur [2].

- La section efficace de la capture σ_n ou σ_p qui est le troisième paramètre important à déterminer. Elle traduit la surface dans laquelle le porteur libre doit s'approcher du centre pour être capturé [1].

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

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

avec τ le temps caractéristique de remplissage.

3.3.3 Instrumentation

Un système de mesure de DLTS est donné par le schéma bloc aussi bien par une image dans la Figure 3.7. Le système doit fournir la mesure de la température de l'échantillon et à permettre son changement d'une basse température (20 K ou 80 K) à la température ambiante et même plus que cela. Le taux de montée de la température doit être assez bas pour s'assurer que l'échantillon contenu dans le cryostat soit à la même température que le thermocouple ou autre dispositif qui donne l'indication de température pour le spectre DLTS.

Le générateur d'impulsion produit les cycles de remplissage et de dépeuplement des pièges. Les tensions produites aux bornes de la jonction semiconductrice et les transitions de la capacitance correspondantes sont des cycles répétitifs. La durée nécessaire des impulsions de remplissage dépend sur les sections efficaces des pièges étant sous l'étude, généralement une durée de 100 μs est suffisamment longue, mais pour quelques autres semiconducteurs, celle-ci peut s'étendre jusqu'à quelques millisecondes [1].

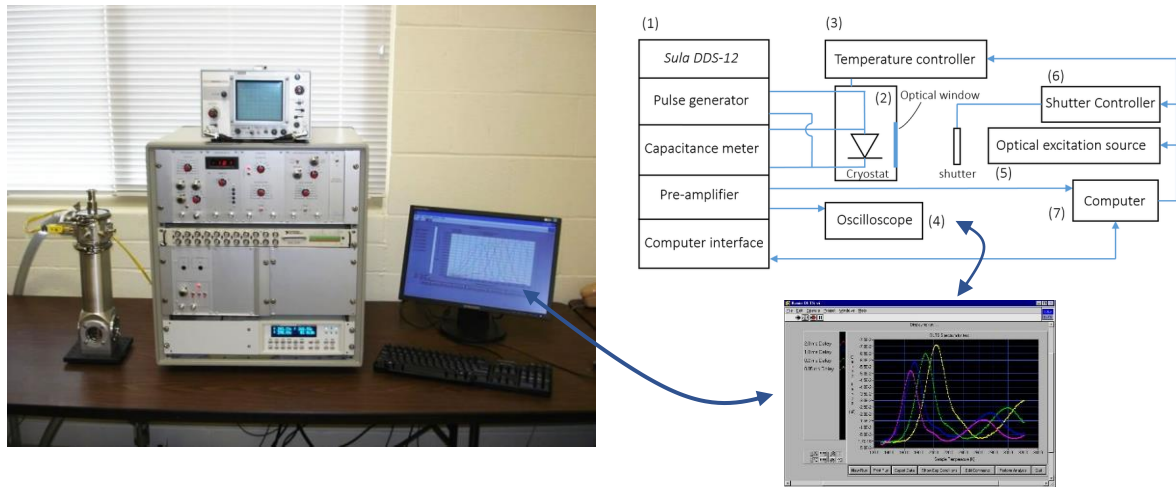


Figure 3.7 : Schéma bloc et image de l'instrumentation de la DLTS.

3.4 Mode DLTS à capacitance des porteurs minoritaires (MCTS)

La technique DLTS pour les pièges à porteurs minoritaires est très similaire en principe et en procédure pratique à celle des pièges à porteurs majoritaires, mais il existe une différence qui réside dans l'étape de remplissage des pièges, dans ce cas, c'est les pièges minoritaires qui vont être remplis [2]. Le remplissage de porteurs minoritaires peut être accompli soit électriquement soit optiquement [1].

3.4.1 MCTS utilisant une impulsion électrique

La méthode de remplissage électrique est utilisée pour l'étude des pièges trous (électrons) d'un semiconducteur type n (p) dans une jonction p-n (n-p) [1]. Les mesures de MCTS, voir la Figure 3.8, sont pareilles à celles montrées dans les Figures 3.3 et 3.4 pour le cas de la technique DLTS des porteurs majoritaires. Seulement, durant l'impulsion de remplissage, la jonction est polarisée en tension directe [1-2].

Le niveau profond des porteurs minoritaires, au contraire de celui des porteurs majoritaires n'exige aucune intersection avec le niveau de Fermi E_F à une tension inverse ou nulle. La Figure 3.8 illustre le diagramme d'énergie d'une jonction semiconductrice p-n sous une tension inverse V_R et durant l'application de l'impulsion de remplissage. L'échantillon est maintenu à une tension négative, puis une impulsion de tension est appliquée, mais cette fois-ci elle entraîne l'échantillon à une tension directe (positive) de telle manière que les porteurs minoritaires seront injectés. Pour une durée d'impulsion, le niveau de Fermi des porteurs minoritaires reste complètement sous E_T . Donc, il y a une capture rapide de porteurs minoritaires.

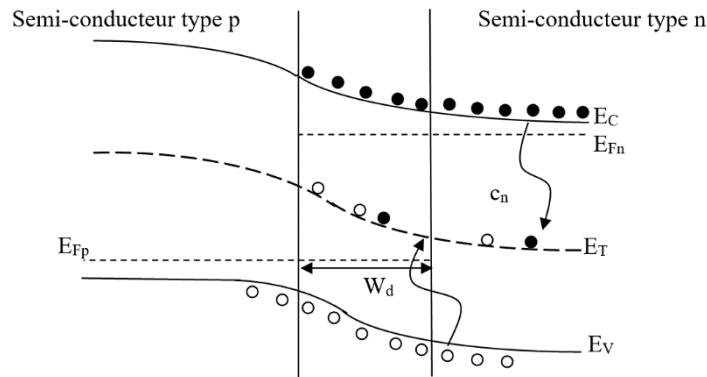


Figure 3.8 : Diagramme d'énergies d'une jonction p-n. La situation durant l'application de l'impulsion de tension dans MCTS. Les états des pièges mineurs supérieurs à E_F sont remplis de porteurs de charges minoritaires.

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

La transition de capacitance produite par les porteurs minoritaires est opposante à celle produite par les porteurs majoritaires et d'amplitude positive [1]. Cette transition est représentée en fonction de temps dans la Figure 3.9 avec une constante de temps égale à $1/e_p$ (les porteurs minoritaires dans le semiconducteur de type n sont les trous) [4].

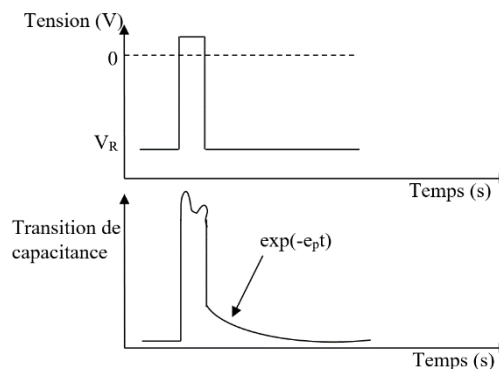


Figure 3.9 : Evolution de la transition de capacité due aux porteurs minoritaires durant la polarisation.

En plus à des pièges minoritaires, si le semiconducteur contient quelques pièges à porteurs majoritaires, ces derniers deviennent ainsi occupés durant l'impulsion de remplissage du cycle DLTS et la transition de capacitance doit être une fonction décroissante du temps ($e_{\min}$) à certaines températures et une fonction croissante du temps ($e_{\max}$) à d'autres températures [1]. Si l'analyseur du signal répond avec différentes polarités de sortie à deux types de transition, le spectre DLTS peut montrer des pics négatif et positif dus, respectivement, aux pièges à porteurs minoritaires et à porteurs majoritaires [1,3].

3.4.2 MCTS utilisant l'impulsion optique

Si la jonction utilisée est celle de Schottky, l'injection des porteurs minoritaires est effectuée optiquement [2]. Cette jonction est maintenue à une tension inverse constante, puis illuminée périodiquement à travers la couche du métal par une lumière où l'énergie du photon $h\nu$ est supérieure à celle de la bande interdite E_g . Comme la lumière produit des trous libres et des électrons libres par l'excitation des électrons de la bande interdite, ils peuvent être capturés par les pièges trous ou les pièges électrons dans la région de déplétion, voir la Figure 3.10 [1].

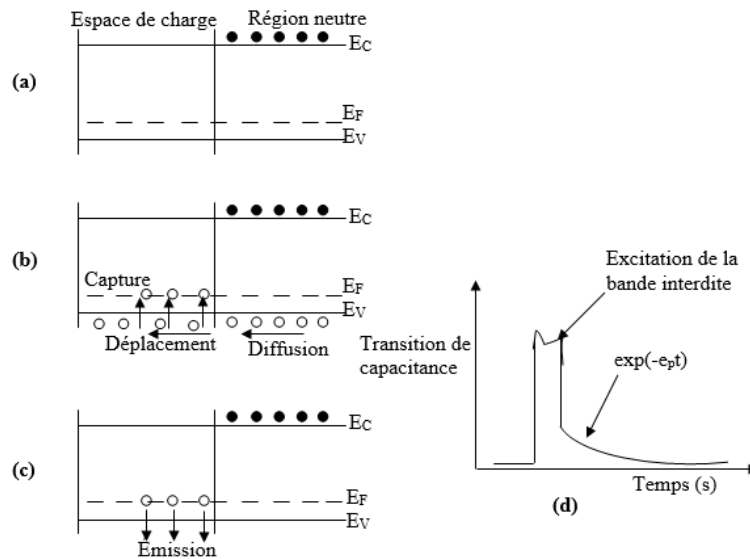


Figure 3.10 : Diode Schottky durant l'application de l'impulsion optique et la transition correspondante. **(a)** Application d'une tension négative ; **(b)** Capture des trous ; **(c)** Emission des trous capturés et **(d)** Transition de capacité.

La Figure 3.10(a) montre que la diode de Schottky est sous une tension négative, puis illuminée par une lumière d'énergie de photon supérieure à celle de la bande interdite. Le champ électrique dans la couche de déplétion emporte les trous au-delà sa limite à travers le courant de déplacement. Les trous de la bande interdite vont être capturés, la Figure 3.10(b). Après l'impulsion, le niveau du piège doit émettre les trous capturés de la couche de déplétion

comme montré dans la Figure 3.10(c). Ceci cause un changement de capacité qui est dû à la réduction de l'espace de charge dans le semiconducteur. Le taux d'émission e_p produit une transition inverse avec diminution de capacité, la Figure 3.10(d) [4].

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, on a revu le principe de fonctionnement de la technique DLTS, qui est une technique bien établie dans le monde des semiconducteurs. La spectroscopie transitoire des niveaux profonds (DLTS) et la spectroscopie des porteurs minoritaires (MCTS) sont des techniques très appropriées pour l'étude des défauts profonds dans les semiconducteurs. La DLTS est limitée aux pièges à porteurs majoritaires, alors que la technique MCTS peut offrir un spectre qui contient l'ensemble (les pièges à porteurs minoritaires et à porteurs majoritaires).

Références

- [1] D.V. Lang, Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors, J. Appl. Phys. 45 (1974) 3023-3032.
- [2] D.W. Palmer, Characterisation of semiconductors by capacitance Methods, IOP Publication, 1990.
- [3] G.L. Miller, D.V. Lang, L.C. Kimerling, Capacitance transient spectroscopy, Ann. Rev. Mater. Sci. 7 (1977) 377-418.
- [4] T.R. Hanak, A.M. Bakry, D.J. Dunlavy, F.A. Elfotouh, R.K. Ahrenkiel, M.L. Timmons, Deep level transient spectroscopy of AlGaAs and CuInSe₂, Sol. Cells 27 (1989) 347-356.
- [5] N. Christoforou, J.D. Leslie, S. Danaskimas, Study of deep levels in CuInSe₂ by deep level transient spectroscopy measurement on CdS/CuInSe₂ solar cells, Sol. Cells 26 (1989) 197-214.

Chapitre 4



Etude Comparative sur les
Défauts Profonds dans le
 CuInSe_2 sur la base des Mesures
de DLTS/MCTS et la
Photoacoustique

Etude Comparative sur les Défauts Profonds dans le CuInSe_2 sur la base des Mesures de DLTS/MCTS et la Photoacoustique

4

4.1 Introduction

La formation et l'impact de niveaux de défauts profonds dans Cu(In,Ga)Se_2 et ses associés d'alliages sur les performances des dispositifs n'ont toujours pas été compris. La détection des défauts, la détermination du type et de l'énergie d'activation, puis leur identification sont essentiels pour appréhender leur impact sur l'efficacité du dispositif [1-2].

La spectroscopie transitoire de niveau profond (DLTS) est une technique de caractérisation bien établie utilisée avec les semiconducteurs. Elle est utilisée pour analyser et identifier les niveaux profonds. Elle a été proposée par Lang en 1974 [3]. Elle répond à des critères qui ne peuvent pas être trouvés dans d'autres techniques, telles que sa capacité à séparer les pièges de porteurs majoritaires et minoritaires, afin d'obtenir des informations sur les concentrations, les niveaux d'énergie et les sections droites de capture des pièges. Elle est également applicable à la détection de niveaux radiatifs ou non-radiatifs. Le principe de la technique DLTS consiste en l'analyse de l'émission et la capture des pièges associés à la variation de la capacité d'une jonction p-n ou d'une diode Schottky. Ceci est accompli en remplissant et en vidant de manière répétée les pièges en utilisant les tensions de polarisation positives ou négatives appliquées à l'échantillon [3].

Ici, les niveaux profonds ont été caractérisés par deux techniques. DLTS est la technique qui permet la détection de tout piège à porteurs majoritaire présent dans le matériau. La spectroscopie transitoire de porteurs minoritaires (MCTS) permet de détecter tout piège de porteurs minoritaires présent. Elles sont des techniques standard dans la communauté des semiconducteurs [4].

De nombreuses recherches sur CuInSe_2 et ses alliages Cu(In,Ga)Se_2 ont pour objectif la caractérisation du cristal ou de la couche mince juste après leur croissance, puis l'exposition du cristal à divers traitements de température, suivie d'une nouvelle caractérisation du cristal. De cette manière, les changements observés dans l'activité électrique peuvent être utilisés pour élucider la nature et le comportement de la chimie du défaut présent. La nécessité de

déposer des contacts métalliques sur la surface de CuInSe₂ pour effectuer la technique de caractérisation DLTS/MCTS est une procédure qui peut être évitée avec la technique sans-contacts de spectroscopie photoacoustique. Tous les contacts déposés doivent être soigneusement retirés de la surface du cristal après la caractérisation initiale et avant les traitements thermiques. Autrement, les couches métalliques se comporteraient comme des encapsulant ou une source de contamination. De nouveaux contacts devraient alors bien sûr être déposés pour procéder à la ré-caractérisation du cristal. Rien de tout cela ne concerne la spectroscopie photoacoustique, qui est une grande vertu de cette technique par rapport à celle des techniques de mesure par contact plus traditionnelles.

La spectroscopie photoacoustique (SPA) est une nouvelle technique non destructive mise au point qui est utilisée dans divers domaines [5]. Lorsqu'elle est utilisée pour caractériser les semiconducteurs, elle est très sensible dans les régions à faible absorption [6]. De plus, les échantillons ne nécessitent pas de préparations spéciales.

Dans ce travail, des échantillons monocristaux de CuInSe₂, crûs par la technique de Bridgman à déplacement vertical, de haute qualité sont caractérisés par trois techniques de mesure : la spectroscopie transitoire à niveaux profonds (DLTS), la spectroscopie transitoire à porteurs minoritaires (MCTS) et la spectroscopie photoacoustique (SPA).

4.2 Matériaux et méthodes

4.2.1 Echantillons non-traités

Les échantillons ont été choisis à partir du milieu de lingots crûs de la fusion de composition stoechiométrique en utilisant la technique de Bridgman [7]. La structure cristalline et les phases de la poudre prise du lingot ont été analysées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X de marque Bruker. Les principaux pics de la structure chalcopyrite étaient présents. Il a indiqué une orientation préférée de (112).

Les échantillons ont été polis des deux côtés et décapés chimiquement [6]. Nous avons sélectionné des échantillons de conductivité électrique de type p car ils sont utilisés en tant que couche absorbante dans la fabrication de cellules solaires. L'épaisseur finale est en premier lieu mesurée. Ensuite, le contenu en composition des éléments constituant les échantillons en pourcentage atomique, a été déterminé en utilisant la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS : Energy Dispersive Spectrometry) au moyen d'un microscope électronique à balayage MEB de marque JEOL JSM-7001F. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.1. Le quatrième échantillon, CIS₄, est le seul à conductivité électrique de type n. Il a été ajouté pour une raison de comparaison. Les échantillons montrent une composition habituelle qui est un peu déficitaire en cuivre, un peu excessif en indium et plus ou moins stoechiométrique en sélénium.

Nous avons utilisé l'appareil des technologies Sula pour les mesures DLTS/MCTS. Les mesures transitoires de capacité ont été effectuées à l'aide d'un capacimètre Boonton 7200 (fréquence AC 1 MHz).

L'instrumentation du spectromètre photoacoustique a été décrite dans le deuxième chapitre [6]. Le principe de la photoacoustique est basée sur la chaleur générée suite à l'absorption d'une source de rayonnement. La source lumineuse utilisée est une lampe au xénon à arc court de 300 W. La cellule photoacoustique est fabriquée en acier inoxydable et est du type à couplage microphone-gaz. Les spectres des échantillons mesurés sont normalisés par rapport à la réponse obtenue à partir d'une poudre fine de noir de carbone. La fréquence de découpage $f = 112$ Hz utilisée a été choisie de manière à ce que la chaleur générée à la suite de l'absorption de la lumière ne provienne que de l'échantillon lui-même. En effet, le signal PA n'est sensible qu'à la chaleur générée le long de la longueur de diffusion thermique $\mu_s = (2\beta_s/2\pi f)^{1/2}$ où β_s est la diffusivité thermique de CuInSe₂, $\beta_s \approx 5 \cdot 10^{-6}$ m²/s.

Tableau 4.1 : Epaisseur et composition atomique des échantillons.

Echantillon	Epaisseur	Composition atomique			$\frac{Cu}{In}$	$\frac{Cu + In}{Se}$
	L_s (μm)	(at. %)				
		Cu	In	Se		
CIS ₁	1370	23.23	26.59	50.18	0.873	0.993
CIS ₂	1100	23.57	26.24	50.19	0.898	0.992
CIS ₃	800	23.6	26.2	50.2	0.899	0.992
CIS ₄ *	720	23.4	26.25	50.35	0.891	0.986

*n-type de conductivité électrique.

4.2.2 Fabrication des jonctions

De petits cercles de contacts Schottky en aluminium ont été déposés sur le matériau (CIS), de type p. Le dépôt a eu lieu dans un système d'évaporation PVD (Phase Vapor Deposition) pompé à moins de 10^{-6} mbar.

Les points d'aluminium de 1 mm de diamètre ont été rendus suffisamment minces pour produire des contacts de redressement semi-transparents. La couverture ohmique de la face arrière a été réalisée avec une épaisse couche d'or. Les échantillons ont ensuite été collés sur une mince feuille de céramique à l'aide d'un époxy conducteur chargé d'argent, et ont été complètement séchés à la température ambiante. Ceci fournissait une bonne conductance thermique entre l'échantillon et la plate-forme de montage en cuivre, tout en assurant que l'échantillon était isolé électriquement.

4.2.3 Mesures électriques

Les points Schottky ainsi préparés ont montré de bonnes propriétés de rectification et de faibles courants de fuite. A 300 K, dans l'obscurité et avec une polarisation inverse de -3V, le courant de fuite était généralement inférieur à 25μA. Par conséquent, il n'était pas nécessaire de procéder à un traitement thermique post-dépôt pour améliorer les caractéristiques I-V, tel qu'habituellement employé par d'autres chercheurs [8]. L'exclusion de tout traitement thermique intentionnel a été jugée avantageuse, car elle minimisait la possibilité de toute diffusion des métaux en contact ou de la diffusion de toute espèce constitutive volatile.

Le contact avec les points Schottky semi-transparents a été fait avec une longueur de fil en alliage d'or de diamètre de 0.25 mm (contenant 0.9% gallium), formée en une boucle. Un bras de tension phosphore-bronze est utilisé pour maintenir cette boucle en position. Une telle disposition empêchait les points semi-transparents d'être rayés pendant le cycle thermique des expériences. Cela garantissait également que les points étaient à peine masqués de la source d'éclairage lorsque cela était applicable. Une sonde conventionnelle a été utilisée pour entrer en contact avec le revêtement d'époxy d'argent formant le contact arrière ohmique de l'échantillon et la feuille de céramique.

4.3 Résultats et discussion

4.3.1 Mesures DLTS

La mesure DLTS a été effectuée sur les échantillons CIS₁ et CIS₂ avec une impulsion de remplissage de +1.5 V et une durée de 10 ms et une polarisation inverse de -3 V. La Figure 5.1 (a) montre les traces spectroscopiques obtenues pour deux fenêtres de différents taux. Trois signatures de piège sont observées ; un pic de température moyen fusionné entre un pic de température supérieur et un autre inférieur. Le courbe d'Arrhenius extraite de ces données est présenté à la Figure 5.1 (b). Comme on peut le voir sur cette figure, l'énergie d'activation de 195 meV (à partir de l'ensemble de pics de température plus basse) est composé de beaucoup plus de points que l'un ou l'autre des deux autres niveaux. En effet, la magnitude du pic de température le plus bas n'a diminué que modérément avec des fenêtres de cadence plus lentes, contrairement à celle des deux autres pics qui ont diminué rapidement. Le système DLTS dispose de nombreux logiciels d'analyse pouvant être utilisés avec les données expérimentales stockées. La méthode habituelle pour mesurer la transition de capacité est la technique du double boxcar. Son principe consiste à mesurer la capacité à deux instants t_1 et t_2 après l'impulsion de remplissage. Après chaque mesure, la température est modifiée. A la fin, nous pouvons tracer le signal DLTS normalisé :

$$\Delta C/C_0 = (C(t_2) - C(t_1))/C_0$$

Cette relation passe par un maximum produit à un instant τ_{max} donné par [3]:

$$\tau_{max} = \frac{1}{e_n} = \frac{t_1 - t_2}{\ln(t_1/t_2)} \quad (1)$$

Le taux d'émission est donné par [9] :

$$e_n = v_{th} \sigma_n N_C e^{\left(-\frac{\Delta E_n}{k_B T}\right)} = C T^2 e^{\left(-\frac{\Delta E_n}{k_B T}\right)} \quad (2)$$

où ΔE_n est le déplacement d'énergie de la bande d'énergie appropriée, v_{th} est la vitesse thermique électrons/trous, σ_n est la section droite de capture du piège et N_C est la densité d'état effective dans la bande de conduction.

La concentration du piège N_T peut être obtenue directement à partir de la variation de capacité correspondant à un remplissage complet du piège et elle est calculée en utilisant [9]:

$$N_T = 2N_D(\Delta C/C_0) \quad (3)$$

où ΔC est le changement de capacité, C_0 est la capacité de la diode dans les conditions initiales de polarisation inverse et N_D est le niveau du donneur.

L'énergie d'activation, ΔE_n , qui est la caractéristique de chaque piège, est calculée à partir du balayage thermique du pic avec différents taux de fenêtres. L'analyse permet de construire un plot d'Arrhenius de la forme :

$$\ln\left(\frac{e_n}{T^2}\right) = \ln(C) - \frac{\Delta E_n}{k_B T} \quad (4)$$

où ΔE_n est calculé à partir de la pente du plot d'Arrhenius. Cette valeur est utilisée pour identifier le piège actuel et sa profondeur.

La section droite de capture σ_n (ou σ_p pour les trous) est le troisième paramètre important à déterminer, il est calculé en fonction de la relation :

$$\sigma_n = \frac{1}{\tau v_{th} N_T} \quad (5)$$

avec τ étant la caractéristique du temps de remplissage.

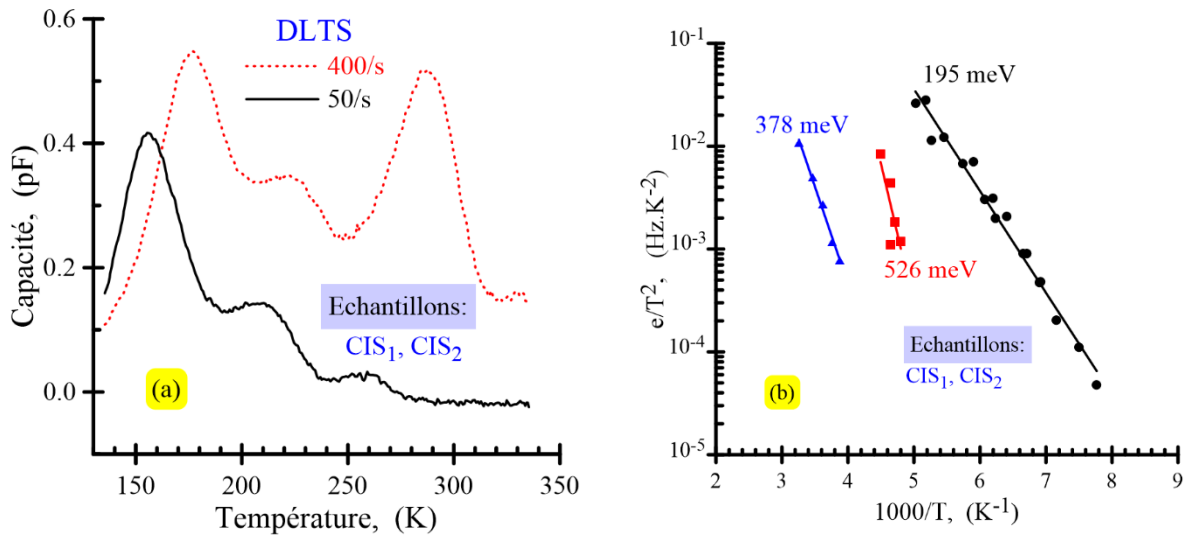


Figure 4.1 : (a) Courbes de DLTS obtenues à partir de Al/p-CuInSe₂ pour deux différents taux de fenêtres ; (b) Plots d'Arrhenius correspondants.

Le Tableau 4.2 présente le niveau d'énergie de chaque piège, la position du pic par rapport à la température dans un taux de fenêtre standard de 100 s⁻¹, ainsi que sa concentration et sa constante C. La concentration est calculée à l'aide de la valeur de la concentration du dopant superficiel estimé à $2.02 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Celle-ci a été obtenue à partir d'une mesure C-V à la fréquence de 1 MHz.

Tableau 4.2 : Niveaux observés dans la jonction Al/p-CuInSe₂.

Energie d'activation du piège	T _{peak} à 100 s ⁻¹	[Concentration]	C
Piège majoritaire de trous à 195 meV	166.5 K	$1.13 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	3.2×10^3
Piège majoritaire de trous à 526 meV	213.4 K	$5.35 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	1.44×10^4
Piège majoritaire de trous à 378 meV	267.2 K	$2.86 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	1.66×10^4
Piège minoritaire d'électrons à 271 meV	182.3 K	$9.39 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	1.09×10^5

4.3.2 Mesures MCTS

Les mesures du MCTS ont été effectuées sur les échantillons CIS₂ et CIS₃ en utilisant un biais de polarisation inverse de -1 V et une impulsion d'éclairage de remplissage du piège de 100 ms. Une diode électroluminescente infrarouge de haute puissance (DEL) de bande interdite supérieure à celle de CuInSe₂ a été utilisée comme source d'éclairage. La Figure 4.2(a) montre les traces spectroscopiques obtenues pour plusieurs différents taux de fenêtres. Une seule signature de piège peut être observée. Le plot d'Arrhenius extrait de ces données est présenté à la Figure 4.2(b). Le tableau 4.1 contient le piège ayant l'énergie d'activation de 271 meV aussi bien que sa concentration.

4.3.3 Comparaison aux précédents travaux

Pour obtenir un degré de certitude correspondant à un niveau de piège rapporté dans la littérature, il est nécessaire de comparer à la fois l'énergie d'activation et les valeurs de la section efficace de capture extrapolées. Ce dernier paramètre a rarement été publié dans les travaux rapportés sur CuInSe₂. Cependant, la comparaison de la position du pic par rapport à la température d'un taux d'émission de fenêtre standard peut être utilisée à des fins de comparaison. Le taux d'émission standard utilisé à des fins de comparaison est le taux de 100 s⁻¹. Là encore, la plupart des références n'incluent pas de tracé du taux de fenêtre spécifié ni de tracé d'Arrhenius. Il n'est donc pas possible de calculer la position du pic par rapport à la température pour un taux d'émission standard dans tous les cas. De plus, la largeur des traces

spectroscopiques, typique de la mesure DLTS sur CuInSe₂, introduira des erreurs dans la localisation de la position du pic par rapport à la température. Par conséquent, une plus grande tolérance pour les énergies d'activation présentées doit être placée sur les valeurs rapportées dans la littérature, ainsi que pour la position de pic calculée par rapport à la température pour la fenêtre standard de taux d'émission de 100 s⁻¹. Le tableau 4.3 contient les niveaux de la littérature qui se situent dans la plage des niveaux rapportés ici.

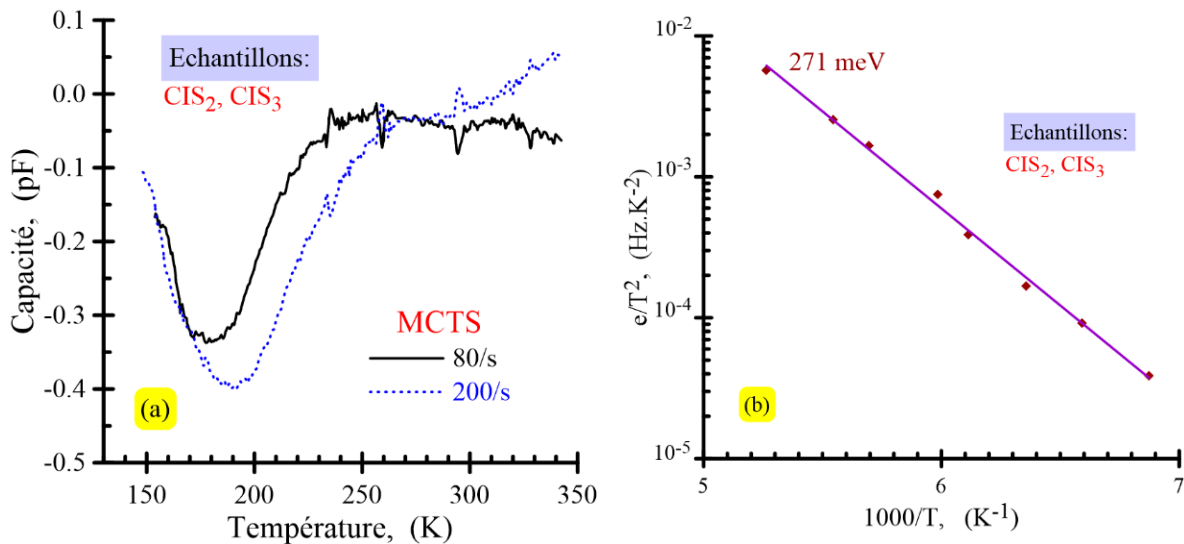


Figure 4.2 : (a) Courbes MCTS obtenues à partir de la jonction Al/p-CuInSe₂ pour deux taux de fenêtres ; (b) Plot d'Arrhenius correspondant.

Tableau 4.3 : Niveaux rapportés dans la littérature se situant dans la plage de nos résultats.

Niveau du piège	T_{peak} à 100 s ⁻¹	[Concentration]	[Dopant]	Référence
Piège trous à 234 meV	157.5 K	$1.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	Non spécifié	10
Piège trous à 200 meV	Indisponible	$2 \times 10^{12} - 4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$	$3 \times 10^{14} - 7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	11
Piège trous à 186 meV	Indisponible	Indisponible	$4.9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	8
Piège trous à 166 meV	182.7 K	$3.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	Non spécifié	12
Piège trous à 540 meV	Indisponible	$4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$	$3 \times 10^{14} - 7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	11
Piège trous à 530 meV	289.3 K	Non spécifié	Non spécifié	10
Piège trous à 520 meV	280.2 K	$2.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	$2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	8
Piège trous à 498 meV	281.9 K	9.6×10^{-2} (le dopant)	Non spécifié	13
Piège trous à 493 meV	281.1 K	Non spécifié	Non spécifié	10
Piège trous à 423 meV	263.8 K	4.8×10^{-2} (le dopant)	Non spécifié	13
Piège trous à 320 meV	Indisponible	$5 \times 10^{12} - 10 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$	$3 \times 10^{14} - 7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	11
Piège électrons à 289 meV	184.3 K	Non spécifié	Non spécifié	14

Pour le piège à trous de 195 meV, une correspondance d'activation raisonnablement proche et une très bonne correspondance d'émission standard peuvent être établies avec celles d'Abou-Elfotouh et al. [10]. Aucune tentative d'assignation n'a été faite par ces auteurs pour ce piège. Des niveaux d'énergie similaires ont été signalés pour le piège à trous de 526 meV, mais les températures d'émission sont toutes supérieures d'au moins 65 K. Ceci suggère qu'un défaut différent a été observé, pour les responsables des observations dans la littérature. Pour le piège à trous de 378 meV, le niveau rapporté par Hanak et al. [13] a la même température d'émission standard, mais une énergie d'activation supérieure de 45 meV. Cela pourrait bien être le même niveau si une tolérance de ± 25 meV est acceptée sur les deux ensembles de données. En ce qui concerne le piège à électrons minoritaire de 271 meV, un accord très étroit existe avec le niveau signalé par Ashour et al. [14], en termes d'énergie d'activation et de température d'émission standard. Aucune tentative d'assignation n'a été proposée par ces auteurs.

Les contacts métalliques sur la surface CuInSe_2 pour effectuer des mesures DLTS/MCTS peuvent être évités si la technique de spectroscopie photoacoustique est utilisée.

4.3.4 Les mesures photoacoustiques

La Figure 4.3 illustre la dépendance spectrale de la réponse photoacoustique de l'amplitude normalisée (q) mesurée à partir de quatre spécimens de CuInSe_2 , dans lesquels trois étaient de type p avant d'être utilisées dans les mesures DLTS et MCTS, et un de type n qui a été rajouté pour des raisons de comparaison. On peut distinguer trois régions distinctes constituant chaque spectre. La partie spectrale comprise entre 0.6 et 0.75 eV est présentée pour la première fois. Cela a été rendu possible par l'amélioration de la configuration géométrique de la cellule photoacoustique afin d'améliorer la réponse photoacoustique.

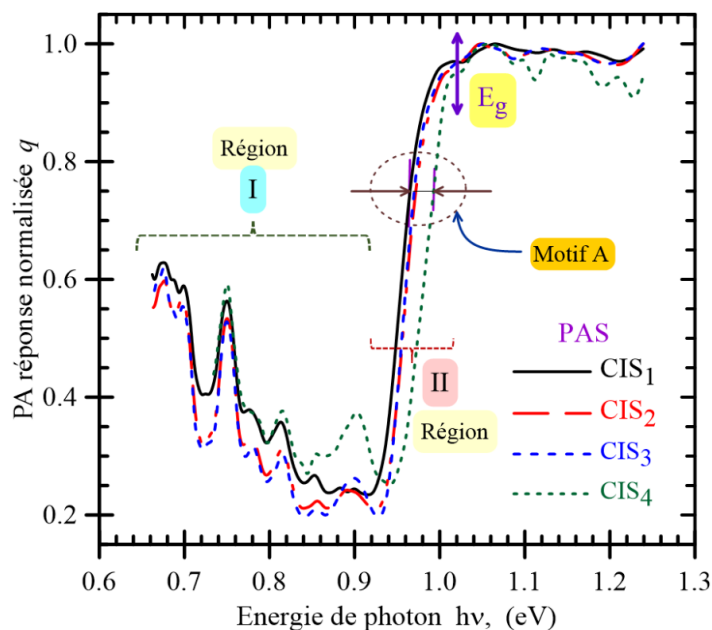


Figure 4.3 : Dépendance spectrale de la réponse photoacoustique d'amplitude mesurée à partir d'échantillons de CuInSe_2 .

La première région (I), qui s'étend de 0.6 à 0.92 eV, est la région de transparence. Les pics observés sont principalement dus à des niveaux de défauts profonds et sont dus à des transitions entre états de défaut et des bandes (conduction/valence).

La seconde région (II), qui s'étend de 0.92 eV à la limite supérieurs des spectres, contient le bord d'absorption du composé. Dans la figure on montre la limite du gap de CuInSe₂ ainsi rapportée et acceptée dans la littérature ($E_g = 1.02$ eV), qui coïncide bien avec le bord supérieur des spectres. Il convient de noter le décalage existant entre le spectre mesuré de l'échantillon de type n et ceux des échantillons de type p, que l'on indique sur la figure par le motif A. Juste après la limite, suit la région de saturation du composé dans laquelle la majeure partie de la lumière incidente est absorbée dans une très fine couche des échantillons.

Le coefficient d'absorption a été calculé à l'aide de la relation suivante [15-16] étant donné que l'amplitude normalisée de la réponse photoacoustique $q \geq 0.2$:

$$\alpha = \frac{1}{\mu_s} \frac{q^2 + q\sqrt{2-q^2}}{1-q^2} \quad (6)$$

où

$$\mu_s = (2\beta_s/2\pi f)^{1/2}$$

est la longueur de diffusion thermique, β_s est la diffusivité thermique du matériau (pour CuInSe₂ $\beta_s \approx 5 \times 10^{-6}$ m²/s), et f est la fréquence modulante.

La dépendance spectrale extraite du coefficient d'absorption près du bord fondamental est illustrée dans la Figure 4.4(a). On remarque la présence de plusieurs portions dans les spectres qui suivent une tendance linéaire. Nous observons également un épaulement (A), plus prononcé dans les échantillons de CuInSe₂ de type p, indiquant la présence de défauts peu profonds car ils sont trop proche du maximum du bord d'absorption. La Figure 4.4(b) illustre la résolution de cet épaulement en soustrayant les données du spectre de celles de l'ajustement linéaire pour la zone considérée [17]. Deux pics distincts, L_1 et L_2 , sont résolus dont le maximum est détecté à $h\nu = 1.01$ et 1.02 eV. Ce dernier, L_2 , est très proche de la bande de valence car il est dû à un état accepteur par rapport au spectre résolu de l'échantillon conducteur de type n. L_1 est détecté dans tous les échantillons, tandis que L_2 n'est présent que dans CIS₂ et CIS₃.

Afin de déterminer l'énergie d'activation de ces deux niveaux de défaut, nous devons déterminer l'énergie du gap des échantillons à partir des données d'absorption correspondantes. La figure 4.5 montre la dépendance spectrale de $(\alpha h\nu)^2$ pour le cas de l'échantillon CIS₁. La courbe révèle que la transition fondamentale est directe et que l'extrapolation de sa partie linéaire à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ donne le gap de l'échantillon, ici $E_g = 1.017$ eV, qui est en bon accord avec la littérature. Par conséquent, la différence d'énergie de photons entre E_g et les niveaux L_1 et L_2 est très faible et indique que ces niveaux sont très proches de la bande de valence ou de la bande de conduction, en l'occurrence la bande de valence (étant donné qu'il sont dus à des états accepteurs).

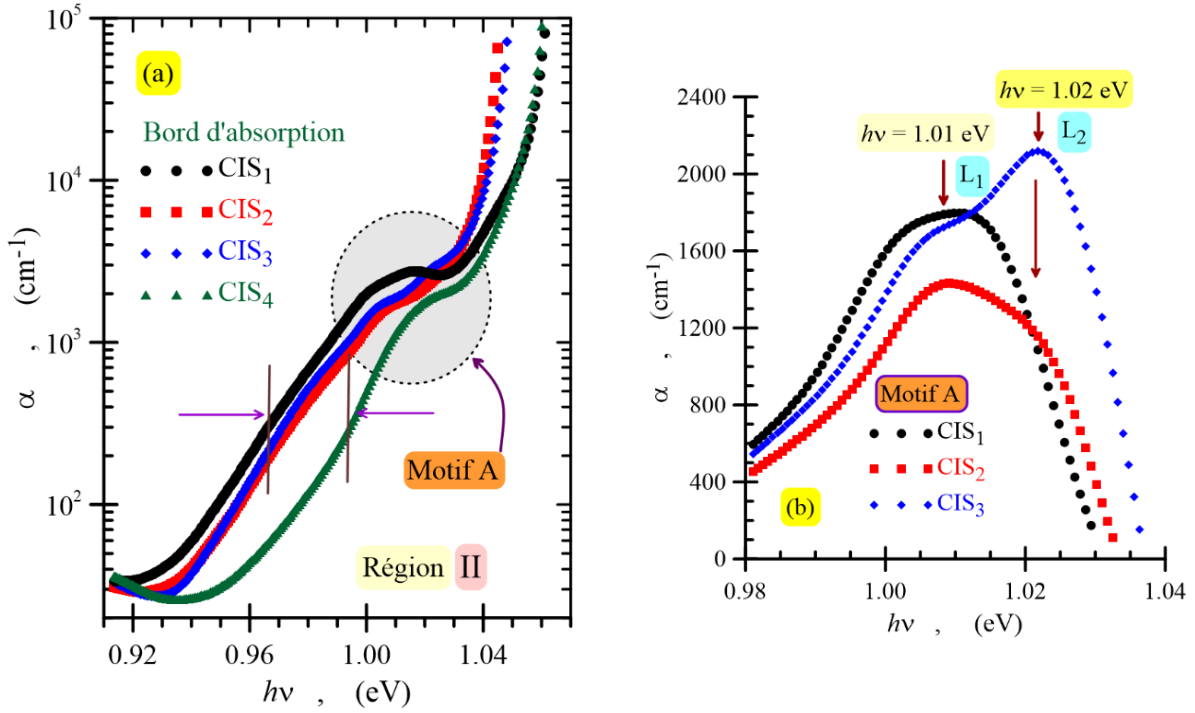


Figure 4.4 : (a) Dépendance spectrale du coefficient d'absorption dérivé de la réponse photoacoustique mesurée à partir des échantillons proche du bord fondamental ; (b) Résolution du motif A.

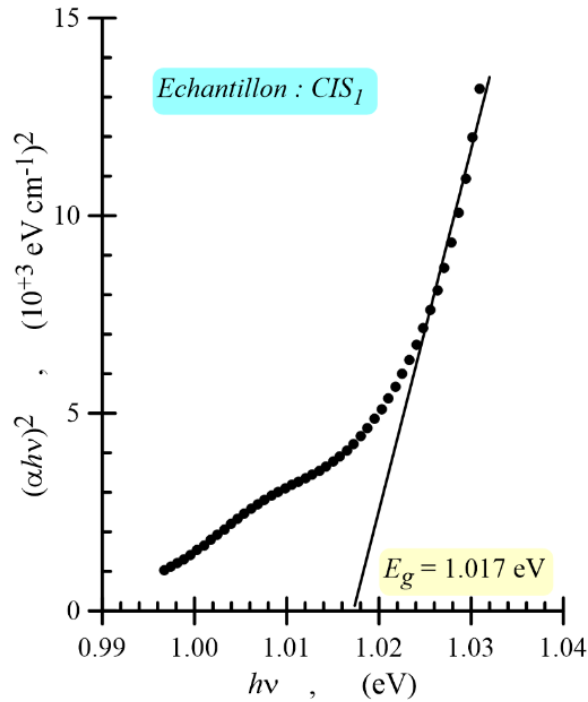


Figure 4.5 : Détermination du gap de l'échantillon CIS₁ à partir des mesures SPA.

La région spectrale d'absorption montrant les niveaux de défauts profonds détectés par des mesures photoacoustiques, région I, est illustrée dans la Figure 4.6. On s'est focalisé ici sur les quatre derniers pics, qui sont bien distincts. L'énergie de photons d'absorption de chaque pic est donnée dans le Tableau 4.4. Il est à noter que le niveau E₁ est composé de deux niveaux de défauts. Cette caractéristique est observée dans tous les spectres.

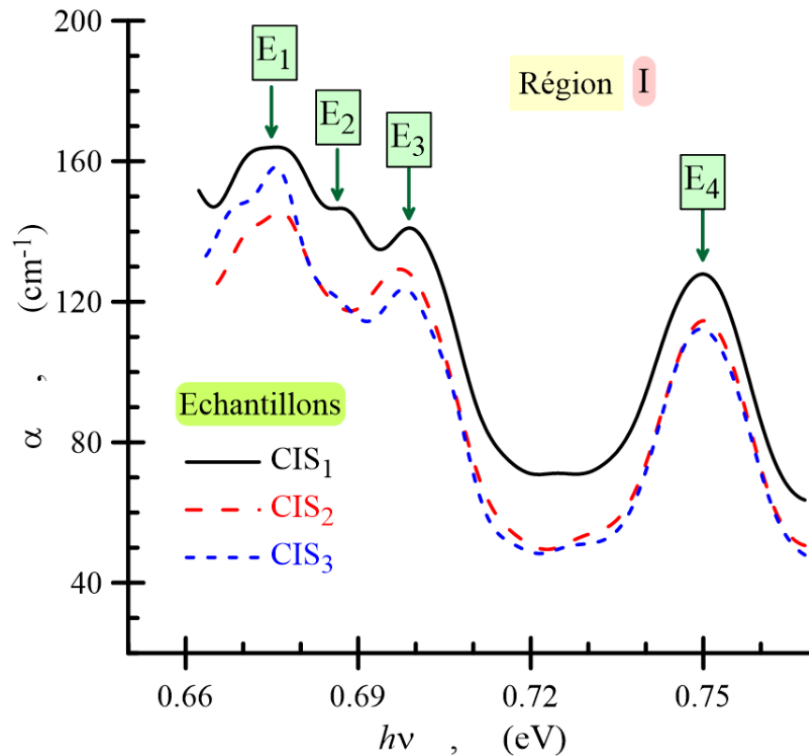


Figure 4.6 : Dépendance spectrale du coefficient d'absorption dérivé de la réponse photoacoustique mesurée d'échantillons de p-CuInSe₂ dans leur région de transparence.

CuInSe₂ est un semiconducteur hautement compensé dans lequel des états accepteur et donneur sont présents en même temps dans le matériau. Contrairement au DLTS, la technique photoacoustique ne permet pas de savoir si le défaut est dû à des porteurs majoritaires ou minoritaires. Elle ne fait que signaler la présence d'un défaut. La technique est connue pour sa grande sensibilité aux matériaux à faible absorption. L'énergie d'activation calculée pour les quatre niveaux de défaut est de 344, 333, 322 et 270 meV, respectivement pour E₁, E₂, E₃ et E₄. Il convient de garder à l'esprit en considérant l'erreur due à l'énergie thermique ambiante ± 26 meV à ajouter aux estimations finales.

Tableau 4.4 : Energies d'activation des niveaux profonds détectés par la photoacoustique.

Echantillon Défaut	CIS ₁	CIS ₂	CIS ₃
$E_1 \rightarrow (E_g - h\nu_{pic})$	(1.017 – 0.676) eV 344 meV	(1.017 – 0.676) eV 344 meV	(1.017 – 0.676) eV 344 meV
$E_2 \rightarrow (E_g - h\nu_{pic})$	(1.017 – 0.687) eV 333 meV	-	(1.017 – 0.687) eV 333 meV
$E_3 \rightarrow (E_g - h\nu_{pic})$	(1.017 – 0.698) eV 322 meV	(1.017 – 0.698) eV 322 meV	(1.017 – 0.698) eV 322 meV
$E_4 \rightarrow (E_g - h\nu_{pic})$	(1.017 – 0.750) eV 270 meV	(1.017 – 0.750) eV 270 meV	(1.017 – 0.750) eV 270 meV

Si ces résultats sont comparés à ceux de DLTS/MCTS, le niveau à 526 meV est hors de portée de la configuration actuelle de notre système optique en raison de la lampe, tandis que le niveau à 378 meV est comparable à E_1 (344 meV). Le niveau 271 meV détecté par les MCTS coïncide bien avec E_4 (270 meV). Quant au niveau 195 meV, il a déjà été détecté par des mesures photoacoustiques [17-18] et correspond au pic observé ici dans les spectres PA des échantillons dans la plage d'énergie des photons $h\nu = 0.85$ to 0.87 eV. Son énergie d'activation est de 188 meV.

4.4 Conclusion

Nous avons élaboré des lingots cristallins du semiconducteur ternaire CuInSe₂. Les phases et la structure de cristallinité de leurs poudres ont été vérifiées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X de marque Bruker. Au fur et à mesure de la croissance, des échantillons de très haute qualité aux conductivités électriques n and p ont été coupés de différentes parties de différents lingots. Les échantillons ont été polis des deux côtés et décapés chimiquement. Ceux-ci ont d'abord été analysés par la technique photoacoustique. Ensuite, des contacts Schottky en aluminium ont été déposés sur le matériau de type p dans un système d'évaporation pompé à moins de 10^{-6} mbar pour les analyses DLTS et MCTS. L'analyse de la dépendance spectrale du coefficient d'absorption extraite à partir de mesures photoacoustiques dans la plage d'énergie des photons de 0.6 à 1.3 eV a montré que le gap des échantillons est $E_g = 1.017$ eV, ce qui concorde parfaitement avec les données publiées. Il a été révélé la présence de deux états de défaut majeurs peu profonds, très proches de la bande

de valence à $h\nu = 1.01$ eV (L_1) et $h\nu = 1.02$ eV (L_2), mais également quatre niveaux de défaut profond ayant les énergies d'activation 270, 322, 333 et 344 meV correspondant respectivement aux niveaux E_4 , E_3 , E_2 et E_1 . Les mesures DLTS ont révélé la présence de trois pièges à porteurs majoritaires dans les échantillons (de conductivité électrique p) d'énergies d'activation de 195, 378 et 526 meV. Les deux premiers niveaux se comparent bien aux niveaux détectés par la technique photoacoustique. La technique MCTS a révélé la présence d'un piège de porteurs minoritaires à 271 meV, ce qui concorde bien avec celui observé lors des mesures photoacoustiques.

Enfin, les résultats obtenus ici confirment le potentiel et la grande sensibilité de la spectroscopie photoacoustique dans l'analyse des états de défauts dans les matériaux optoélectroniques en étant rapide, sans contact et non destructive.

Références

- [1] S. Siebentritt, What limits the efficiency of chalcopyrite solar cells?, *Sol. Ener. Mat. Sol. Cells* 95 (2011) 1471–1476.
- [2] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla, Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%, *Phys. Status Solidi RRL* 10 (2016) 577.
- [3] D.V. Lang, Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors, *J. Appl. Phys.* 45 (1974) 3023-3032.
- [4] P. Blood and J.W. Orton, The electrical characterization of semiconductors: majority carriers and electron states, Collection: Techniques of physics, Volume 14, Academic Press, 1992.
- [5] 19th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena (ICPPP19), Bilbao, Spain, from July 16 to 20, 2017.
- [6] F.Z. Satour and A. Zegadi, Detailed absorption analysis from photoacoustic measurements of post-annealed CuInSe₂ in various environments, *Infrared Phys. Technol.* 96 (2019) 238-243.
- [7] R.D. Tomlinson, Fabrication of CuInSe₂ single crystals using melt-growth techniques, *Sol. Cells* 16 (1986) 17-26.
- [8] A.L. Li and I. Shih, Majority and minority carrier traps in monocrystalline CuInSe₂, *J. Electron. Mater.* 22 (1993) 195-199.
- [9] G.L. Miller, D.V. Lang and L.C. Kimerling, Capacitance transient spectroscopy, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1 (1977) 377-448.
- [10] F.A. Abou-Elfotouh, H. Moutinho, A. Bakry, T.J. Coutts, L.L. Kazmerski, Characterization of the defect levels in copper indium diselenide, *Sol. Cells* 30 (1991) 151-160.
- [11] H.J. Möller, E. Rodak, Investigation of the defect chemistry of CuInSe₂ single crystals by DLTS measurements, In: A. Luque, G. Sala, W. Palz, G. Dos Santos, P. Helm (eds), Tenth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Springer, Dordrecht (1991) pp. 913-916.
- [12] F.A. Abou-Elfotouh, L.L. Kazmerski, A.M. Bakry, A. Al-Douri, Correlations of single crystal CuInSe₂ surface processing with defect levels and cell performance, *Proc. 21st IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, IEEE Publishing, New York (1990) pp. 541-544.
- [13] T.R. Hanak, A.M. Bakry, D.j. Dunlavy, F. Abou-Elfotouh, R.K. Ahrenkiel, M.L. Timmons, Deep-level transient spectroscopy of AlGaAs and CuInSe₂, *Sol. Cells* 27 (1989) 347-356.
- [14] S. Ashour, S. Alkuhaimi, H. Moutinho, R. Matson, F. Abou-Elfotouh, Junction formation and characteristics of CdS/CuInSe₂/metal interfaces, *Thin Sol. Films* 226 (1993) 129-134.
- [15] J. Fresquet, B. Girault and D.M. Razafindrandriatsimaniry, Determination of absorption coefficients of thick semiconductor samples using photoacoustic spectroscopy, *Appl. Opt.* 23 (1984) 2784-2787.
- [16] H. Neumann, On measuring impurities absorption spectra of semiconductors by photoacoustic spectroscopy, *Cryst. Res. Technol.* 28 (1993) 73-82.

-
- [17] F.Z. Satour and A. Zegadi, Optical properties of xenon implanted CuInSe₂ by photoacoustic spectroscopy, J. Lumin. 132 (2012) 1688-1694.
- [18] A. Zegadi, M. Rouha, F.Z. Satour, A study on the effect of oxygen implants in CuInSe₂ by photoacoustic spectroscopy, Cryst. Res. Technol. 50 (2015) 49-54.

Conclusion Générale



Conclusion Générale



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

Dans ce travail, nous étudions la présence de niveaux de défauts profonds dans des monocristaux de CuInSe_2 à conduction électrique p à l'aide de la spectroscopie transitoire à niveau profond (DLTS), de la spectroscopie transitoire à porteurs minoritaires (MCTS) et de la spectroscopie photoacoustique (SPA).

La spectroscopie transitoire de niveau profond (DLTS) est une technique de caractérisation bien établie utilisée avec les semiconducteurs. Elle est utilisée pour analyser et identifier les niveaux profonds. Elle a été proposée par Lang en 1974. Son principe repose sur l'analyse de l'émission et la capture des pièges associés à la variation de la capacité d'une jonction p-n ou d'une diode Schottky.

La spectroscopie photoacoustique (SPA) est une nouvelle technique non destructive mise au point qui est utilisée dans divers domaines. Elle offre une grande sensibilité dans les régions à faible absorption. De plus, les échantillons ne nécessitent pas de préparations spéciales.

Des lingots de cristaux de CuInSe_2 ont été élaborés à l'Université de Salford en Grande Bretagne. Les échantillons ont été coupés du milieu des lingots préparés en utilisant un four Bridgman à déplacement vertical. Ce matériau suscite un intérêt croissant dans la fabrication de cellules solaires en tant que couche absorbante. Les phases et la structure de cristallinité de leurs poudres ont été vérifiées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X de marque Bruker.

Des contacts Schottky en aluminium ont été déposés sur le matériau dans un système d'évaporation (PVD) pompé à moins de 10^{-6} mbar. Trois pièges à porteurs majoritaires ont été observés par spectroscopie transitoire à niveau profond et un piège à porteurs minoritaires a

été détecté par spectroscopie transitoire à porteurs minoritaires. Les concentrations des pièges ont été estimées. Les résultats ainsi obtenus sont comparés aux niveaux de défaut profonds observés dans la dépendance spectrale mesurée des échantillons avant la fabrication de la jonction en utilisant la technique de spectroscopie photoacoustique dans la plage d'énergie des photons de 0.6 à 1.3 eV. L'étude montre une bonne concordance entre les résultats de DLTS/MCTS et ceux de photoacoustique et des données publiées.

En perspective de travail, il est souhaitable de généraliser les mesures et l'analyse des défauts chimiques aux couches minces en tenant compte des conditions de préparation, de l'inclusion d'impuretés extrinsèques, un processus déjà rapporté dans la littérature en raison de l'apport qu'il apporte au rendement des cellules solaires et enfin l'analyse de l'impact de post-traitement de recuit.

Annexes



Paramètres de CuInSe_2

A-1

Paramètres	
Formule	CuInSe ₂
Poids moléculaire	336.286 g
Groupe spatial	142d – D _{2d} ¹²
Couleur	Gris
Densité	5.77 g cm ⁻³
E _g (à la température ambiante)	1.02 eV
Température de fusion	987°C
Symétrie	chalcopryrite
Paramètre du réseau	a = 5.789 Å c = 11.612 Å c/a = 2.006
Coefficient d'expansion thermique (à la température ambiante)	$\alpha^a = 8.3182 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha^c = 7089 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha^d = 8.1755 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Conductivité thermique (à la température ambiante)	0.0680 W/(cm.K)
Chaleur spécifique (à la température ambiante)	0.2944 J/(g.K)
Température de Debye	221.9 K
Microdureté (112)	3.2×10 ⁹ N/m
Compressibilité	(1.4 ± 0.1)×10 ⁹
Indice de réfraction complexe (n _c = 32.8nm)	n = 2.96 k' = 0.53
Constante diélectrique	Fréquence basse 13.6 Fréquence élevée 8.1
Vitesse de son longitudinal	3.43×10 ⁵ cm/s
Concentration des porteurs (à la température ambiante)	10 ¹⁶ – 10 ¹⁷ cm ⁻³
Mobilité (à la température ambiante)	Electrons : 140 – 700 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ Trous : 4 – 60 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹

*Paramètres Thermiques de
Certains Matériaux*

A-2

Matériau	Conductivité thermique [W/mK]	Densité [Kg/m ³]	Capacité de chaleur spécifique [J/kgK]
Air	0.0258	1.19	1000
Eau	0.61	1000	4186.8
Aluminium	237	2700	900
Acier inoxydable	13.8	7500	503
Plexiglas	0.188	1190	1446
Brasse	108.8	8500	373
Si	142	2330	700
Nickel	90.8	8910	444
Cuivre	401	8930	390
Verre	1.05	2600	670
Quartz	0.921	2660	787
Hélium	0.124	0.18	5232
Cds	27.2	4820	368.8
CuInSe ₂	8.6	5770	294

Article

A-3



Regular article

Deep defect levels in CuInSe₂ single crystals using DLTS, MCTS and photoacoustic spectroscopy

Azidine Benhenni, Fatima Zohra Satour, Ahmed Zouaoui, Ameer Zegadi*

Laboratoire: Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semiconducteurs (LCCNS), Département d'Electronique, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 19000 Sétif, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

CuInSe₂
Optical properties
Defects
DLTS
MCTS
Photoacoustic spectroscopy

ABSTRACT

In this paper, we investigate the presence of deep defect levels in as-grown p-conducting CuInSe₂ single crystals using deep level transient spectroscopy, minority carrier transient spectroscopy and photoacoustic spectroscopy. The samples were cut from the middle of ingots grown by employing a vertical displaced Bridgman furnace. This material is attracting increasing interest in solar cells fabrication as the absorber layer. Aluminum Schottky contacts were deposited on the as-grown and etched material in an evaporation system pumped down to less than 10^{-6} mbar. Three majority carrier traps were observed using deep level transient spectroscopy, and one minority carrier trap was detected by minority carrier transient spectroscopy. The concentrations of the traps have been estimated. The results hence obtained are compared to deep defect levels observed in the measured spectral dependence of the samples prior to junction's fabrication by using the technique of photoacoustic spectroscopy in the photon energy range 0.6 to 1.3 eV. The study shows a good agreement between the results of DLTS/MCTS to those of photoacoustic and to published data.

1. Introduction

Deep defect levels' formation in Cu(In,Ga)Se₂ and its related alloys as well as their impact on devices performance are still misunderstood. The defects detection, the type and activation energy determination, and thereafter their identification are essential to apprehend their impact on device efficiency [1,2].

Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) is a well-established characterizing technique used with semiconductors. It is used to analyze and identify deep levels. It was proposed by Lang in 1974 [3]. It meets criteria that cannot be found in other techniques, such as its ability to separate majority and minority carrier traps, to obtain information on concentrations, energy levels and cross-sections capture traps. It is also applicable to the detection of radiative or non-radiative levels. The principle of the DLTS technique consists in the analysis of the emission and capture of the traps associated with the variation of the capacity of a p-n junction or a Schottky diode. This is accomplished by repetitive filling and emptying of the traps using the positive or negative bias voltages applied to the sample [3].

Herein, deep levels were characterized by two techniques. DLTS is the technique that allows the detection of any majority carrier traps present in the material. Whilst, minority carrier transient spectroscopy (MCTS) allows the detection of any minority carrier traps present.

These are standard techniques in the semiconductor community [4].

Much research with CuInSe₂ and its related alloys Cu(In,Ga)Se₂, concerns the characterization of the as-grown crystal or thin film, followed by exposure of the crystal to various temperature treatments, followed by a re-characterization of the crystal. In this way the changes observed in the electrical activity can be used to elucidate the nature and behavior of the defect chemistry present. The requirement of depositing metal contacts to the surface of CuInSe₂ to perform the DLTS/MCTS characterization technique is a procedure that can be avoided with the non-contacting photoacoustic spectroscopy technique. Any deposited contacts must be carefully removed from the surface of the crystal after initial characterization and prior to the heat treatments. Otherwise the metal layers would behave as encapsulants or a source of contamination. New contacts would then of course have to be deposited, to proceed with the re-characterization of the crystal. None of this is a concern with photoacoustic spectroscopy, which is a great virtue of this technique over that of the more traditional, contacting measurement techniques.

Photoacoustic spectroscopy (PAS) is a newly developed non-destructive technique used in various fields [5]. When used to characterize semiconductors, it is very sensitive in regions of low absorption [6]. In addition, the samples do not require special preparations.

In this paper, CuInSe₂ single crystals grown using the vertical

* Corresponding author.

E-mail address: ameur.zegadi@yahoo.fr (A. Zegadi).

Table 1
Thickness and atomic composition of the samples.

Sample	Thickness L_s (μm)	Atomic composition (at. %)			$\frac{\text{Cu}}{\text{In}}$	$\frac{\text{Cu} + \text{In}}{\text{Se}}$
		Cu	In	Se		
CIS ₁	1370	23.23	26.59	50.18	0.873	0.993
CIS ₂	1100	23.57	26.24	50.19	0.898	0.992
CIS ₃	800	23.6	26.2	50.2	0.899	0.992
CIS ₄ *	720	23.4	26.25	50.35	0.891	0.986

* n type conducting.

Bridgman technique of high quality are characterized using three measurement techniques: deep levels transient spectroscopy, minority carrier transient spectroscopy and photoacoustic spectroscopy.

2. Materials and methods

2.1. As-grown samples

The samples were cut from the middle of ingots grown from stoichiometric melt using the Bridgman technique [7]. The crystalline structure and phases of some powder from the ingot was analysed using a Bruker X-ray diffractometer. The main peaks of the chalcopyrite structure were present. It indicated a preferred orientation of (1 1 2). The samples were finely polished on both sides and chemically etched [6]. We selected p- type conducting samples for the fact they are used as the absorber layer in solar cells fabrication. The final thickness and the atomic composition percent as determined by energy dispersive X-ray (of JEOL JSM-7001F) different samples used in this work are presented in Table 1. The fourth sample, CIS₄, the only one n-type conducting has been added for comparison. The samples show a usual composition content that are a little deficiency in copper, a bit of excess in indium and more or less stoichiometric in selenium.

We have used the apparatus of Sula technologies for DLTS/MCTS measurements. The capacitance transient measurements were carried out using a Boonton 7200 capacitance meter (1 MHz ac frequency). The photoacoustic spectrometer instrumentation has been described elsewhere [6]. Photoacoustic is based on the heat generated following the absorption of a radiation source. The light source used is a 300 W short-arc xenon lampe. The photoacoustic cell is made of stainless steel and is of the coupling type gas-microphone. The measured samples spectra are normalized with respect to the response obtained from a fine powder of Carbone black. The chopping frequency, $f = 112$ Hz, that has been employed is chosen in such a manner that the heat generated following

the light absorption arises only from the sample itself. Indeed, the PA signal is sensitive only to the heat generated along the thermal diffusion length $\mu_s = (2\beta_s/2\pi f)^{1/2}$ where β_s is the thermal diffusivity of CuInSe₂, $\beta_s \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.

2.2. Junctions' fabrication procedures

Aluminum Schottky contacts were deposited on the as-grown and etched p-type material. The deposition took place in an evaporation system pumped down to less than 10^{-6} mbar. The 1 mm diameter aluminum dots were made thin enough so as to produce semi-transparent rectifying contacts. The back-side blanketing ohmic was produced with a thick coating of gold. The samples were then stuck down to a thin ceramic sheet using a conductive silver loaded epoxy, and allowed to dry thoroughly at room temperature. This provided good thermal conductance between the sample and the copper mounting platform, whilst ensuring the sample was electrically isolated.

2.3. Electrical measurements

The as-prepared Schottky dots showed good rectification properties and low leakage currents. At 300 K, in the dark, and at a reverse bias of -3 V, the leakage current was typically less than $25 \mu\text{A}$. Hence there was no necessity to perform a post-deposition heat treatment to enhance the I-V characteristics, as usually employed by other workers [8]. The exclusion of any intentional heat treatment was considered advantageous, because it minimized the possibility of any in- diffusion of contacting metals, or the out-diffusion of any volatile constituent species from the contacting stage, when neither soldering nor bonding was used.

Contact to the semi-transparent Schottky dots was instead made with a length of 0.25 mm gold (0.9% gallium) alloy wire, formed into a loop. A phosphor-bronze tensioning arm being used to hold this loop in position. Such an arrangement prevented the semi-transparent dots from being scratched during the thermal cycling of the experiments. It also ensured that the dots were hardly obscured from the illumination source when this was applicable. A conventional probe was used to contact the silver epoxy painted on the rear ohmic of the sample and the ceramic sheet.

3. Results and discussion

3.1. DLTS

The DLTS measurement was performed on the sample CIS₁ and CIS₂ with a fill pulse of $+1.5$ V and 10 ms duration, and a reverse bias of -3

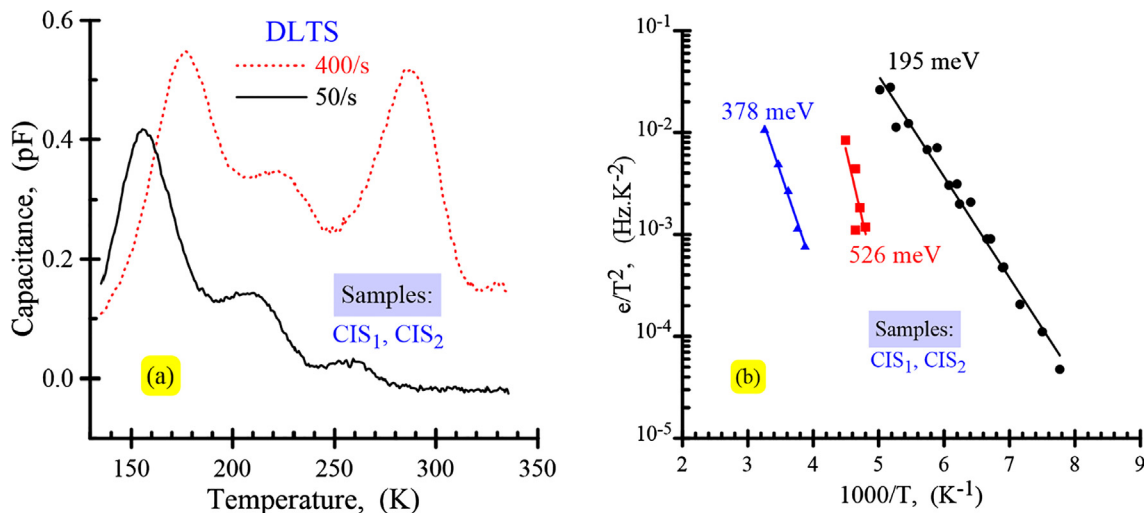


Fig. 1. (a) DLTS traces obtained from Al/p-CuInSe₂ for two different rate windows; (b) Corresponding Arrhenius plots.

V. Fig. 1(a) shows the spectroscopic traces obtained for two different rate windows. Three trap signatures can be observed; a middle temperature peak merged between an upper and a lower temperature peak. The Arrhenius plot extracted from this data is shown in Fig. 1(b). As can be seen from this figure, the 195 meV activation plot (from the lower temperature set of peaks) is composed of many more points than either of the other two levels. This was because the magnitude of the lower temperature peak reduced only moderately with slower rate windows, unlike that of the other two peaks which diminished rapidly. The DLTS system has many analysis software that could be used with the stored experimental data. The usual method for measuring the capacitance transition is the double boxcar technique. Its principle consists in measuring the capacity at two times t_1 and t_2 after the filling pulse. After each measurement the temperature is changed. At the end we can plot the normalized DLTS signal $\Delta C/C_0 = (C(t_2) - C(t_1))/C_0$. This relation goes through a maximum produced at a time τ_{max} given by [3]:

$$\tau_{max} = \frac{1}{e_n} = \frac{t_1 - t_2}{\ln(t_1/t_2)} \quad (1)$$

The emission rate is given by [9]:

$$e_n = v_{th} \sigma_n N_C e^{\left(-\frac{\Delta E_n}{k_B T}\right)} = C T^2 e^{\left(-\frac{\Delta E_n}{k_B T}\right)} \quad (2)$$

where ΔE_n is the energy displacement from the appropriate energy band, v_{th} is the electron/hole thermal velocity, σ_n is the capture cross-section of the trap and N_C is the effective state density in the conduction band.

The concentration of the trap N_T can be obtained directly from the capacitance variation corresponding to a complete filling of the trap and it is calculated using [9]:

$$N_T = 2N_D(\Delta C/C_0) \quad (3)$$

where ΔC is the capacitance change, C_0 is the diode capacity under the initial conditions of reverse bias and N_D is the donor level.

The activation energy, ΔE_n , which is the characteristic of each trap, is calculated from the thermal peak scan with different window rates. The scan is used to build an Arrhenius graph of the form:

$$\ln\left(\frac{e_n}{T^2}\right) = \ln(C) - \frac{\Delta E_n}{k_B T} \quad (4)$$

where ΔE_n is computed from the slope of the Arrhenius graph. This value is used to identify the present trap and its depth.

The effective capture cross-section σ_n (or σ_p for holes) which is the third important parameter to be determined. It is calculated according to the relation:

$$\sigma_n = \frac{1}{\tau v_{th} N_T} \quad (5)$$

with τ being the characteristic filling time.

Table 2 presents each trap's energy level, the peak position with respect to temperature at a standard rate window of 100 s^{-1} , and both its concentration and constant C. The concentration being calculated using the shallow dopant concentration value of $2.02 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, which was obtained from a 1 MHz CV measurement.

Table 2
Observed levels in Al/p-type CuInSe₂ single crystals.

Trap level	T_{peak} at 100 s^{-1}	[Trap]	C
Majority hole trap at 195 meV	166.5 K	$1.13 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	3.2×10^3
Majority hole trap at 526 meV	213.4 K	$5.35 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	1.44×10^4
Majority hole trap at 378 meV	267.2 K	$2.86 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	1.66×10^4
Minority electron trap at 271 meV	182.3 K	$9.39 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	1.09×10^5

3.2. MCTS

The MCTS measurement was performed on the samples CIS₂ and CIS₃ using a reverse bias of -1 V and a trap filling illumination pulse of 100 ms. A high-power infrared light emitting diode (LED) of above CuInSe₂ band gap was used as the illumination source. Fig. 2(a) shows the spectroscopic traces obtained for several different rate windows. A single trap signature can be observed. The Arrhenius plot extracted from this data is shown in Fig. 2(b). Table 1 contains the 271 meV trap level and its concentration.

3.3. Comparison with the literature

To have any degree of certainty of a match to a trap level reported in the literature, it is necessary to compare both the activation energy and the extrapolated capture cross-section values. The latter parameter has rarely been published by workers for CuInSe₂. However, comparison of the peak position with respect to temperature of a standard emission rate window can be used for comparison instead. The standard emission rate used for comparative purposes is the 100 s^{-1} rate window. Again, most references do not include a specified rate window trace or an Arrhenius plot, so it is then not possible to calculate the peak position with respect to temperature for a standard emission rate in all cases. In addition, the broadness of the spectroscopic traces, typical of DLTS measurement on CuInSe₂, will introduce errors in the location of the peak position with respect to temperature. Hence a greater tolerance for the presented activation energies must be placed on the values reported in the literature, as well as for the calculated peak position with respect to temperature for the standard window of 100 s^{-1} emission rate. Table 3 contains the levels in the literature that fall within the range of levels reported here.

For the hole trap 195 meV, a reasonably close activation match and very good standard emission match can be made to that of Abou-Elfotouh et al. [10]. No attempt at assignment was made by these authors for this trap. For the 526 meV hole trap, there are reports of similar energy levels, but the emission temperatures are all at least 65 K higher. This suggests that a different defect was observed, to those responsible for the observations in the literature. For the hole trap 378 meV, the level reported by Hanak et al. [13] has the same standard emission temperature, but has an activation energy higher by 45 meV. This could well be the same level, if a tolerance of $\pm 25 \text{ meV}$ is accepted on both sets of data. As for the minority electron trap 271 meV, a very close agreement exists with the level reported by Ashour et al. [14], in terms of both activation energy and standard emission temperature. No attempt at assignment was made by those authors.

Metal contacts onto CuInSe₂ surface to perform DLTS/MCTS measurements can be avoided if photoacoustic spectroscopy technique is employed.

3.4. Photoacoustic

Fig. 3 illustrates the spectral dependence of the normalized amplitude of the photoacoustic response (q) as measured from four CuInSe₂ specimens, in which three were p-type conducting prior to be used in DLTS and MCTS measurements, and one n-type conducting added for comparison reasons. We can distinguish three distinct regions making up each spectrum. The spectral part between 0.6 and 0.75 eV is shown for the first time. This was made possible by improving the geometrical configuration of the photoacoustic cell to enhance the photoacoustic response.

The first region (I), which extends from 0.6 to 0.92 eV, is the transparency region, and the peaks observed there are due mostly to deep defects levels and are due to transitions defect states and the bands (conduction/valence).

The second region (II), extending from 0.92 eV to the upper limit of the spectra, contain the absorption edge of the compound. In the figure

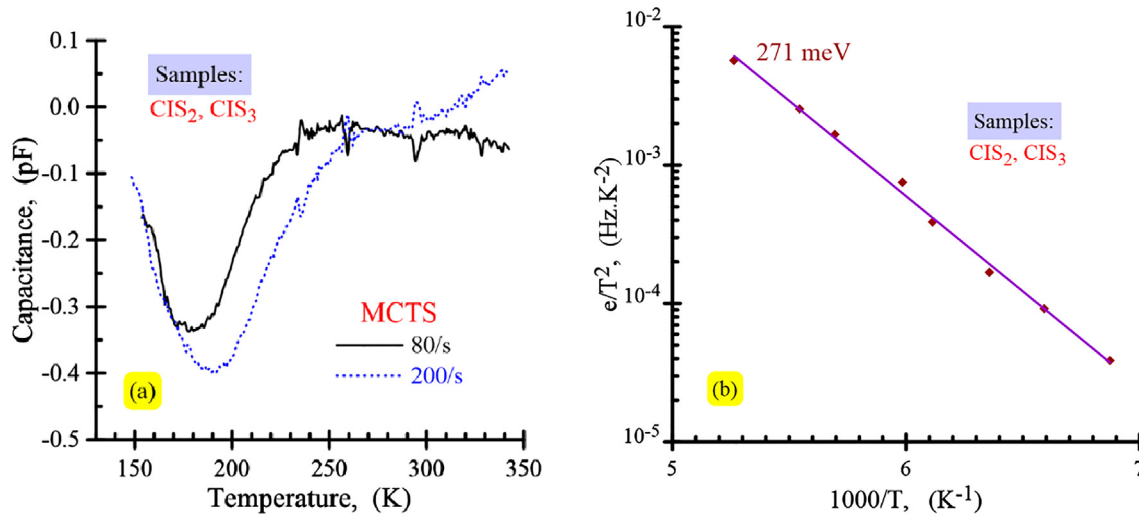


Fig. 2. (a) MCTS traces obtained from Al/p-CuInSe₂ for two different rate windows; (b) Corresponding Arrhenius plots.

an indication of the reported and accepted energy ($E_g = 1.02$ eV) of CuInSe₂ bandgap is given, which coincides well with the upper edge of the spectra. It is worth noting the shift that exists between the spectra of n and p conducting types, as indicated in figure by the feature A. Just after the limit E_g follows the compound saturation region in which most of the incident light is absorbed within a very thin layer of the samples.

The absorption coefficient has been derived using the following relation [15,16] given that the normalized amplitude of the photoacoustic response $q \geq 0.2$:

$$\alpha = \frac{1}{\mu_s} \frac{q^2 + q\sqrt{2 - q^2}}{1 - q^2} \quad (6)$$

where $\mu_s = (2\beta\beta_s/2\pi f)^{1/2}$ is the thermal diffusion length, β_s is the material thermal diffusivity (for CuInSe₂ $\beta_s \approx 5 \cdot 10^{-6}$ m²/s), and f is the modulating frequency.

The extracted spectral dependence of the absorption coefficient near the fundamental edge is shown in Fig. 4(a). We notice the presence of several portions in the spectra that follow a linear trend. We also observe a shoulder, (A), which is more pronounced in p-type CuInSe₂ samples indicating the presence of shallow defects for being too close to the maximum of the absorption edge. Fig. 4(b) illustrates the resolution of this shoulder by subtracting the spectrum data from that of the linear fit for the particular area [17]. Two distinct peaks, L_1 and L_2 , are resolved whose maximum are detected at $h\nu = 1.01$ and 1.02 eV. The latter, L_2 , is very close to the valence band for being due to an acceptor state in comparison to the resolved spectrum of the n-type conducting sample. L_1 is detected in all samples while L_2 is only present in CIS₂ and CIS₃.

In order to determine the activation energy of these two defect

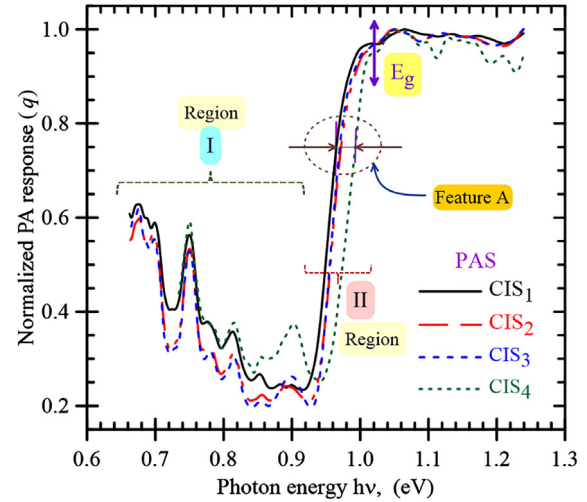


Fig. 3. Spectral dependence of the measured photoacoustic amplitude response from CuInSe₂ specimens.

levels we need to find out the bandgap energy of the samples from the corresponding absorption data. Fig. 5 shows the spectral dependence of $(\alpha h\nu)^2$ for the case of the sample CIS₁. The curve reveals that the fundamental transition is direct, and the extrapolation of its linear part to $(\alpha h\nu)^2 = 0$ gives the energy gap of the material, herein, $E_g = 1.017$ eV. This compares well with the compound value that is mostly acknowledged in the literature. Consequently, the difference in photon energy

Table 3
Levels reported in the literature that fall within the range of our results.

Trap level	T_{peak} at 100 s^{-1}	[Trap]	[Dopant]	Reference
Hole trap at 234 meV	157.5 K	$1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	Not specified	[10]
Hole trap at 200 meV	Not available	$2 \cdot 10^{12} - 4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$	$3 \cdot 10^{14} - 7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	[11]
Hole trap at 186 meV	Not available	Not available	$4.9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	[8]
Hole trap at 166 meV	182.7 K	$3.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	Not specified	[12]
Hole trap at 540 meV	Not available	$4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$	$3 \cdot 10^{14} - 7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	[11]
Hole trap at 530 meV	289.3 K	Not specified	Not specified	[10]
Hole trap at 520 meV	280.2 K	$2.7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	$2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	[8]
Hole trap at 498 meV	281.9 K	$9.6 \cdot 10^{-2}$ (the dopant)	Not specified	[13]
Hole trap at 493 meV	281.1 K	Not specified	Not specified	[10]
Hole trap at 423 meV	263.8 K	$4.8 \cdot 10^{-2}$ (the dopant)	Not specified	[13]
Hole trap at 320 meV	Not available	$5 \cdot 10^{12} - 10 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$	$3 \cdot 10^{14} - 7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	[11]
Electron trap at 289 meV	184.3 K	Not specified	Not specified	[14]

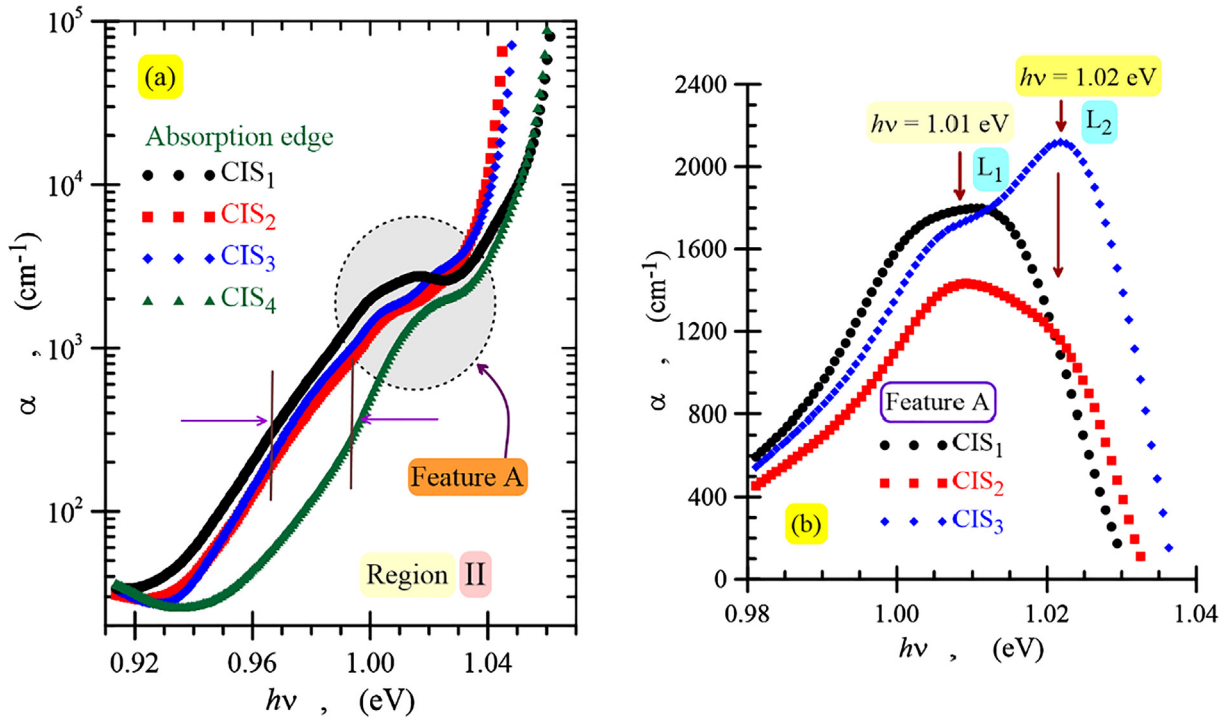


Fig. 4. (a) Spectral dependence of the absorption coefficient derived from measured photoacoustic amplitude response from CuInSe₂ specimens close to fundamental edge; (b) Resolution of the feature A.

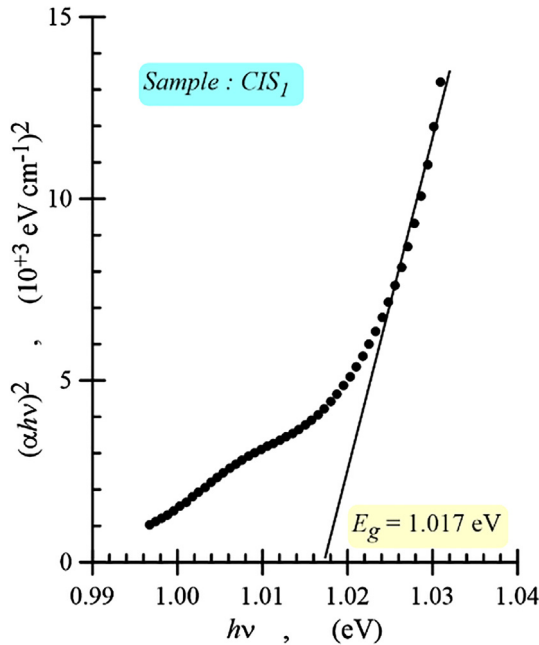


Fig. 5. Determination of the bandgap.

between E_g and the levels L_1 and L_2 is very small, and indicates that these levels are very close to either the valence or the conduction band, herein, the valence band.

The absorption spectral region showing deep defect levels as detected by photoacoustic measurements, Region I, is depicted in Fig. 6. Herein, we focalized on the last well distinct four peaks. The photon energy of the maximum absorption point of each peak is given in Table 4. It is worth noting that the level E_1 is composed of two defect levels. This feature is observed in all spectra.

InSe₂ is a highly compensated semiconductors in which both acceptor and donor states are present in the material. The photoacoustic

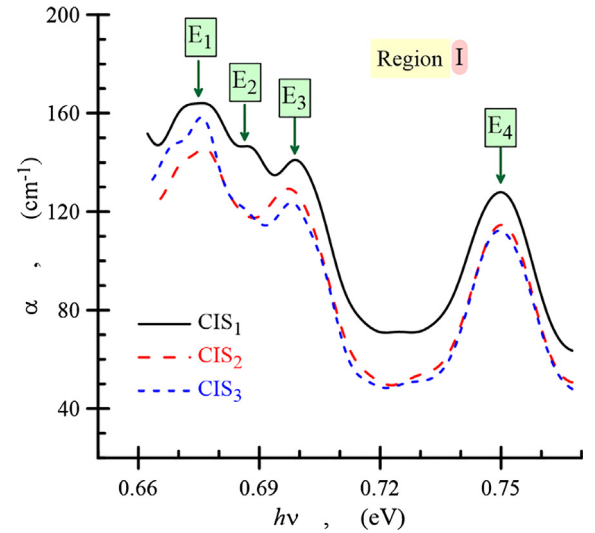


Fig. 6. Spectral dependence of the absorption coefficient derived from measured photoacoustic amplitude response from p-CuInSe₂ specimens in their transparency region.

Table 4

Activation energies of the deep defect levels as detected by photoacoustic.				
Sample	CIS ₁	CIS ₂	CIS ₃	
$E_1 \rightarrow (E_g - h\nu_{\text{peak}})$	(1.017 – 0.676) eV 344 meV	(1.017 – 0.676) eV 344 meV	(1.017 – 0.676) eV 344 meV	
$E_2 \rightarrow (E_g - h\nu_{\text{peak}})$	(1.017 – 0.687) eV 333 meV	–	(1.017 – 0.687) eV 333 meV	
$E_3 \rightarrow (E_g - h\nu_{\text{peak}})$	(1.017 – 0.698) eV 322 meV	(1.017 – 0.698) eV 322 meV	(1.017 – 0.698) eV 322 meV	
$E_4 \rightarrow (E_g - h\nu_{\text{peak}})$	(1.017 – 0.750) eV 270 meV	(1.017 – 0.750) eV 270 meV	(1.017 – 0.750) eV 270 meV	

technique unlike DLTS does not provide information on whether the defect is due to majority or minority carriers; it only signals the presence of a defect. The technique is known for its high sensitivity to low absorption materials. The calculated activation energy of the four defect levels are 344, 333, 322 and 270 meV, respectively for E_1 , E_2 , E_3 and E_4 . One has to bear in mind by considering the error due to the ambient thermal energy ± 26 meV to be added in the final estimates. If these results are compared to those of DLTS/MCTS, the level at 526 meV is out of reach of our actual PA system configuration, while the level at 378 meV is comparable to E_1 (344 meV). The level 271 meV as detected by MCTS coincides well with E_4 (270 meV). As for the level 195 meV, this has already been detected by photoacoustic measurements [17,18], and is the peak observed here in PA spectra of the samples in the photon energy range $h\nu = 0.85$ to 0.87 eV. Its estimated activation energy is 188 meV.

4. Conclusion

We have grown ingots of CuInSe_2 crystals. Phases and crystallinity structure of their powders were checked using an X-ray Bruker diffractometer. As-grown, p-electrically conducting samples of very high quality were cut from different parts of different ingots. The samples were polished on both sides and chemically etched. These were first analyzed using the photoacoustic technique. Thereafter, aluminum Schottky contacts were deposited on the material in an evaporation system pumped down to less than 10^{-6} mbar for the DLTS and MCTS analysis. Analysis of the extracted absorption coefficient spectral dependence from photoacoustic measurements in the photon energy range 0.6 to 1.3 eV showed that the bandgap energy of the samples is $E_g = 1.017$ eV, which is in close agreement with published data, and revealed the presence of not only two major shallow defect states, which are very near the valence band at $h\nu = 1.01$ eV (L_1) and $h\nu = 1.02$ eV (L_2), but also four deep defect levels having the activation energies of 270, 322, 333 and 344 meV corresponding, respectively, to the levels E_4 , E_3 , E_2 and E_1 . DLTS measurements revealed the presence of three majority carrier traps in the samples with the activation energies 195, 378 and 526 meV. The first two levels compare well with photoacoustic detected levels. In the meantime, MCTS revealed the presence of one minority carrier trap was detected at 271 meV, which is good agreement to the one observed in photoacoustic measurements.

Finally, the combined results obtained here confirm the potential and high sensitivity of photoacoustic spectroscopy in the analysis of defect states in electronic materials for being rapid, contactless and non-destructive.

Acknowledgements

The authors wish to thank the help provided by Dr. El-Hocine

Djebbar, from Salford University (UK), and Dr. G. Richard, from UMIST (UK).

This work is carried out within the framework of the PRFU project N° A10N01UN190120180005

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2019.04.016>.

References

- [1] S. Siebentritt, What limits the efficiency of chalcopyrite solar cells? *Sol. Ener. Mat. Sol. Cells* 95 (2011) 1471–1476.
- [2] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla, Effects of heavy alkali elements in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ solar cells with efficiencies up to 22.6%, *Phys. Status Solidi RRL* 10 (2016) 577.
- [3] D.V. Lang, Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors, *J. Appl. Phys.* 45 (1974) 3023–3032.
- [4] P. Blood, J.W. Orton, The electrical characterization of semiconductors: majority carriers and electron states, Collection: Techniques of physics vol. 14, (1992).
- [5] 19th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena (ICPPP19), Bilbao, Spain, from July 16 to 20, 2017.
- [6] F.Z. Satour, A. Zegadi, Detailed absorption analysis from photoacoustic measurements of post-annealed CuInSe_2 in various environments, *Infrared Phys. Technol.* 96 (2019) 238–243.
- [7] R.D. Tomlinson, Fabrication of CuInSe_2 single crystals using melt-growth techniques, *Sol. Cells* 16 (1986) 17–26.
- [8] A.L. Li, I. Shih, Majority and minority carrier traps in monocrystalline CuInSe_2 , *J. Electron. Mater.* 22 (1993) 195–199.
- [9] G.L. Miller, D.V. Lang, L.C. Kimerling, Capacitance transient spectroscopy, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1 (1977) 377–448.
- [10] F.A. Abou-Elfotouh, H. Moutinho, A. Bakry, T.J. Coutts, L.L. Kazmerski, Characterization of the defect levels in copper indium diselenide, *Sol. Cells* 30 (1991) 151–160.
- [11] H.J. Möller, E. Rodak, Investigation of the defect chemistry of CuInSe_2 single crystals by DLTS measurements, in: A. Luque, G. Sala, W. Palz, G. Dos Santos, P. Helm (Eds.), Tenth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Springer, Dordrecht, 1991, pp. 913–916.
- [12] F.A. Abou-Elfotouh, L.L. Kazmerski, A.M. Bakry, A. Al-Douri, Correlations of single crystal CuInSe_2 surface processing with defect levels and cell performance, *Proc. 21st IEEE Photovolt. Spec. Conf. IEEE Publishing*, New York, 1990, pp. 541–544.
- [13] F.A. Abou-Elfotouh, L.L. Kazmerski, A.M. Bakry, A. Al-Douri, Deep-level transient spectroscopy of AlGaAs and CuInSe_2 , *Sol. Cells* 27 (1989) 347–356.
- [14] S. Ashour, S. Alkuhaimi, H. Moutinho, R. Matson, F. Abou-Elfotouh, Junction formation and characteristics of $\text{CdS}/\text{CuInSe}_2/\text{metal}$ interfaces, *Thin Sol. Films* 226 (1993) 129–134.
- [15] J. Fresquet, B. Girault, D.M. Razafindrandriatsimaniry, Determination of absorption coefficients of thick semiconductor samples using photoacoustic spectroscopy, *Appl. Opt.* 23 (1984) 2784–2787.
- [16] H. Neumann, On measuring impurities absorption spectra of semiconductors by photoacoustic spectroscopy, *Cryst. Res. Technol.* 28 (1993) 73–82.
- [17] F.Z. Satour, A. Zegadi, Optical properties of xenon implanted CuInSe_2 by photoacoustic spectroscopy, *J. Lumin.* 132 (2012) 1688–1694.
- [18] A. Zegadi, M. Rouha, F.Z. Satour, A study on the effect of oxygen implants in CuInSe_2 by photoacoustic spectroscopy, *Cryst. Res. Technol.* 50 (2015) 49–54.

Résumé

Dans ce travail, des échantillons monocristaux de CuInSe_2 , crus par la technique de Bridgman à déplacement vertical, de haute qualité sont caractérisés par trois techniques de mesure : la spectroscopie transitoire à niveaux profonds (DLTS), la spectroscopie transitoire à porteurs minoritaires (MCTS) et la spectroscopie photoacoustique (SPA). Des lingots cristallins de CuInSe_2 ont été crus. La structure chalcopryrite de leur poudre a été vérifiée aux rayons X. Les propriétés optiques d'absorption des échantillons utilisés ont été analysées dans la gamme des photons d'énergie allant de 0.6 à 1.3 eV à partir de mesures effectuées à température ambiante en utilisant la technique de spectroscopie de photoacoustique. Ensuite, des contacts Schottky en aluminium ont été déposés sur le matériau de type p dans un système d'évaporation pour les analyses DLTS et MCTS. L'analyse de la dépendance spectrale du coefficient d'absorption extraite à partir de mesures photoacoustiques a montré que le gap des échantillons est $E_g = 1.017$ eV, ce qui concorde parfaitement avec les données publiées. Il a été révélé la présence de deux états de défaut majeurs peu profonds, très proches de la bande de valence à $h\nu = 1.01$ eV (L_1) et $h\nu = 1.02$ eV (L_2), mais également quatre niveaux de défaut profond ayant les énergies d'activation 270, 322, 333 et 344 meV correspondant respectivement aux niveaux E_4 , E_3 , E_2 et E_1 . Les mesures DLTS ont révélé la présence de trois pièges à porteurs majoritaires dans les échantillons (de conductivité électrique p) d'énergies d'activation de 195, 378 et 526 meV. Les deux premiers niveaux se comparent bien aux niveaux détectés par la technique de photoacoustique. La technique MCTS a révélé la présence d'un piège de porteurs minoritaires à 271 meV, ce qui concorde bien avec celui observé lors des mesures photoacoustiques.

Mots clés : CuInSe_2 ; Propriétés optiques; Défauts; DLTS; MCTS; Spectroscopie de photoacoustique.



Title: Deep chemical defects study in the compound CuInSe_2 .

Abstract

In this work, high quality CuInSe_2 single crystals, grown by the vertical Bridgman technique are characterized by three measurement techniques: Deep Levels Transient Spectroscopy (DLTS), Minority Carrier Transient Spectroscopy (MCTS) and photoacoustic spectroscopy (PAS). Crystalline ingots of CuInSe_2 were grown. The chalcopryrite structure of their powder was verified by X-ray. The optical absorption properties of the samples used were analyzed in the photon energy range from 0.6 to 1.3 eV from measurements made at room temperature using the photoacoustic spectroscopy technique. Then, Schottky aluminum contacts were deposited on the p-type materials in an evaporation system for the DLTS and MCTS analysis. Analysis of the extracted absorption coefficient spectral dependence from photoacoustic measurements showed that the bandgap energy of the samples is $E_g = 1.017$ eV, which is in close agreement with published data, and revealed the presence of not only two major shallow defect states, which are very near the valence band at $h\nu = 1.01$ eV (L_1) and $h\nu = 1.02$ eV (L_2), but also four deep defect levels having the activation energies of 270, 322, 333 and 344 meV corresponding, respectively, to the levels E_4 , E_3 , E_2 and E_1 . DLTS measurements revealed the presence of three majority carrier traps in the samples with the activation energies 195, 378 and 526 meV. The first two levels compare well with photoacoustic detected levels. In the meantime, MCTS revealed the presence of one minority carrier trap was detected at 271 meV, which is good agreement to the one observed in photoacoustic measurements.

Keywords: CuInSe_2 ; Optical properties; Defects; DLTS; MCTS; Photoacoustic spectroscopy.



العنوان: دراسة في العيوب الكيميائية العميقة في المركب CuInSe_2 .

ملخص

في هذا العمل، عينات بلورية CuInSe_2 عالية الجودة، التي تم تطويرها بتقنية Bridgman العمودية، قمنا بتخصيصها باستعمال ثلاث تقنيات للقياس: التحليل الطيفي للمستويات العميقة (DLTS)، التحليل الطيفي العابر للأقلية (MCTS) والطيف الضوئي الصوتي (PAS). تم تنمية سبائك البلورية من CuInSe_2 . تم التحقق من بنية chalcopryrite لمسحوقهم بواسطة الأشعة X. تم تحليل خصائص الامتصاص البصري للعينات المستخدمة في نطاق طاقة الفوتون من 0.6 إلى 1.3 eV من القياسات التي أجريت في درجة حرارة الغرفة باستخدام تقنية التحليل الطيفي الضوئي الصوتي. بعد ذلك، تم إيداع جهات اتصال ألومنيوم Schottky على المواد من النوع p في نظام التبخر لإجراء تحاليل DLTS و MCTS. أظهر تحليل الاعتماد الطيفي لمعامل الامتصاص المستخرج من القياسات الضوئية الصوتية أن طاقة القاب للعينات هي $E_g = 1.017$ eV، التي تتفق بشكل وثيق مع البيانات المنشورة، وكشفت عن وجود ليس فقط حالتان رئيسيتان للعيوب السطحية، وهما قريبتان جدًا من نطاق التكافؤ عند $h\nu = 1.01$ eV (L_1) و $h\nu = 1.02$ eV (L_2)، ولكن أيضًا أربعة مستويات للعيوب العميقة لها طاقات التنشيط البالغة 270 و 322 و 333 و 344 meV المقابلة، على التوالي، إلى المستويات E_4 و E_3 و E_2 و E_1 . كشفت قياسات DLTS عن وجود ثلاثة مصائد حاملة للأغلبية في العينات مع طاقات التنشيط 195 و 378 و 526 meV. أول مستويين مقارنة بشكل جيد مع مستويات الكشف الضوئي الصوتي. في غضون ذلك، كشفت MCTS عن وجود مصيدة حاملة أقلية واحدة تم اكتشافها عند 271 meV، وهو اتفاق جيد على تلك الملاحظة في القياسات الضوئية الصوتية.

كلمات مفتاحية: CuInSe_2 ; الخواص البصرية؛ عيوب؛ DLTS ؛ MCTS ؛ التحليل الطيفي الضوئي الصوتي.