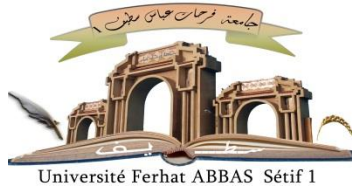


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF 1**

**FACULTÉ DE TECHNOLOGIE**

**THESE**

**Présentée au Département d'Electronique**

**Pour l'obtention du diplôme de**

**DOCTORAT EN SCIENCES**

**Option : Electronique**

**Par**

**GAMOURA Amar**

**THÈME**

**Contribution à l'étude photoacoustique des  
endommagements surfaciques du monocristallin  $CuInSe_2$   
implanté de xénon.**

Soutenue le .... / ... / **2024** devant le jury :

KHENFER Nabil	Prof. Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
BOUROUBA Naceredine	Prof. Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
ZEGADI Ameer	Prof. Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Co-Directeur de thèse
BERRAH Smail	Prof. Univ. A. Mira Bejaia	Examineur
KHIREDDINE Abdelkrim	Prof. Univ. A. Mira Bejaia	Examineur
GUERMAT Noubel	Prof. Univ. M. Boudiaf M'sila	Examineur
ZOUAOUI Ahmed	Prof. Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Invité





Laboratoire :

***C*roissance et *C*aractérisation de *N*ouveaux *S*emiconducteurs**

**(*LEENS*)**





*A la mémoire de mes parents et mes deux frères  
Mustapha et Saïd.*

*A ma femme et mes enfants.*

*A mes frères et sœurs.*

*A toute la famille.*





# Remerciements



Allah merci de m'avoir donné l'énergie, la patience et le courage nécessaire à l'aboutissement de ce travail.

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été menés dans le laboratoire de recherche :

*Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semiconducteurs - Université F.A. – Sétif 1.*

Ma profonde gratitude et remerciements à Monsieur ZEGADI Ameer Professeur à l'Université Ferhat Abbas-Sétif 1, co-directeur de cette thèse, qui m'a accueilli dans son laboratoire et qui a tout le temps été disponible et dévoué. Sa renommée et ses compétences dans les domaines du photoacoustique et photovoltaïque et son enthousiasme ont été particulièrement déterminant à ma motivation afin de mener à terme ce travail. Encore une fois merci infiniment.

Je remercie également Monsieur BOUROUBA Naceredine, Professeur à l'université Ferhat Abbas-Sétif 1 et Directeur de thèse, pour sa patience et ses encouragements pendant toute la durée de préparation de ce travail.

Je tiens à remercier Professeur ZOUAOUI Ahmed, directeur du laboratoire, qui m'a fait don de ses compétences, de ses connaissances et de son temps avec chaleur tout au long de ce travail.

J'adresse aussi mes vifs remerciements à Mme SATOUR Fatima Zohra, MCA à l'université Ferhat Abbas-Sétif 1 pour l'aide qu'elle a apporté durant la réalisation de ce travail.

Je suis honoré que Monsieur KHENFER Nabil, Professeur à l'Université Ferhat Abbas - Sétif 1, ait accepté de présider le jury de ma thèse. Je le remercie chaleureusement.

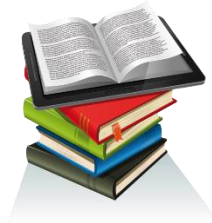
Je remercie aussi Monsieur BERRAH Smail, Professeur à l'Université de Bejaia, Monsieur KHIREDDINE Abdelkrim, Professeur à l'Université de Bejaia, et Monsieur GUERMAT Noubel, Professeur à l'Université de M'sila, d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse en qualité d'examineurs. Que leurs remarques et leurs critiques soient les bienvenues.

Je tiens à remercier tous mes collègues et membres du laboratoire CCNS de l'Université Ferhat Abbas - Sétif 1.

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

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





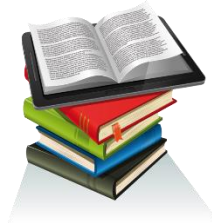
# Résumé

---

Dans cette thèse sont rapportés les résultats d'une étude comparative sur les effets des ions xénon implantés à hautes énergies (40 et 80 keV) avec la dose de  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> sur les propriétés électriques, morphologiques et optiques dans le proche infrarouge du monocristallin CuInSe<sub>2</sub>. Ce composé est utilisé comme couche absorbante et est connu pour sa résistance aux endommagements causés par les radiations. Les techniques de caractérisation utilisées sont la sonde à quatre points, un microscope électronique à balayage (MEB) et un spectromètre photoacoustique à haute résolution (SPA) de type gaz-microphone. La SPA a été utilisée pour mesurer la réponse spectrale acoustique au voisinage du bord fondamental de CuInSe<sub>2</sub>, dont la dépendance spectrale du coefficient d'absorption de la couche implantée a été extraite de celle du substrat massif à l'aide d'un logiciel nouvellement développé qui prend en compte les réflexions optiques et thermiques à l'intérieur et aux interfaces des échantillons. Les résultats expérimentaux ont été corrélés à ceux obtenus par simulation à l'aide du logiciel SRIM. L'irradiation au xénon a infligé des endommagements importants à la surface des cristaux de CuInSe<sub>2</sub>, conduisant même à la formation d'une structure complexe de cratères. Néanmoins, on constate que le coefficient d'absorption des échantillons implantés autour du bord fondamental de CIS est resté aussi élevés que ceux des échantillons non implantés. Le processus d'implantation avec cette dose et ces énergies n'a pas conduit à une amorphisation. Les états de défauts chimiques résultant des lacunes en sélénium ont été les plus touchés.

**Mots-clés** : CuInSe<sub>2</sub>; Spectroscopie de photoacoustique ; Implantation ionique ; Propriétés optiques ; Propriétés de surface ; Xénon.



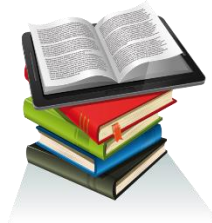


## الملخص

تم في هذه الأطروحة عرض نتائج دراسة مقارنة لتأثيرات أيونات الزينون المزروعة بطاقات عالية (40 و 80 keV) و جرعة مقدرة ب  $5 \times 10^{16}$  أيون/سم<sup>2</sup> على الخواص الكهربائية والمورفولوجية والبصرية القريبة من الأشعة تحت الحمراء لمركب  $\text{CuInSe}_2$ . يستخدم هذا المركب كطبقة ماصة وهو معروف بمقاومته للأضرار الإشعاعية. تقنيات التوصيف التي تم استخدامها هي المسبار رباعي النقاط، والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، ومقياس الطيف الضوئي الصوتي عالي الدقة (PAS) من نوع الغاز- الميكروفون. تم استخدام الأخير لقياس الاستجابة الطيفية الصوتية بالقرب من الحافة الأساسية لـ  $\text{CuInSe}_2$ ، والتي تم استخراج الاعتماد الطيفي لمعامل الامتصاص للطبقة المزروعة من الركيزة السائبة باستخدام برنامج تم تطويره حديثاً يأخذ في الاعتبار الانعكاسات البصرية والحرارية داخل وفي واجهات العينات. تم ربط النتائج التجريبية بتلك التي تم الحصول عليها عن طريق المحاكاة باستخدام برنامج SRIM. تسبب التشعيع باستخدام الزينون في إلحاق ضرر كبير بسطح بلورات  $\text{CuInSe}_2$  مما أدى إلى تكوين بنية معقدة من فوهات بركانية. ومع ذلك فقد وجد أن معاملات الامتصاص للعينات المزروعة كانت مرتفعة في حافة الامتصاص وبقية مرتفعة مثل تلك الخاصة بالعينات غير المزروعة. العملية برمتها لم تؤدي إلى حالة amorphe. وكانت حالات العيوب الكيميائية الناتجة عن شواغر السيلينيوم هي الأكثر تأثيراً.

**الكلمات المفتاحية:**  $\text{CuInSe}_2$ ، التحليل الطيفي الضوئي-الصوتي، الزرع الأيوني، الخصائص البصرية، الخصائص السطحية، الزينون.





In this thesis are reported the results of a comparative study on the effects of implanted xenon ions at high energies (40 and 80 keV) with the dose of  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> on the electrical, morphological and near-infrared optical properties of CuInSe<sub>2</sub> single crystals. This compound is used as the absorbing layer and is known for its resistance to radiation damages. The characterizing techniques that have been used were the four-points probe, a scanning electron microscope (SEM) and a high-resolution photoacoustic spectrometer (PAS) of the gas-microphone type. The latter was used to measure the acoustic spectral response close to the fundamental edge of CuInSe<sub>2</sub>, of which the absorption coefficient spectral dependence of the implanted layer has been extracted from that of the bulk substrate using a newly developed software that takes into account the optical and thermal reflections within and at the samples' interfaces. The experimental results have been correlated to those obtained by simulation using the SRIM software. Irradiation with xenon inflicted significant damage on the surface of CuInSe<sub>2</sub> crystals leading even to the formation of a complex crater structure. Nevertheless, it is found that the implanted samples' absorption coefficients have close to the absorption edge remained as high as those of the unimplanted ones. The whole process did not lead to amorphization. Chemical defects' states resulting from vacancies of selenium were the mostly affected.

**Keywords:** CuInSe<sub>2</sub>; Photoacoustic spectroscopy; Ion implantation; Optical properties; Surface properties; Xenon.



# Liste des Figures



Figure	Légende	Page
<b>Chapitre 1</b>		
1	Principaux équipements composant un implanteur ionique.	11
2	Dépendances des contributions électroniques $\varepsilon_e$ et nucléaire $\varepsilon_n$ à la section efficace d'arrêt en fonction de l'énergie ionique.	13
3	Différents processus d'interaction d'un ion dans un solide.	13
4	Parcours d'un ion dans un solide.	14
5	Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB [8].	15
6	Différents types de canalisation.	16
7	Plateformes de simulation du logiciel SRIM-2013. (a) L'entrée au programme ; (b) Introduction des paramètres d'implantation (type d'ions, l'énergie, type d'endommagements) et de la cible.	19
8	Simulation de l'implantation de xénon dans $\text{CuInSe}_2$ . (a) Introduction des paramètres (de l'ion et de la cible) ; (b) Exécution du programme.	20
9	Profils de densité de probabilité de profondeur 2D et 3D pour les implants de xénon de 40 keV dans un substrat $\text{CuInSe}_2$ .	20
<b>Chapitre 2</b>		
1	Structure cristalline de $\text{CuInSe}_2$ [5].	27
2	Diagramme de phase pseudo-binaire de $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ [8].	28
3	Méthode BTV de croissance de cristaux. (a) Four de Bridgman ; (b) Gradient de températures ; (c) Un lingot de $\text{CuInSe}_2$ [15].	29
4	Structure de bande de valence dans un composé chalcopyrite [24].	33
<b>Chapitre 3</b>		
1	Le spectrophotomètre de photoacoustique appartenant au laboratoire CCNS.	42
2	Diagramme d'une cellule de mesure photoacoustique.	42
3	Diagramme de la cellule photoacoustique (modèle RG).	43
4	Distribution de la température dans la colonne du gaz. Paramètres de modélisation : la fréquence de découpage $f = 112$ Hz, l'épaisseur de l'échantillon $L_s = 1$ mm.	45



## Liste des Figures



5	Distribution de l'amplitude du signal PA en fonction de la fréquence de modulation selon le modèle RG pour deux valeurs du coefficient d'absorption $\alpha$ .	47
6	Diagramme d'une cellule PA montrant les effets de réflexion aux interfaces d'un échantillon solide d'épaisseur $L_s$ .	47
7	Effet des réflexions sur la distribution de l'amplitude du signal PA comme fonction du coefficient d'absorption $\alpha$ à la fréquence de modulation $f = 112$ Hz.	48
8	Diagramme de la cellule PA comprenant un échantillon solide à deux couches.	50
9	Dépendance de l'amplitude normalisée du signal PA en fonction du coefficient d'absorption $\alpha_1$ de la couche 1 à différentes valeurs du coefficient d'absorption $\alpha_2$ du substrat.	53
10	Diagramme de la cellule PA tenant compte des réflexions dans des échantillons solides constitués de plusieurs couches.	54

### Chapitre 4

1	Motif DRX enregistré d'un échantillon de $\text{CuInSe}_2$ prélevé du milieu d'un lingot fabriqué à partir d'une composition stœchiométrique.	61
2	Etapas prises dans le choix et la préparation de nos échantillons.	62
3	Banc de mesure de la résistivité du laboratoire CCNS – UFAS1.	63
4	Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB).	64
5	Image du MEB du laboratoire DAC-HR de l'Université F.A. de Sétif 1.	65
6	La dépendance spectrale de l'amplitude du signal normalisé PA mesurée d'échantillons monocristallins de types n et p à la fréquence de modulation $f = 112$ Hz.	66
7	Distributions spectrales du coefficient d'absorption $\alpha$ déterminées à partir des spectres PA des échantillons n et p dans la région du bord fondamental de $\text{CuInSe}_2$ .	68
8	Les distributions spectrales de $(\alpha h\nu)^2$ des échantillons $\text{CuInSe}_2$ de types p et n.	69
9	Spectres du coefficient d'absorption $\alpha$ dans la région de transparence de $\text{CuInSe}_2$ .	70

### Chapitre 5

1	Micrographies MEB des surfaces des échantillons de $\text{CuInSe}_2$ : (a) avant l'implantation ; (b) après l'implantation avec une énergie de 40 keV.	81
2	Micrographies MEB de la surface de l'échantillon de $\text{CuInSe}_2$ : (a) après son implantation avec une énergie de 80 keV ; (b) zone agrandie.	82
3	Fin d'exécution du logiciel SRIM simulant l'impact d'implantation des ions de xénon dans $\text{CuInSe}_2$ aux énergies : (a) 40 keV ; (b) 80 keV.	83



## Liste des Figures



4	Profils 3D en profondeur de la distribution de $^{130}\text{Xe}^+$ implanté dans $\text{CuInSe}_2$ aux énergies : (a) 40 et (b) 80 keV.	84
5	Statistiques du nombre de sites vacants créé lors de l'introduction du xénon dans $\text{CuInSe}_2$ aux énergies : (a) 40 et (b) 80 keV.	85
6	Distributions spectrales de l'amplitude photoacoustique normalisée mesurée avant et après l'implantation de $\text{Xe}^+$ dans n- $\text{CuInSe}_2$ avec la dose de $5 \times 10^{16}$ ions/cm <sup>2</sup> aux énergies : (a) 40 keV et (b) 80 keV.	87
7	Profils de la distribution des ions xénon implantés dans $\text{CuInSe}_2$ aux énergies 40 et 80 keV.	88
8	Diagramme de la cellule PA à deux couches. La couche 1 est la partie implantée de l'échantillon. La couche 2 est la partie non-implantée.	89
9	Tracés comparatifs montrant les distributions spectrales du coefficient d'absorption au voisinage du bord fondamental des échantillons avant et après l'introduction des ions xénon (la dose de $5 \times 10^{16}$ ions/cm <sup>2</sup> ) avec les énergies : (a) 40 keV et (b) 80 keV.	90
10	Détermination de la hauteur de gap, $E_g$ , des échantillons : (a) IM-1 et (b) IM-2.	91
11	Distributions spectrales d'absorption extraites du motif 'A' : (a) 40 keV et (b) 80 keV.	92
12	Courbes comparatives montrant les distributions spectrales des coefficients d'absorption dans la région de transparence optique des échantillons avant et après l'introduction des ions xénon avec la dose de $5 \times 10^{16}$ ions/cm <sup>2</sup> aux énergies : (a) 40 keV et (b) 80 keV.	93





## Liste des Tableaux

Tableau	Légende	Page
Chapitre 2		
1	Nature, énergie de formation et type de défauts chimiques intrinsèques dans le $\text{CuInSe}_2$ [17].	30
2	Paires de défauts probables dans le CIS en fonction de $\Delta x$ et $\Delta y$ [18].	31
Chapitre 4		
1	Hauteur de gap $E_g$ et énergies d'activation des défauts profonds observés dans les échantillons de $\text{CuInSe}_2$ .	71
Chapitre 5		
1	Epaisseurs et compositions élémentaires mesurées des échantillons.	79
2	Résistivité de surface mesurée avant et après l'implantation de $^{130}\text{Xe}^+$ avec une dose de $5 \times 10^{16}$ ions/cm <sup>2</sup> .	80
3	Paramètres déduits par simulation en utilisant SRIM du composé $\text{CuInSe}_2$ implanté avec des ions de xénon.	85
4	Résultats obtenus à partir de SRIM sur les statistiques des défauts induits dans $\text{CuInSe}_2$ suite à l'introduction de $^{130}\text{Xe}^+$ aux énergies 40 et 80 keV.	86







## *Acronymes*

BC	Bande de Conduction.
BV	Bande de Valence.
BTV	Bridgman à translation verticale
CIGS	$\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$
CIS	$\text{CuInSe}_2$
DRX	Diffraction aux Rayons X
EDS	Spectrométrie à Energie Dispersive
EPA	Effet Photoacoustique
IR	Infrarouge
MEB	Microscope Electron à Balayage
PA	Photoacoustique
PV	Photovoltaïque
RG	Rosencwaig et Gersho
SPA	Spectroscopie de photoacoustique
SRIM	Stopping and Range of Ions in Matter
TRIM	Transport of Ion in the Matter
UV	Ultraviolet
Xe	Xénon

## *Symboles*

$E_g$	Largeur de bande interdite
$\lambda$	Longueur d'onde
$h\nu$	Energie de photon
$\alpha$	Coefficient d'absorption
$L_s$	Epaisseur de l'échantillon
$I_{ph}$	Photocourant
$\eta$	Rendement de conversion solaire
$\mu_s$	Longueur de diffusion thermique





$f$	Fréquence de modulation
$R_p$	Parcours moyen
$\Delta R_p$	Décalage (Straggle), écart type
$\gamma$	Asymétrie (skewness)
$\Delta x$	Ecart à la moléularité
$\Delta y$	Ecart à la stœchiométrie de valence
$q$	Amplitude du signal PA normalisé
$\kappa_i$	Conductivité thermique du matériau $i$
$\rho_i$	Densité du matériau $i$
$C_i$	Chaleur spécifique du matériau $i$
$\beta_i$	Diffusivité thermique du matériau $i$
$a_i$	Coefficient de diffusion thermique
$\varphi$	Changement de température
$T_0$	Température ambiante
$P_0$	Pression ambiante
$P_g$	Amplitude du signal photoacoustique
$\varphi_g$	La phase du signal photoacoustique
$R$	Coefficient de réflexion optique
$R_b$	Coefficient de réflexion thermique





# Sommaire

	page
Dédicaces	<i>i</i>
Remerciements	<i>ii</i>
Résumé	<i>iii</i>
المخلص	<i>iv</i>
Abstract	<i>v</i>
Liste des Figures	<i>vi</i>
Liste des Tableaux	<i>ix</i>
Acronymes & Symboles	<i>x</i>
Sommaire	<i>xii</i>
<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
Références	<b>6</b>
<b>Chapitre 1</b> <b>L'implantation ionique, l'implanteur et l'outil de simulation SRIM</b>	<b>10</b>
1.1	11
1.2	12
1.3	14
1.4	14
1.5	15
1.6	15
1.7	16
1.7.1	16
1.7.2	17
1.7.3	17
1.7.4	17
1.8	18
1.9	21
Références	22
<b>Chapitre 2</b> <b>Propriétés physiques de CuInSe<sub>2</sub></b>	<b>24</b>
2.1	25
2.2	26
2.3	26





2.4	Croissance de monocristaux de CuInSe <sub>2</sub>	28
2.5	Défauts chimiques dans le CuInSe <sub>2</sub>	29
2.6	Synthèse des propriétés physiques de CuInSe <sub>2</sub>	32
2.6.1	Structure de bande électronique	32
2.6.2	Propriétés électriques	33
2.6.3	Propriétés optiques	33
2.6.4	Propriétés thermiques	34
2.6.5	Propriétés mécaniques	34
2.7	Conclusion	34
	Références	36
<b>Chapitre 3</b>	<b>La spectroscopie de photoacoustique</b>	<b>39</b>
3.1	Historique de la SPA	40
3.2	Instrumentation d'un spectromètre de photoacoustique	41
3.3	Rappel sur la théorie de l'EPA dans les solides	43
3.3.1	Modèle RG	43
3.3.1.1	Flux de chaleur	43
3.3.1.2	Distribution de chaleur	44
3.3.1.3	Signal acoustique	46
3.3.2	Effets des réflexions	47
3.4	Détermination du coefficient d'absorption	48
3.5	Modèle des échantillons à deux couches	49
3.6	Matériaux implantés	51
3.7	Réflexions dans les multicouches	53
3.8	Conclusion	55
	Références	56
<b>Chapitre 4</b>	<b>Matériaux &amp; Techniques</b>	<b>59</b>
4.1	Croissance du lingot cristallin de CuInSe <sub>2</sub>	60
4.2	Choix et préparation des échantillons	61
4.3	La sonde quatre-pointe pour la mesure de résistivité	63
4.4	Microscope électronique à balayage (MEB)	63
4.5	La spectroscopie de photoacoustique (SPA)	65
4.6	L'implanteur ionique	71
4.7	Conclusion	71
	Références	73
<b>Chapitre 5</b>	<b>Impact d'implants de xénon sur les propriétés électriques, morphologiques et optiques du monocristallin CuInSe<sub>2</sub></b>	<b>76</b>
5.1	Matériaux et méthodes	77





5.1.1	Matériaux	77
5.1.2	Méthodes	78
5.2	Résultats, analyses et discussions	79
5.2.1	Mesures d'épaisseur et de composition	79
5.2.2	Mesures de la résistivité de surface	79
5.2.3	Morphologie de surface	80
5.2.4	Simulation SRIM	82
5.2.5	Mesures et analyses des spectres de photoacoustique	86
5.3	Conclusion	94
	Références	95
Conclusion Générale		99
Annexes		103
Annexe 1	Propriétés thermiques de quelques matériaux	103
Annexe 2	Article	105





## Introduction Générale





Les cellules solaires à couches minces basées sur les composés de structure chalcopyrite de  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) et ses alliages  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  (CIGS) ont dépassé un rendement de conversion solaire de 23% [1-2]. Le composé  $\text{CuInSe}_2$  est réputé pour être très résistant aux endommagements causés par les radiations et pourrait donc fournir une technologie photovoltaïque pour des projets à long terme dans l'espace [3-5]. Cependant, CIS possède une structure complexe de défauts chimiques intrinsèques, qui est loin d'être appréhendée [6-8]. Néanmoins, plusieurs impuretés extrinsèques se sont avérées bénéfiques pour le fonctionnement des cellules solaires à base de CIS et de CIGS [9]. Comprendre la formation de défauts chimiques dans ce genre de composés est un défi majeur pour progresser dans le développement de dispositifs efficaces et reproductibles.

La technologie des faisceaux d'ions présente un intérêt dans divers domaines de la science et de l'ingénierie des matériaux. En particulier, la technique d'implantation ionique est utilisée pour le contrôle sélectif des porteurs (dopage) dans les semiconducteurs. Cependant, les interactions entre l'ion incident et les atomes cibles génèrent de fortes concentrations de défauts ponctuels, qui peuvent évoluer sous différentes formes selon les conditions d'implantation. Les défauts ou désordres tels que produits peuvent modifier les propriétés physiques du matériau et ainsi être favorables ou préjudiciables selon les applications recherchées. La détermination de la corrélation entre les défauts induits par l'irradiation et les propriétés physiques des matériaux constitue donc un sujet important, au même titre que les études fondamentales des défauts [10].

Les progrès réalisés dans la technologie de l'implantation ionique ont fait de cette technique la meilleure méthode pour doper et modifier les matériaux [11-12]. La technologie du domaine de l'implantation ionique s'est développée de manière significative dans le cas des dispositifs à base de silicium [11], mais elle reste à un stade précoce dans d'autres semiconducteurs tels que  $\text{CdTe}$  [12] et  $\text{CuInSe}_2$ . En fait, différentes impuretés ont été implantées dans  $\text{CuInSe}_2$  et ont été étudiées concernant les changements de propriétés





électriques et photoélectriques [13-21], les endommagements structurels [4],[22] et la morphologie [23].

Les gaz nobles sont largement utilisés dans la fabrication de circuits intégrés électroniques, dans les sciences appliquées et en technologie [24-25]. Un ion lourd tel que celui du xénon s'il est irradié dans  $\text{CuInSe}_2$  est d'une importance particulière. Ce gaz inerte n'est pas électriquement actif et devrait permettre d'avoir un aperçu des endommagements induits sans la complication du dopage extrinsèque. Des études antérieures sur  $\text{CuInSe}_2$  ont montré qu'il a une grande tolérance à l'amorphisation même à des doses élevées.

Les progrès considérables qui affectent la spectroscopie de photoacoustique (SPA) et ses dérivés ces dernières années sont en grande partie dus à ses avantages dans l'étude du spectre d'absorption optique ainsi qu'à sa possibilité d'analyser le profil de profondeur des échantillons [26-29]. La SPA est sans contacts et non destructif.

La SPA est unique lorsqu'elle est utilisée dans la séparation des spectres d'absorption d'échantillons à multiple couches [29]. Cette capacité d'analyse du profil vient du fait que le signal PA n'est sensible qu'à seulement la chaleur générée à l'intérieur d'une longueur de diffusion thermique ( $\mu_s$ ) au-dessous de la surface de l'échantillon. Du fait que  $\mu_s$  dépend inversement de la fréquence de modulation  $f$ , par conséquent, en variant cette dernière l'analyse en profil peut être accomplie. Lorsque la SPA est utilisée dans la caractérisation des échantillons implantés, non seulement elle permet de séparer le spectre de la couche implantée, mais aussi, il a été montré que celle-ci peut détecter des désordres cristallins même aux doses aussi basses que  $10^{12}$  ion/cm<sup>2</sup>.

Préalablement à l'implantation ionique, on a simulé la pénétration des implants du xénon dans le composé  $\text{CuInSe}_2$  en utilisant le logiciel SRIM-2013. La simulation est nécessaire afin d'optimiser le procédé. Le logiciel est basé sur la méthode de Monte –Carlo. Il comprend beaucoup de programmes dédiés aux calculs des pertes d'énergie et du parcours des particules chargées dans la matière [30].

Dans ce travail de thèse, nous étudions et analysons les propriétés électriques, morphologiques et optiques des monocristaux de  $\text{CuInSe}_2$  suite à son irradiation avec des ions







xénon accélérés à haute énergie. Nous rapportons l'endommagement de la surface et son impact sur le coefficient d'absorption au voisinage de la bande interdite du composé. Nous présentons une analyse des changements induits sur la structure des défauts chimiques intrinsèques détectés dans la région proche à l'infrarouge du composé suite à l'introduction des ions xénon. Ces résultats sont corrélés à ceux obtenus à partir du logiciel SRIM et à la lumière des travaux rapportés dans la littérature.

Cette thèse comprend cinq chapitres et une conclusion générale. Elle est organisée comme suit :

- Le premier chapitre donne quelques généralités sur l'implantation ionique dans les solides. L'implanteur utilisé dans la réalisation de ce travail est décrit en détails. On présente le logiciel SRIM-2013, un outil de simulation des plus utilisé actuellement par les spécialistes dans le domaine de l'implantation ionique, accompagné d'un exemple d'application.
- Le deuxième chapitre donne un état d'art sur les propriétés physiques de  $\text{CuInSe}_2$ . Une attention particulière est portée aux modèles décrivant la formation des défauts chimiques intrinsèques dans ce composé ternaire.
- Dans le troisième chapitre, nous rappelons les modèles théoriques les plus utilisés dans la littérature analysant l'effet photoacoustique dans les solides à une seule couche. Dans ce sens, le modèle uni-dimensionnel proposé par Rosencwaig et Gersho est revu en détails. C'est le modèle de base et c'est le plus utilisé dans l'interprétation des résultats expérimentaux. L'effet des réflexions aux différentes interfaces de la cellule photoacoustique a été analysé pour apprécier leurs limites d'impact sur le signal PA. Nous revoyons aussi les modèles récents sur l'effet photoacoustique dans les échantillons multicouches.
- Dans le quatrième chapitre, nous décrivons les matériaux utilisés ainsi que les techniques de caractérisation exploitées dans la réalisation des travaux expérimentaux de cette thèse. Une attention particulière est portée sur l'application de la spectroscopie de photoacoustique dans l'analyse des propriétés optiques du composé en monocouche de  $\text{CuInSe}_2$ .



## Introduction Générale



- Dans le cinquième chapitre, nous présentons les résultats de notre étude comparative sur les effets des ions xénon implantés à hautes énergies (40 et 80 keV) avec la dose de  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> sur les propriétés électriques, morphologiques et optiques du monocristal CuInSe<sub>2</sub>.
- Une synthèse sur les résultats obtenus ainsi que les perspectives sont finalement discutés dans la conclusion générale.





### Références

- [1] M. Nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato, H. Sugimoto, Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%, IEEE J. Photovolt. 9 (2019) 1863-186. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2019.2937218>.
- [2] M.A. Green, E.D. Dunlop, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, G. Siefer, D. Hinken, M. Raur, J. Hohl-Ebinger and X. Hao, Solar cell efficiency tables (version 64), Prog. Photovolt. Res. Appl. 32 (2024) 425-441. <https://doi.org/10.1002/pip.3831>.
- [3] J.R. Woodyard, G.A. Landis, Radiation resistance of thin-film solar cells for space photovoltaic power, Sol. Cells 31 (1991) 297 - 329. [https://doi.org/10.1016/0379-6787\(91\)90103-V](https://doi.org/10.1016/0379-6787(91)90103-V).
- [4] M.V. Yakushev, V.A. Volkov, N.N. Mursakulov and C.E. Sabzaliyeva, R.W. Martin, RBS-channeling study of radiation damage in Ar<sup>+</sup> implanted CuInSe<sub>2</sub> crystals, J. Vac. Sci. Technol. A 34 (2016) 051203. <https://doi.org/10.1116/1.4961882>.
- [5] M. Yuan, X. Zhang, A.M.A. Saedi, W. Cheng, C. Guo, B. Liao, X. Zhang, M. Ying, G.A. Gehring, Study of the radiation damage caused by ion implantation in ZnO and its relation to magnetism, Nuc. Instrum. Meth. Phys. Res. B 455 (2019) 7-12. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.06.013>.
- [6] C. Spindler, F. Babbe, M.H. Wolter, F. Ehré, K. Santhosh, P. Hilgert, F. Werner and S. Siebentritt, Electronic defects in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>: towards a comprehensive model, Phys. Rev. Mater. 3 (2019) 090302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.090302>.
- [7] S. Siebentritt, What limits the efficiency of chalcopyrite solar cells ?, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 95 (2011) 1471-1476. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.12.014>.
- [8] S.B. Zhang, S. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida, Defect physics of the CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor, Phys. Rev. B 57 (1998) 9642. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.9642>.
- [9] H.J. Queisser and E.E. Haller, Defects in semiconductors: some fatal, some vital, Sci. 281 (1998) 945-950. <https://doi.org/10.1126/science.281.5379.945>.





- [10] R. Burcea, H. Bouteiller, S. Hurand, P. Eklund, J.-F. Barbot and A. le Febvrier, Effect of induced defects on conduction mechanisms of noble-gas-implanted ScN thin films, Appl. Phys. 134 (2023) 055107. <https://doi.org/10.1063/5.0137428>.
- [11] L. Larson, S. Felch, Introduction: Ion implantation technology, MRS Adv. 7 (2022) 1231–1233. <https://doi.org/10.1557/s43580-023-00524-2>.
- [12] Y.V. Balakshin, A.V. Kozhemiako, S. Petrovic, M. Erich, A.A. Shemukhin and V.S. Chernysh, Influence of the charge state of xenon ions on the depth distribution profile upon implantation into silicon, Semicond. 53 (2019) 1011–1017. <https://doi.org/10.1134/S1063782619080062>.
- [13] P.W. Yu, J.T. Grant, Y.S. Park, T.W. Haas, Zn-ion-implantation profiles in CuInSe<sub>2</sub> by Auger electron spectroscopy, J. Appl. Phys. 48 (1977) 67 - 72. <https://doi.org/10.1063/1.323362>.
- [14] R.D. Tomlinson, M.V. Yakushev and H. Neumann, Electrical Properties of CuInSe<sub>2</sub> single crystals implanted with xenon, Cryst. Res. Technol. 28 (1993) 267 – 272. <https://doi.org/10.1002/crat.2170280221>.
- [15] R.D. Tomlinson, A.E. Hill, M. Imanieh, R.D. Pilkington, A. Roodbar-mohammadi, M.A. Slifkin, M.V. Yakushev, J. Electron. Mater. 20 (1991) 659 - 663. <https://doi.org/10.1007/BF02654535>.
- [16] M. Nishitani, T. Negami, S. Kohiki, M. Terauchi, T. Wada, T. Hirao, Homojunction diode of CuInSe<sub>2</sub> thin film fabricated by nitrogen implantation, J. Appl. Phys. 74 (1993) 2067 - 2070. <https://doi.org/10.1063/1.355296>.
- [17] M.V. Yakushev, H. Neumann, R.D. Tomlinson, P. Rimmer, G. Lippold, Influence of proton implantation on the properties of CuInSe<sub>2</sub> single crystals (II), Cryst. Res. Technol. 29 (1994) 417 - 426. <https://doi.org/10.1002/crat.2170290328>.
- [18] K. Otte, G. Lippold, H. Neumann, A. Schindler, Hydrogen in CuInSe<sub>2</sub>, J. Phys. Chem. Solids 64 (2003) 1641 - 1647. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00100-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00100-8).





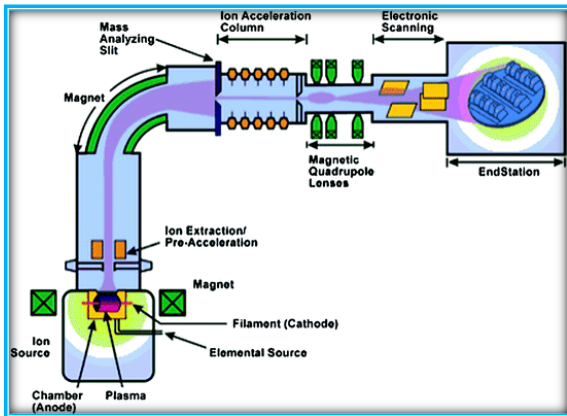
- [19] Y. Akaki, N. Ohryoji, K. Yoshino, S. Kawakita, M. Imaizumi, S. Niki, K. Sakurai, S. Ishizuka, T. Ohshima, T. Ikari, Proton irradiation damages in CuInSe<sub>2</sub> thin film solar cell materials by a piezoelectric photothermal spectroscopy, *Sol. Stat. Electron.* 48 (2004) 1815 - 1818. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2004.05.018>.
- [20] F.Z. Satour and A. Zegadi, Optical properties of xenon implanted CuInSe<sub>2</sub> by photoacoustic spectroscopy, *J. Lumin.* 132 (2012) 1688 - 1694. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.02.009>.
- [21] F.Z. Satour and A. Zegadi, Xe irradiation-induced defects in CuInSe<sub>2</sub> by phase resolved photoacoustic spectroscopy, *Mater. Sci. Eng. B* 177 (2012) 436 - 440. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.01.018>.
- [22] M.V. Yakushev, P.A. Jones, H. Neumann, G.A. Stephens, R.D. Tomlinson, Ion channeling study of hydrogenation induced damage in CuInSe<sub>2</sub> crystals, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 94 (1994) 405 - 407. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(94\)95734-7](https://doi.org/10.1016/0168-583X(94)95734-7).
- [23] A. Zegadi, A. Belatter, C.A. Faunce, E. Ahmed, S. Anwar, M.V. Yakushev, M. Imanieh, M.A. Slifkin, A.E. Hill and R.D. Tomlinson, An electron microscope study of near-surface damage caused by Xe and Ne ion implantation in CuInSe<sub>2</sub> single crystals, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 94 (1994) 429 - 432. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(94\)95419-4](https://doi.org/10.1016/0168-583X(94)95419-4).
- [24] T. Itoh, Ion beam assisted film growth, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [25] S.E. Donnelly, J. H. Evans (Eds.), Fundamental aspects of inert gases in solids, Springer, New York, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-3680-6>.
- [26] A. Rosencwaig, Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy, Wiley, New York, 1980.
- [27] M. Pawlak, Photothermal, photocarrier, and photoluminescence phenomena in semiconductors studied using spectrally resolved modulated infrared radiometry: physics and applications, *J. Appl. Phys.* 126 (2019) 150902. <https://doi.org/10.1063/1.5114719>.





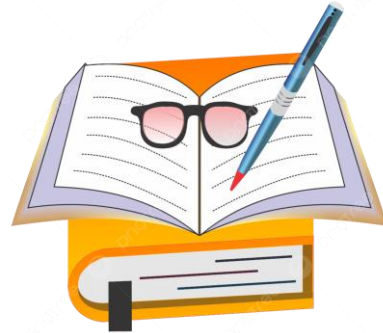
- [28] A. Zegadi, I.S. Al-Saffar, M.V. Yakushev and R.D. Tmolinson, Photoacoustic spectroscopy use in the analysis of ion implanted CuInSe<sub>2</sub> single crystals, Rev. Sci. Instrum. 66 (1995) 4095 - 4101. <https://doi.org/10.1063/1.1145355>.
- [29] A. Kesmia, F.Z. Satour and A. Zegadi, Spectral absorption coefficient extraction of an unknown layer from photoacoustic measurements of multilayered semiconductors, Infrared Phys. Technol. 108 (2020) 103348. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2020.103348>.
- [30] J.F. Ziegler and J.P. Biersack, SRIM-2013, <http://srim.org>.





L'implantation ionique,  
l'implanteur et l'outil de  
simulation SRIM

## Chapitre 1



Lorsqu'un ion énergétique pénètre dans un matériau, il perd de l'énergie jusqu'à ce qu'il s'immobilise à l'intérieur du matériau. L'énergie est perdue lors de collisions inélastiques et élastiques avec les atomes cibles. Lorsqu'un ion a perdu toute son énergie et vient se reposer dans le substrat, on dit qu'il est implanté dans le matériau. Par conséquent, cette technique est connue sous le nom d'implantation ionique. Elle est largement utilisée dans la fabrication de dispositifs électroniques à semiconducteurs et dans différents procédés de dopage de matériaux. Si cette technique est utilisée, il est important de pouvoir prédire la répartition finale des ions dans le matériau. Cela ne peut être réalisé que si tous les processus impliqués jusqu'à ce que l'ion s'immobilise à l'intérieur du matériau d'intérêt soient clairement compris. C'est pourquoi ce chapitre décrit les processus les plus importants qui se produisent lors de l'implantation ionique.

### 1.1 Principe de fonctionnement

L'implanteur ionique est constitué, en général, d'une source de production d'ions, d'un accélérateur de particules et d'une chambre pour la cible, comme il est montré schématiquement dans la figure 1 [1-3].

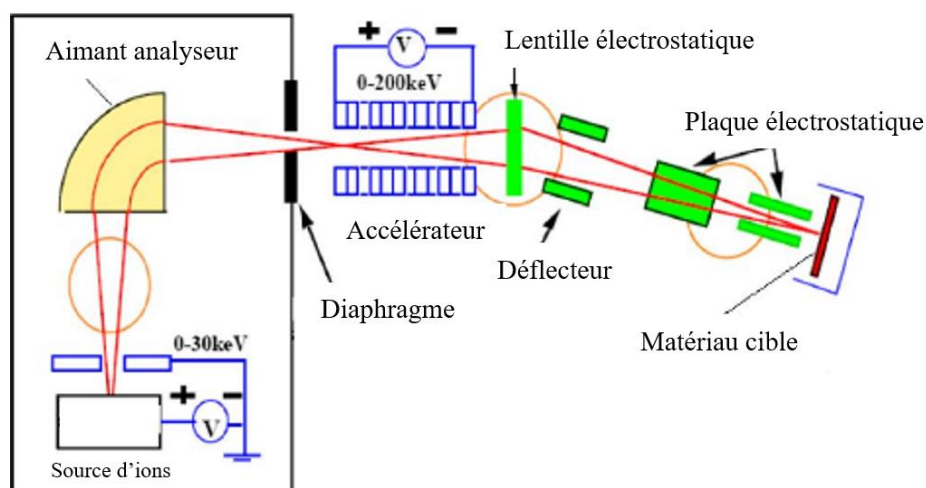


Figure 1 : Principaux équipements composant un implantateur ionique.





L'accélérateur utilise les propriétés électrostatiques de l'ion pour augmenter son énergie. La quantité de matériaux implantée est appelée dose. Les courants électriques mis en jeu sont de l'ordre du microampère au milliampère. L'accélération des ions atteint typiquement des énergies de 10 à 500 keV. Cependant, il est possible de se limiter à des énergies inférieures à 10 keV. On trouve également des accélérateurs capables d'accélérer les ions jusqu'à 5 MeV, mais cela provoque des dégâts structurels importants à la cible.

### 1.2 Pouvoir d'arrêt

La perte d'énergie par les ions dans un matériau est le facteur qui détermine la répartition finale des ions et des défauts. Etant donné que l'ion perd son énergie ( $E$ ) par profondeur de pénétration ( $x$ ), où  $x$  est la distance à l'intérieur de la cible mesurée à partir de la surface de la cible, la perte d'énergie dans un matériau, appelée pouvoir d'arrêt ou perte d'énergie, est défini comme  $dE/dx$ .

Un ion énergétique pénétrant dans un matériau perd son énergie principalement à travers deux processus considérés comme indépendants l'un de l'autre. Ce sont : la perte d'énergie nucléaire et la perte d'énergie électronique. Par conséquent, l'arrêt peut également être séparé en arrêt nucléaire et arrêt électronique. A partir des deux puissances d'arrêt, la puissance d'arrêt totale ( $S$ ) peut s'écrire [1-2] :

$$S = \frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e \quad (1)$$

où les pouvoirs d'arrêt avec les indices  $n$  et  $e$  représentent, respectivement, le pouvoir d'arrêt nucléaire et électronique.

A partir du pouvoir d'arrêt totale  $S$ , la section efficace d'arrêt peut être calculée en divisant  $S$  par la densité cible  $N'$  :

$$\varepsilon = - \frac{dE}{N' dx} \quad (2)$$

La longueur de pénétration  $R$  des ions avec une énergie incidente initiale de  $E_0$  est donnée par [1-2, 4] :

$$R = \frac{1}{N'} \int_0^{E_0} \frac{dE}{\left(\frac{dE}{dx}\right)} \quad (3)$$

L'indépendance de l'arrêt nucléaire et de l'arrêt électronique suggère que le pouvoir d'arrêt dépend fortement de l'énergie  $E$  de l'ion, comme on peut l'observer dans la figure 2.



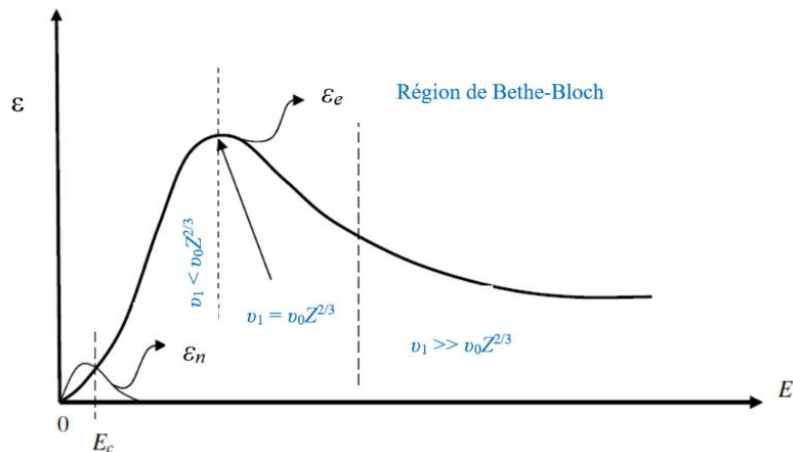


Figure 2 : Dépendances des contributions électroniques  $\epsilon_e$  et nucléaire  $\epsilon_n$  à la section efficace d'arrêt en fonction de l'énergie ionique.

Aux basses énergies, le pouvoir d'arrêt nucléaire domine tandis qu'à haute énergie, il diminue et l'arrêt électronique domine. L'arrêt électronique commence à dominer au-dessus de l'énergie critique  $E_c$ , puis atteint un maximum et diminue dans la région de très haute énergie, appelée région de Bethe-Bloch. Cela est dû au temps plus court dont dispose l'ion pour interagir avec les électrons des atomes cibles en raison de sa vitesse élevée.

Si le solide irradié possède une suffisante épaisseur, l'ion est arrêté dans le solide. Le passage de l'ion entraîne la création d'un certain nombre de défauts dans le matériau irradié. Ces défauts sont issus des chocs nucléaires entre l'ion et les atomes cibles. Ils résultent notamment des cascades de collisions. Figure 3 présente les processus de perte d'énergie de l'ion incident. L'ion est défini par sa masse  $M_1$ , son numéro atomique  $Z_1$  et sa vitesse  $v_1$ . Le solide est défini par sa masse  $M_2$  et son numéro atomique  $Z_2$ .

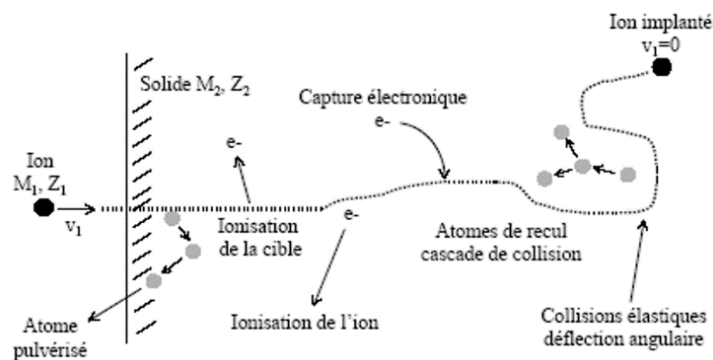


Figure 3 : Différents processus d'interaction d'un ion dans un solide.



### 1.3 Modification du matériau

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

La principale modification du matériau affecte la composition chimique de la zone irradiée avec pour conséquence éventuellement la formation de solutions solides proches de la structure originale ou la formation de nouvelles structures [5]. La dose d'implantation, également nommée fluence, correspond au nombre total d'ions implantés par unité de surface. La séquence de collisions nucléaires, qui dévie l'ion de sa trajectoire initiale, est un processus stochastique. Par conséquent, la position finale de l'ion est donnée par une distribution de probabilité de type Gaussienne dont un exemple est représenté dans la figure 4.  $R_p$  représente le parcours moyen de l'ion projeté dans la direction du faisceau incident.  $R_f$  est la distance au centre de la Gaussienne et correspond à la profondeur envers laquelle la concentration de l'ion implanté est maximale.

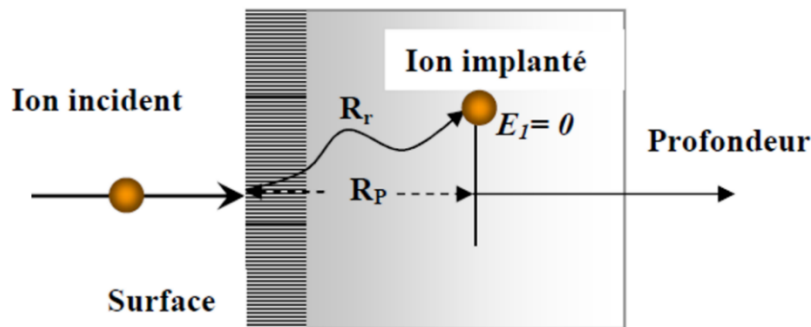


Figure 4 : Parcours d'un ion dans un solide.

### 1.4 Distribution des défauts

Les collisions nucléaires sont responsables de la création de défauts, des défauts ponctuels d'habitude, soit à la suite de chocs primaires avec l'ion incident, soit à la suite de chocs secondaires avec un atome de la cible en mouvement issu d'un choc primaire ou secondaire, que l'on représente schématiquement dans la figure 5 [5-7]. Les défauts



majoritairement créés par l'implantation ionique sont des paires de Frenkel (couple interstitiel et lacune). Le nombre de défauts présents dans l'échantillon après implantation dépend de la vitesse de création des défauts (dose implantée, énergie d'implantation, profondeur de pénétration des ions) et de la vitesse de diffusion des paires de Frenkel dans le matériau.

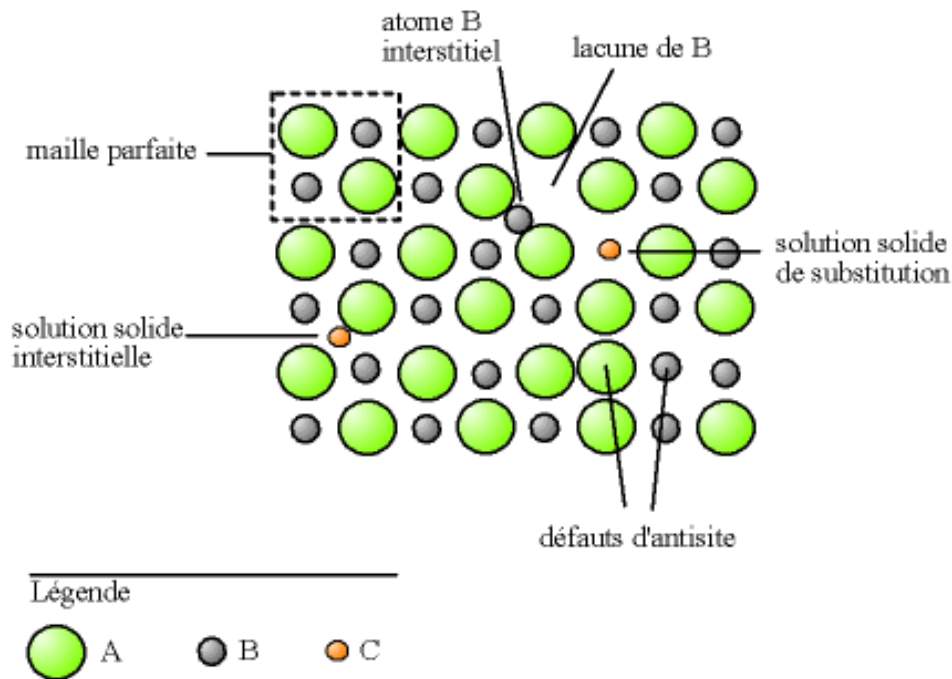


Figure 5 : Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB [8].

### 1.5 La pulvérisation

La pulvérisation désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels des atomes quittent la surface d'un solide suite au bombardement par un faisceau de particules énergétiques. Il existe plusieurs régimes de pulvérisation (régime de simple collision, régime de cascades linéaires, régime de pointe thermique, vaporisation). Dans le cas de fortes doses, de faisceaux intenses ou d'ions lourds, le phénomène de pulvérisation entraîne l'érosion du matériau et doit être considéré [9].

### 1.6 Phénomène de canalisation

Lors de l'irradiation d'échantillons cristallins avec des ions, si le faisceau est aligné avec une rangée ou un plan cristallographique de bas indices, on observe une réduction, d'un facteur



de l'ordre de 50 pour un bon cristal, du rendement des interactions à petit paramètre d'impact [10].

Ceci est expliqué par le fait que dans le cas de l'alignement, les paramètres d'impact des interactions successives entre les ions incidents et les atomes du cristal sont très fortement corrélés. La trajectoire d'un ion peut alors être considérée comme déterminée par un continuum de potentiel qui est le potentiel d'interaction ion-atome moyenné le long de la direction, ou plan, cristallographique considérée. Elle présente des oscillations dans les "canaux" autour des rangées ou dans l'intervalle entre deux plans. Ce phénomène appelé "canalisation" focalise les ions loin des rangées atomiques interdisant ainsi les interactions à petit paramètre d'impact.

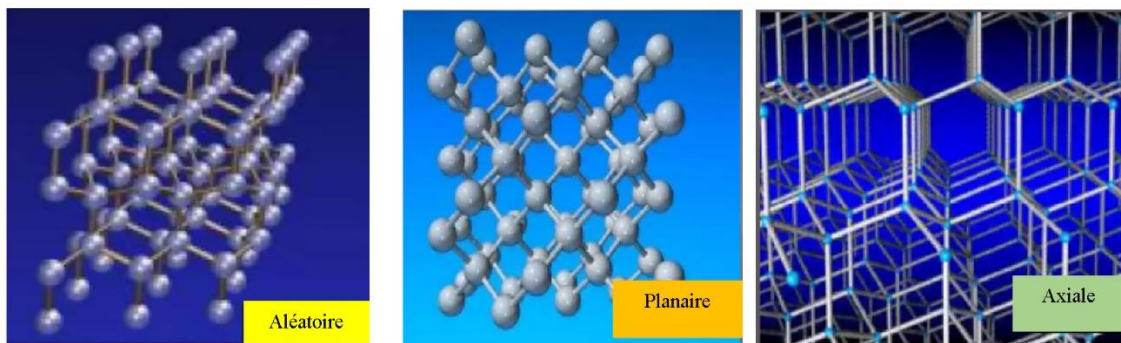


Figure 6 : Différents types de canalisation.

### 1.7 L'implanteur de Salford

L'implanteur ionique que l'on a utilisé dans la réalisation de ce travail appartient à l'Université de Salford (Manchester) en Grande Bretagne et dans lequel un séparateur d'ions isotopes utilisant une source du type Freeman est employée [11-13]. Cette source est utilisée depuis une cinquantaine d'années. Il s'agit d'une source d'ions des plus polyvalentes. Elle a une capacité à produire des faisceaux milliampères parfaitement focalisés de la plupart des éléments sur une large gamme continue d'énergies.

#### 1.7.1 La source d'ions

Celle-ci comprend :



- a) Une chambre d'arc de type carbone dans laquelle se situe un filament. Celui-ci est alimenté d'un courant variable dans la gamme 100 à 140 A et d'une tension fixe de 4 V.
- b) Un accélérateur : l'accélération peut atteindre une énergie de 40 keV.
- c) Plusieurs composés solides peuvent être utilisés dans la source en chargeant un creuset de carbone, que l'on peut déplacer à travers une tige en acier de l'extérieur de la chambre. La température du creuset est contrôlable. Les vapeurs corrosives peuvent être dégagées à travers la ligne de gaz et extérieurement contrôlés à l'aide d'une valve de fuite.

### 1.7.2 L'alimentation haute tension (HT)

Celle-ci varie de 0 à 40 kV et elle est stabilisée à 1 dans  $10^4$ . Elle est modulée par une tension sinusoïdale qui varie entre 0 à 7 kV crête à crête pour fournir le balayage horizontal du faisceau extrait d'ions. Les ions de la chambre d'arc sont donc modulés en vitesse jusqu'à ce qu'ils atteignent l'aimant d'analyse, où dû au couple d'analyse, ils émergent comme un faisceau de forme d'une cale convergente, en balayant d'une manière sinusoïdale avec le temps (50 cycles par seconde) horizontalement à travers la surface de la cible.

### 1.7.3 L'aimant d'analyse

L'aimant est conçu en forme de C avec les enroulements refroidis à l'eau et fournit un champ magnétique variable entre 0-11 kGauss. Il a un rayon nominal de 40 cm (pour les faisceaux centraux), et un angle de déflexion de  $60^\circ$ . Pour faciliter la focalisation du faisceau incident de la cale divergente (~4 cm haut), les bouts du pôle sont de forme semi-circulaire et rotative ( $\pm 25^\circ$ ). En raison de la focalisation verticale (où bien la dé-focalisation), en actionnant l'aimant, les faisceaux incidents sont verticalement focalisés ou défocalisés.

### 1.7.4 La chambre de la cible

Elle est fabriquée en acier (creux) de forme cubique dans laquelle se trouve un support d'attache pour les échantillons plats ( $5 \times 5 \text{ cm}^2$ ) qui peut être refroidi ou chauffé. Afin d'établir des paramètres désirés du faisceau, une cible factice peut être montée en face du support arrière



de la cible. Plus de détails sur la chambre de la cible peut être trouvés dans le manuel d'utilisation de l'accélérateur de Salford [6].

### 1.8 L'outil de simulation SRIM

La méthode de Monte-Carlo est utilisée pour la simulation des trajectoires de particules individuelles à travers leurs collisions successives avec les atomes de la cible [14]. Les collisions nucléaires et électroniques sont calculées de façon indépendante, et la sommation des pouvoirs d'arrêt est faite sur un certain nombre  $N$  de trajectoires. Chaque ion arrive à la surface de matériau avec une énergie, une position et une direction données. L'ion change ensuite la direction à chaque collision nucléaire, et il suit un chemin assumé rectiligne d'une certaine distance entre les deux chocs élastiques. Les pertes d'énergie subies le long de ce chemin sont alors entièrement dues aux collisions inélastiques électroniques. Le parcours de la particule se termine lorsque son énergie descend au-dessous d'une valeur spécifiée au préalable [14-16].

SRIM (Stopping and Range of Ion in the Matter) est basé sur la méthode de Monte – Carlo. C'est un groupe de programmes dédiés aux calculs des pertes d'énergie et du parcours des particules chargées dans la matière. Le calcul de transport dans un matériau se base sur le programme TRIM (Transport of Ion in the Matter).

TRIM est un groupe de programmes qui calculent l'arrêt et la portée des ions (10 eV - 2 GeV/amu) dans la matière en utilisant un traitement mécanique quantique des collisions ion-atome. Ce calcul est rendu très efficace par l'utilisation d'algorithmes statistiques qui permettent à l'ion de faire des sauts entre les collisions calculées, puis de faire la moyenne des résultats de collision sur l'intervalle intermédiaire.

Le logiciel SRIM a été développé par James F. Ziegler et Jochen P. Biersack en 1980 [17]. Il a connu plusieurs mises à jour depuis sa publication. Actuellement, le logiciel est disponible gratuitement et est à sa version 2013 [18].

Pour le déroulement d'une simulation et après l'exécution du logiciel qui donne lieu à la plateforme montrée dans la figure 7(a). Ceci est suivi par l'exécution du programme TRIM, conduisant ainsi à la plateforme montrée dans la figure 7(b).

Pour les paramètres d'entrée, Il est nécessaire de spécifier le type d'ions que l'on souhaite implanter, l'énergie d'implantation, le type de matériau dans le lequel on souhaite





implanter les ions, l'angle d'incidence, le type d'endommagements, l'épaisseur de la couche, etc... En sortie, le programme répertorie la distribution tridimensionnelle des ions dans le solide et les paramètres, tels que la profondeur de pénétration, sa propagation le long du faisceau d'ions et perpendiculairement à celui-ci. La simulation conserve aussi toutes les cascades d'atomes dans la cible. La concentration des lacunes, la vitesse de pulvérisation, l'ionisation et production de photons dans le matériau cible, la répartition énergétique entre les pertes nucléaires et électroniques et taux de déposition d'énergie sont d'autres paramètres conservés tout au long de la simulation.

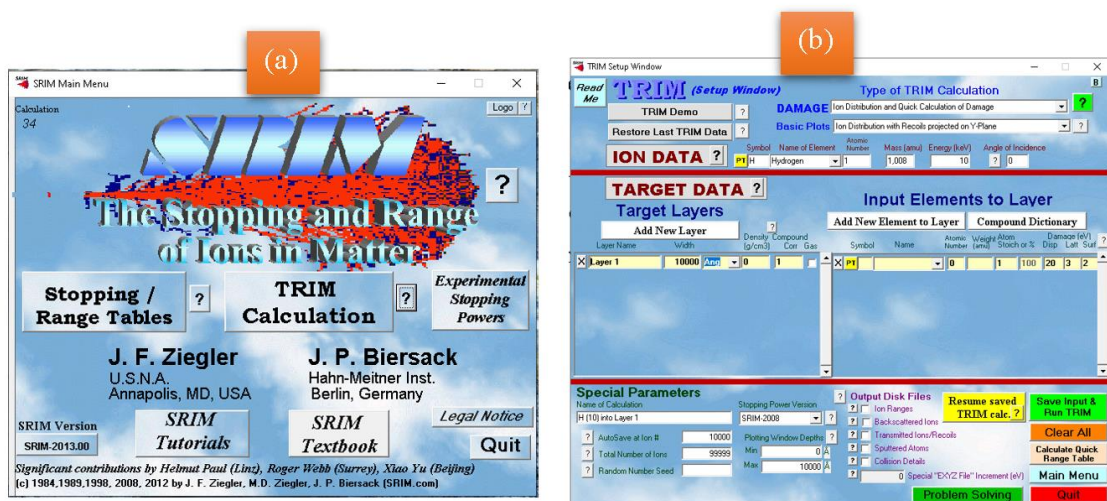


Figure 7 : Plateformes de simulation du logiciel SRIM-2013. (a) L'entrée au programme ; (b) Introduction des paramètres d'implantation (type d'ions, l'énergie, type d'endommagements) et de la cible.

Les programmes sont conçus pour être interrompus à tout moment, puis repris plus tard. Ils ont une interface utilisateur facile à utiliser et des paramètres par défaut intégrés pour tous les ions et matériaux. Une autre partie du logiciel permet de calculer le pouvoir d'arrêt électronique de n'importe quel ion dans n'importe quel matériau (y compris les cibles gazeuses).

A titre d'exemple, la simulation de l'implantation ionique du xénon avec une énergie de 40 keV dans le matériau  $\text{CuInSe}_2$  de composition stœchiométrique est introduite selon l'image montrée dans la figure 8(a). L'exécution de la simulation pour 10000 ions de xénon donne lieu à l'image montrée dans la figure 8(b). Une épaisseur de 700 Å de la cible a été assumée étant donné au total du nombre d'ions implantés, leurs parcours ne dépassent pas cette épaisseur.





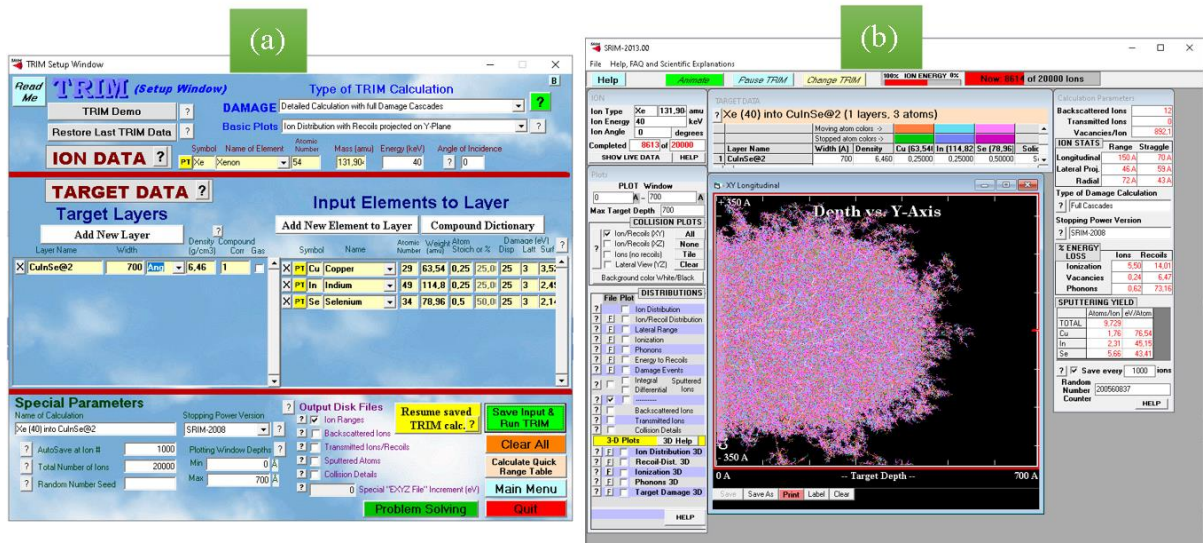


Figure 8 : Simulation de l'implantation de xénon dans  $\text{CuInSe}_2$ . (a) Introduction des paramètres (de l'ion et de la cible) ; (b) Exécution du programme.

L'exécution du programme se termine une fois le nombre d'ions exigés au départ soit atteint (ici  $N = 10000$  ions). Parmi les résultats obtenus, la figure 9 montre les distributions bidimensionnelle et tridimensionnelle du parcours des ions de xénon implantés avec une énergie de 40 keV dans une cible de  $\text{CuInSe}_2$ . On note que le parcours de pénétration des ions de xénon dans  $\text{CuInSe}_2$  ne dépasse une distance de 400 Å.

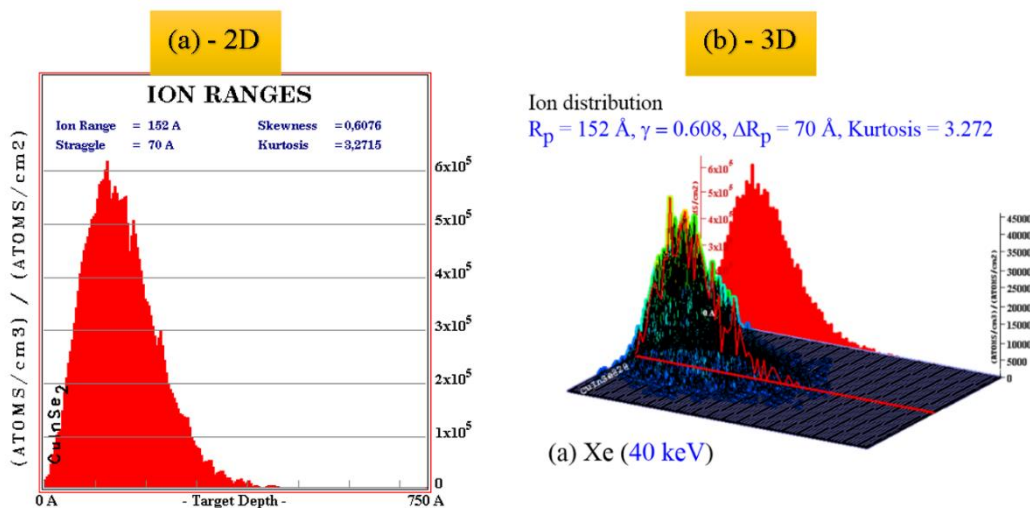


Figure 9 : Profils de densité de probabilité de profondeur 2D et 3D pour les implants de xénon de 40 keV dans un substrat  $\text{CuInSe}_2$ .



### 1.9 Conclusion

Dans ce chapitre, on a donné des généralités et quelques notions de base sur l'implantation ionique dans les solides. Les équipements constituant un implanteur ionique ont été discutés. L'accent a été porté sur ce qui est d'intérêt à ce travail de thèse : la modification du matériau, les défauts chimiques, l'état de surface et son endommagement. Une description brève de l'implanteur de Salford a été donnée. Ce dernier a été utilisé dans la réalisation expérimentale des échantillons. Finalement, on a présenté le logiciel SRIM-2013, l'outil de simulation des plus utilisé actuellement par les spécialistes dans le domaine de l'implantation ionique. Un exemple de son application a été abordé en simulant l'impact d'introduire les ions de xénon avec une énergie de 40 keV dans la structure cristalline de  $\text{CuInSe}_2$ .



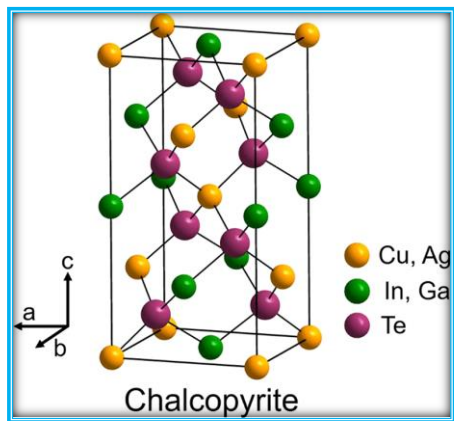
### Références

- [1] M. Nastasi, J.W. Mayer, *Ion implantation and synthesis of materials*, Springer, Berlin, (2006).
- [2] G. Carter and W.A. Grant, *Ion implantation of semiconductors*, Hodder Arnold, London, (1977).
- [3] D.G. Armour, *Ion implantation*, *Vacuum* 37 (1987) 423-427. [http://doi.org/10.1016/0042-207X\(87\)90326-5](http://doi.org/10.1016/0042-207X(87)90326-5).
- [4] H. Bethe, Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie, *Ann. Phys.* 397 (1930) 325-340. <https://doi.org/10.1002/andp.19303970303>.
- [5] P.D. Townsend, J.C. Kelly and N.E.W. Hartley, *Ion implantation, sputtering and their applications*, Academic press, London, (1976).
- [6] F.Z. Sator, Application de la spectroscopie de photoacoustique dans l'analyse des propriétés optiques des effets d'implantation de Ne<sup>+</sup> et de Xe<sup>+</sup> dans CuInSe<sub>2</sub>, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas – Sétif 1, (2012).
- [7] M. Rouha, Etude de l'effet de l'implantation ionique dans CuInSe<sub>2</sub> et autres ternaires, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas – Sétif 1, (2014).
- [8] [https://fr.wikipedia.org/wiki/D%C3%A9faut\\_ponctuel](https://fr.wikipedia.org/wiki/D%C3%A9faut_ponctuel), accessed le 24/04/2024.
- [9] P. Sigmund, Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets, *Phys. Rev.* 184 (1969) 383 – 416. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.184.383>.
- [10] F. Abel, Phénomènes de canalisation : Applications à la caractérisation des échantillons cristallins, *Collection SFO* 8 (2003) 195-202. <https://doi.org/10.1051/bib-sfo:2002802>.
- [11] J.H. Freeman, *Proceedings of the International Mass Spectrometry Conference*, Kyoto, Japan, 1969, p. 369.
- [12] N.R. White, Ion sources for use in ion implantation, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 37–38 (1989) 78-86. [http://doi.org/10.1016/0168-583X\(89\)90139-0](http://doi.org/10.1016/0168-583X(89)90139-0).



- [13] D.J. Chivers, Freeman ion source: An overview (invited), *J. Rev. Sci. Instrum.* 63 (1992) 2501-2506. <http://doi.org/10.1063/1.1142874>.
- [14] J.P. Biersack and L.G. Haggmark, A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 174 (1980) 257–269. [http://doi.org/10.1016/0029-554X\(80\)90440-1](http://doi.org/10.1016/0029-554X(80)90440-1).
- [15] J.F. Ziegler, High energy ion implantation, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 6 (1985) 270-282. [http://doi.org/10.1016/0168-583X\(85\)90645-7](http://doi.org/10.1016/0168-583X(85)90645-7).
- [16] J.F. Ziegler, *Handbook of ion implantation technology*, North Holland, Amsterdam, (1992).
- [17] J.F. Ziegler and J.P. Biersack, The stopping and range of ions in matter, in *Treatise on heavy-ion science, Volume 6: Astrophysics, chemistry, and condensed matter*, Springer, (1985) pp. 93-129. [http://doi.org/10.1007/978-1-4615-8103-1\\_3](http://doi.org/10.1007/978-1-4615-8103-1_3).
- [18] J.F. Ziegler and J.P. Biersack, SRIM-2013, <http://srim.org>. Accessed May 1st, (2024).





## Propriétés physiques de $\text{CuInSe}_2$

## *Chapitre 2*



Le di-séléniure de cuivre et d'indium (CuInSe<sub>2</sub>), abrégé CIS, est un composé ternaire de type chalcopyrite avec une structure cristalline tétraédrique. Il présente un large éventail de propriétés physiques intéressantes qui le rendent prometteur pour diverses applications, notamment les cellules solaires, les diodes électroluminescentes et les détecteurs à infrarouge. L'ensemble des composés ternaires A<sup>I</sup>B<sup>III</sup>C<sup>VI</sup><sub>2</sub> ayant une structure chalcopyrite constitue une gamme de matériaux avec des propriétés optiques, électriques et structurales différentes.

En outre, ces matériaux suscitent actuellement un intérêt technologique important vu leurs applications dans une multitude de dispositifs à semiconducteurs entre autres les cellules photovoltaïques. Pour cela, deux filières se sont progressivement développées, la première concerne les composés à base de tellure de cadmium (CdTe), la deuxième est basée sur les alliages Cu(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)Se<sub>2</sub> (CIGS), appelée communément filière CIS. Le coefficient d'absorption de ces matériaux est plus élevé que celui du silicium cristallin, ce qui a permis leur fabrication à de faibles épaisseurs [1-2].

L'intérêt de ce chapitre porte sur le composé CuInSe<sub>2</sub> où l'accent est mis sur ses propriétés électriques, optiques et mécaniques. Les modèles théoriques sur la formation de ses défauts chimiques ainsi que de leur nature sont brièvement discutés.

### 2.1 Raisons d'étude du composé CuInSe<sub>2</sub>

Le CuInSe<sub>2</sub> a retenu l'attention pour les raisons suivantes [1-3] :

- ✚ Une bande interdite d'environ  $E_g = 1.02$  eV à la température ambiante, qui est optimale pour une conversion maximale de l'énergie solaire permettant ainsi de réaliser des structures de types homo-jonction et hétérojonction ;
- ✚ Un gap à transition directe, minimisant les exigences quant aux longueurs de diffusion des porteurs minoritaires et l'épaisseur de la couche absorbante ;
- ✚ Un coefficient d'absorption très élevé avec une valeur se rapprochant de  $5 \times 10^5$  cm<sup>-1</sup>, ce qui implique que 99% de photons entrants sont absorbés très proche à la surface du matériau, en conséquence, seulement 1 à 2 μm de ce matériau est nécessaire pour



absorber efficacement les photons entrants, pour atteindre ce taux d'absorption. On rappelle que dans le cas de silicium monocristallin, il faut une épaisseur d'environ 350  $\mu\text{m}$  ;

- ✚ La possibilité de conversion des types de conduction électrique (n ou p) de ce composé sans avoir recours à un dopage extrinsèque ;
- ✚ La possibilité d'ajuster sa valeur de gap ;
- ✚ Il présente des paramètres de maille et une affinité électronique compatible avec ceux des matériaux utilisés dans la fabrication des autres couches de la cellule solaire, à savoir la couche tampon : CdS ou ZnO.

### 2.2 Structure cristalline de CuInSe<sub>2</sub>

Le CIS appartient à la famille des chalcopyrites, caractérisé par une disposition spécifique des atomes dans la structure cristalline. Comprendre sa structure cristalline est essentiel pour adapter ses propriétés et optimiser ses performances pour de potentielles applications.

Dans sa structure, montrée dans la figure 1 [4-6], les atomes de cuivre (Cu) et d'indium (In) occupent des sites tétraédriques, entourés de quatre atomes de sélénium (Se). Les atomes de Se sont également disposés selon une configuration tétraédrique, formant un réseau de tétraèdres interconnectés. Cet agencement se traduit par une structure hautement symétrique et stable.

La maille unitaire de CIS est un prisme tétragonal avec quatre côtés de même longueur ( $a = b$ ) et des angles opposés inégaux ( $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma \approx 89.5^\circ$ ). Les paramètres de réseau, qui définissent les dimensions de la maille unitaire, sont  $a = b = 5.785 \text{ \AA}$  et  $c = 11.612 \text{ \AA}$  [4]. La longueur de la liaison Cu-Se est de 2.43  $\text{\AA}$  et celle de In-Se est de 2.57  $\text{\AA}$ , ce qui donne une distorsion tétragonale de l'unité de 0.3%.

### 2.3 Diagramme de phase de CuInSe<sub>2</sub>

Un diagramme de phase est une expression qui est utilisée en thermodynamique et qui est une représentation graphique (à 2 ou 3 dimensions) donnant les domaines de l'état physique (la phase) d'un système (corps pur ou un mélange de corps purs) en fonction de variables choisies (température, pression, composition, enthalpie, l'entropie, etc... pour faciliter la



compréhension des phénomènes étudiés. On appelle phase un corps pur ou un mélange homogène de corps purs qui est dans un état donné (gazeux, liquide, solide amorphe, solide cristallisé selon telle ou telle forme).

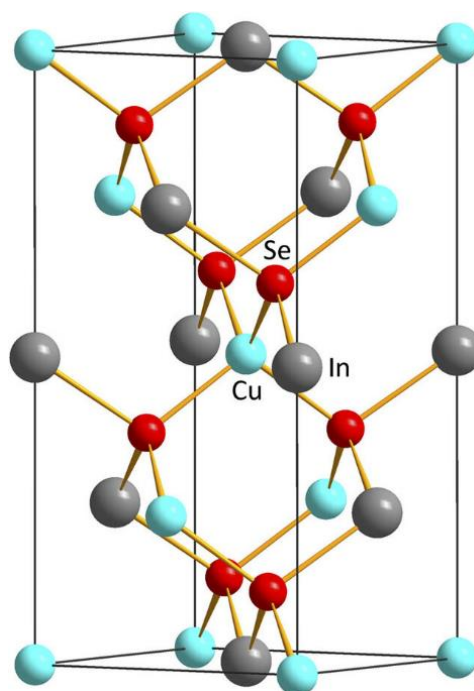


Figure 1 : Structure cristalline de CuInSe<sub>2</sub> [5].

Le diagramme de phase du système ternaire (Cu-In-Se) a été étudié à partir des composés binaires Cu<sub>2</sub>Se et In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> par Fearheiley [7-8]. Le point de fusion de CIS est 987°C avec une transition de phase de l'état sphalérite ( $\delta$ ) au-dessus de 810°C à l'état chalcopyrite ( $\gamma$ ) au-dessous de 810°C. La figure 2 montre le diagramme de phase pseudo-binaire du composé CuInSe<sub>2</sub>.

En fait, le rapport des concentrations ( $|Cu|/|In|$ ) détermine le type de phases formées. Pour une concentration de Cu comprise entre 24% et 24.5% atomiques, la phase  $\alpha$ -CIS s'étend pour des températures qui varient de l'ambiante jusqu'à 600°C. Au-delà de 700°C, apparaît une phase désordonnée de type sphalérite ( $\delta$ -CIS). Si le rapport  $|Cu|/|In|$  est légèrement inférieur à 1, on assiste à une formation de la phase  $\beta$ -CIS, tandis qu'un rapport légèrement supérieur à 1 favorise la formation de la phase  $\alpha$ -CIS.





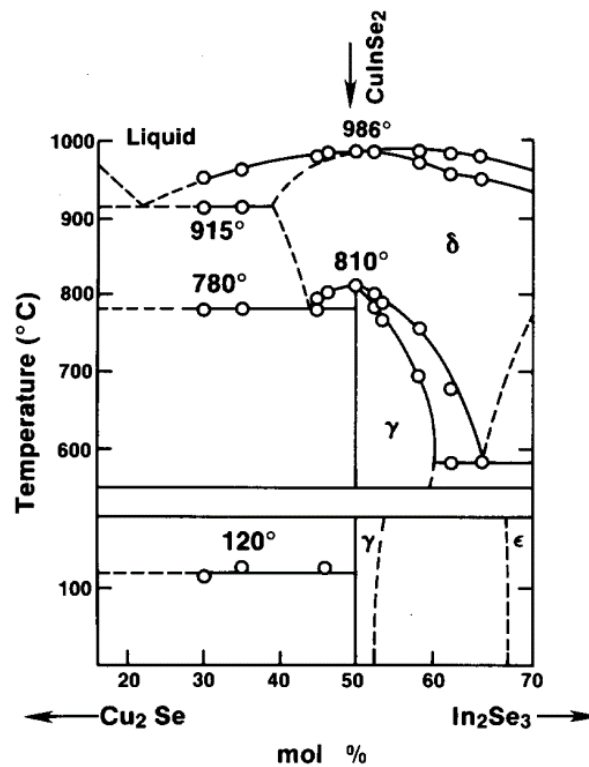


Figure 2 : Diagramme de phase pseudo-binaire de  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$  [8].

## 2.4 Croissance de monocristaux de $\text{CuInSe}_2$

La croissance de monocristallins de CIS a été réalisée par des méthodes à croissance rapide telle que la méthode de Czochralski, et par la méthode à croissance relativement lente qui est celle de Bridgman à translation verticale (BTV) [9-12]. Cette dernière a eu plus de réussite vis-à-vis la qualité cristalline des lingots obtenus [12]. Les échantillons utilisés dans cette étude sont obtenus de lingots préparés par la technique BTV.

La technique BTV consiste à employer les éléments chimiques constituant le composé  $\text{CuInSe}_2$ , c-à-d Cu, In, et Se, de pureté 5N (99.999%) avec des quantités appropriées pour une composition stœchiométrique. Les éléments sont introduits dans une ampoule bien nettoyée de quartz. Celle-ci, après être évacuée sous vide à une pression de  $10^{-6}$  mbar, est scellée [12-13]. Certains laboratoires de recherche font un revêtement des parois de l'ampoule composé d'une couche de nitrite de bore afin d'éviter le collage du lingot aux parois de l'ampoule après la croissance [14]. L'ampoule scellée, est ensuite introduite dans un four à deux zones de températures. La figure 3 montre les images (a) d'un four de Bridgman à translation vertical



commercial, (b) du diagramme du gradient de températures et (c) d'un lingot du monocristallin de  $\text{CuInSe}_2$  [15].

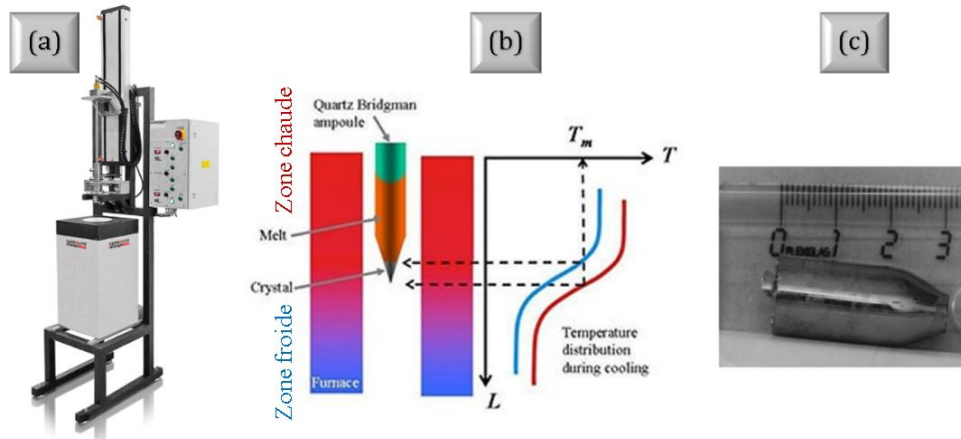


Figure 3 : Méthode BTV de croissance de cristaux. (a) Four de Bridgman ; (b) Gradient de températures ; (c) Un lingot de  $\text{CuInSe}_2$  [15].

Au début, L'ampoule est chauffée lentement jusqu'à la température de  $300^\circ\text{C}$ . Ensuite, elle est déplacée à un pas beaucoup plus rapide dans la zone chaude du four (zone supérieure) où la température dépasse  $1100^\circ\text{C}$ . Le mélange est maintenu à cette température 24 heures en subissant des agitations mécaniques fréquentes afin d'assurer son homogénéité. Après quoi, on fait déplacer l'ampoule, vers le bas du four à une vitesse de  $5 \text{ mm/h}$  et un gradient de température de  $70^\circ\text{C}$  jusqu'à la zone inférieure du four où la température est de  $700^\circ\text{C}$ . L'ampoule subit ensuite un refroidissement lent contrôlé jusqu'à la température ambiante. On fait ressortir l'ampoule du four et on retire le lingot de l'ampoule [12]. Généralement, le lingot est de bonne qualité cristalline. Une image d'un lingot est illustrée dans la figure 3(c).

## 2.5 Défauts chimiques dans le $\text{CuInSe}_2$

L'étude des défauts et leur rôle dans les semiconducteurs ternaires  $\text{ABC}_2$  fait appel à une approche théorique proposée par Groenik et Janse [16]. Cette approche est basée sur la tabulation de tous les défauts intrinsèques électriquement actifs dans les monocristaux, elle permet d'analyser les défauts en termes de la différence d'énergie que doit fournir le cristal pour les générer et l'énergie qu'il gagne lors de leurs interactions. Les conditions de formation



des défauts dépendent des écarts à la molécularité ( $\Delta x$ ) et à la stœchiométrie de valence ( $\Delta y$ ).

Ceux-ci sont exprimés comme suit :

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

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

où  $|Cu|$ ,  $|In|$  et  $|Se|$  sont les pourcentages en concentration atomique de Cu, In et Se, respectivement, contenues dans l'échantillon de CuInSe<sub>2</sub>.

Les défauts chimiques les plus probables de se former sont ceux qui ont des énergies de formation des plus faibles selon Neumann [17] pour le cas du semiconducteur CuInSe<sub>2</sub>. Ils sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Nature, énergie de formation et type de défauts chimiques intrinsèques dans le CuInSe<sub>2</sub> [17].

Défauts chimiques	Energie de formation (eV)	Type de défaut
In <sub>Cu</sub>	1.4	Donneur
Cu <sub>In</sub>	1.5	Accepteur
V <sub>Se</sub>	2.4	Donneur- Accepteur*
V <sub>Cu</sub>	2.6	Accepteur
V <sub>In</sub>	2.8	Accepteur
Cu <sub>i</sub>	4.4	Donneur
In <sub>Se</sub>	5	Donneur
Se <sub>In</sub>	5.5	Accepteur
Cu <sub>Se</sub>	7.5	Accepteur
Se <sub>Cu</sub>	7.5	Donneur
In <sub>i</sub>	9.1	Donneur
Se <sub>i</sub>	22.4	Accepteur

\*Accepteur dans le modèle de liaison covalente.

Le nombre de défauts augmente si les états de charge des constituants sont pris en considération selon les estimations de Rincon et Wasim [18-19].



Au fait, l'analyse de  $\Delta x$  et  $\Delta y$  donne différentes conditions pour l'existence de toutes les paires de défauts majoritaires possibles dans ce composé. Ce qui a permis d'avoir neuf états de charges positives et neuf états de charges négatives, donnant ainsi quatre-vingt-un paires de défauts majoritaires que l'on présente dans le tableau 2 [18]. Ces paires de défauts dépendent des conditions de croissance et pratiquement aussi de la température, la pression et l'enthalpie de formation.

Tableau 2 : Paires de défauts probables dans le CIS en fonction de  $\Delta x$  et  $\Delta y$  [18].

Défaut	V <sub>Cu</sub>	V <sub>In</sub>	2V <sub>In</sub>	Se <sub>i</sub>	2Se <sub>i</sub>	Cu <sub>In</sub>	2Cu <sub>In</sub>	V <sub>e</sub>
Cu <sub>i</sub>	0,0	+,+	+,+	+,+	+,0	+,+	+,0	+,-
In <sub>Cu</sub>	-, -	-,+	-, -	-,0	-, -	0,0	-, -	-, -
2In <sub>Cu</sub>	-,0	0,+	-,+	-,+	-,0	+,+	0,0	-, -
In <sub>i</sub>	-, -	0,0	-, -	-, -	-, -	+,-	0,-	-, -
2In <sub>i</sub>	-, -	+,+	0,0	-,+	-, -	+,+	+,-	-, -
3In <sub>i</sub>	-,0	+,+	+,+	-,+	-,0	+,+	+,0	-, -
V <sub>Se</sub>	-, -	+,+	+,-	0,0	0,-	+,0	+,-	0,-
2V <sub>Se</sub>	-,0	+,+	+,+	0,+	0,0	+,+	+,0	0,-
h <sub>i</sub>	-,+	+,+	+,+	0,+	0,+	+,+	+,+	0,0

(+,-) signifie ( $\Delta x > 0$ ,  $\Delta y < 0$ ). h : Trou ; e : Electron.

Il est à noter que les échantillons de type *n* sont caractérisés par  $\Delta x < 0$  (riche en In) et  $\Delta y < 0$  (déficient en Se), alors que les échantillons de type *p* peuvent être obtenus avec  $\Delta x > 0$  ;  $\Delta y < 0$  ou  $\Delta x > 0$  ;  $\Delta y > 0$  (riche en Se). Les échantillons de type *n* soumis à un maximum de pression de Se peuvent aussi être convertis au type *p* et vice versa. Selon différents arguments, les niveaux de défauts dus à  $\Delta x < 0$  et  $\Delta x > 0$  dans le CIS de type *n* et *p*, respectivement, ayant le même signe de  $\Delta y < 0$  donnent différents niveaux d'énergies tandis que dans le cas où  $\Delta x > 0$ ,  $\Delta y < 0$ , et  $\Delta x > 0$ ,  $\Delta y > 0$  les mêmes niveaux d'énergies ont leurs origines dans les lacunes de cations ou dans les désordres antisites.

Zhang et al. [20] ont étudié la physique des défauts dans CuInSe<sub>2</sub>, un prototype de chalcopyrite. Ils ont montré que :

- i. Il faut beaucoup moins d'énergie pour former une lacune Cu dans CuInSe<sub>2</sub> que pour former des lacunes cationiques dans les composés II-VI ;



- ii. Les énergies de formation des défauts varient considérablement à la fois avec l'énergie de Fermi et avec le potentiel chimique de l'espèce atomique ;
- iii. Les paires de défauts tels que  $(2V_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+})$  et  $(2\text{Cu}_{\text{In}}^{2-} + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+})$  ont des énergies de formation particulièrement faibles (dans certaines conditions, même exothermiques).

Le calcul de Zhang et al. a conduit à un ensemble de nouvelles affectations des niveaux d'énergie de transition de défauts observés dans la bande interdite. Les positions des niveaux calculées concordent plutôt bien avec les données expérimentales. Récemment, un modèle global sur la formation des défauts électroniques dans les alliages Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> a été proposé en se basant sur des résultats expérimentaux [21]. L'impact sur l'efficacité des cellules solaires a été aussi discuté. Le thème de la formation des défauts chimiques dans le composé CuInSe<sub>2</sub> et ses alliages reste toujours d'actualité [22-23].

## 2.6 Synthèse des propriétés physiques de CuInSe<sub>2</sub>

Le CuInSe<sub>2</sub> est considéré actuellement comme le matériau le plus prometteur en tant qu'absorbant dans la conversion photovoltaïque à cause de l'énergie de sa bande interdite ( $E_g = 1.02$  eV) et de son coefficient d'absorption relativement élevé ( $\alpha \sim 10^5$  cm<sup>-1</sup>).

### 2.6.1 Structure de bande électronique

Il est désormais bien établi que CuInSe<sub>2</sub> est un semiconducteur à gap direct dont la bande extrema est située au centre de la zone Brillouin. Dans de nombreuses études d'absorption optique, il a été montré que la dépendance du coefficient d'absorption  $\alpha$  de l'énergie de photon  $h\nu$  suit toujours la relation :

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

où  $E_g$  est l'énergie de la bande interdite et  $A$  est une constante. Ce résultat indique que la transition fondamentale est due aux transitions directes autorisées entre les bandes paraboliques [24].

La bande de valence la plus élevée de CuInSe<sub>2</sub> est essentiellement de nature p et est constituée d'états Se 4p avec un certain mélange d'états Cu 3d. Au point  $\Gamma$  de la zone Brillouin, la triple dégénérescence de cette bande est complètement élevée du fait des influences



simultanées du champ cristallin non cubique et de l'interaction spin-orbite. Cette répartition en niveaux est généralement décrite en termes du modèle quasi-cubique [24-25]. Le diagramme de répartition des niveaux est illustré dans la figure 4.

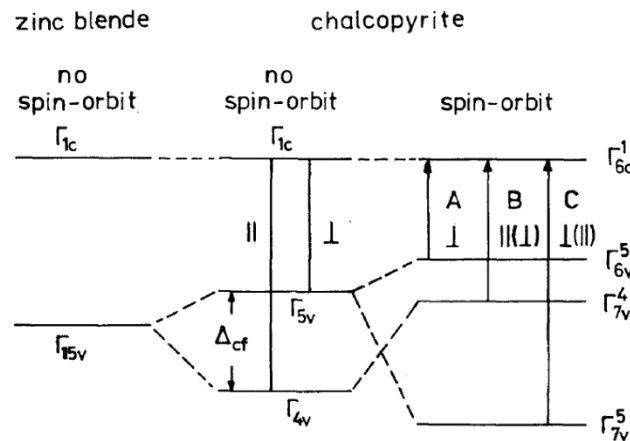


Figure 4 : Structure de bande de valence dans un composé chalcopyrite [24].

Au-dessus du niveau de Fermi, la bande de conduction de CuInSe<sub>2</sub> est principalement composée de l'état Cu 3p, de l'état In 4p et de l'état Se 4p [26].

### 2.6.2 Propriétés électriques

D'après des études théoriques et des mesures expérimentales sur le monocristal de CuInSe<sub>2</sub>, la largeur de la bande interdite est égale à 1.02 eV. Les concentrations des porteurs varient dans la gamme de  $5 \times 10^{15}$  à  $5 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> à la température ambiante. La mobilité des électrons à température ambiante se situe entre 140 à 700 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> pour les échantillons de type *n*, et 4 à 60 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> pour le type *p* [2, 27].

### 2.6.3 Propriétés optiques

Les propriétés optiques représentent les sources principales d'information sur la structure de bande et l'énergie des niveaux des défauts chimiques dans l'étude des matériaux. Celles-ci ont été étudiées par électro-rélectance, transmission-réflexion optique, l'absorption, la luminescence, la photoluminescence, la photoconductivité et la spectroscopie de photoacoustique [2].



Le gap de CuInSe<sub>2</sub> est de 1.02 eV [24]. La dépendance de  $E_g$  sur la température est donnée selon la relation suivante :

$$E_g(T) = E_g(T_0) - \frac{a'T^2}{b'+T} \quad (4)$$

où  $T_0$  est la température ambiante,  $a'$  et  $b'$  sont des constantes [27].

Les propriétés optiques dépendent généralement de l'indice de réfraction complexe qui est donné par [24] :

$$n_c = n_r - jk \quad (5)$$

où  $n_r$  est l'indice de réfraction et  $k$  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 d'ellipsométrie et à partir des mesures de transmission/réflexion à indice normal [24].

### 2.6.4 Propriétés thermiques

Deux expressions thermiques existent et qui sont indépendantes dont la première est parallèle à l'axe  $c$ , et l'autre perpendiculaire à cet axe [28]. La valeur estimée de la conductivité thermique est de  $0.086 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$  à la température ambiante.

### 2.6.5 Propriétés mécaniques

L'étude faite par Neumann [29] a donné une valeur de  $3.2 \times 10^9 \text{ Nm}^{-2}$  pour la micro-dureté dans la direction (112). Une autre étude prenant en considération la composition élémentaire et le type de la conductivité électrique sur la micro-dureté du CIS monocristallin a donné les valeurs de  $(2.33 \pm 0.006) \times 10^9 \text{ Nm}^{-2}$  et  $(3.37 \pm 0.009) \times 10^9 \text{ Nm}^{-2}$  pour le type  $n$  et  $p$ , respectivement. La constante élastique du CIS n'a pas été déterminée directement, elle a été estimée égale à  $(1.4 \pm 0.1) \times 10^{11} \text{ mN}^{-1}$ . La vitesse longitudinale du son vaut  $3.93 \times 10^3 \text{ cm/s}$ ; elle a été mesurée dans un matériau polycristallin. Une estimation théorique donne la valeur de  $2.18 \times 10^3 \text{ cm/s}$  [29].

## 2.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté l'état d'art sur les propriétés physiques du composé ternaire CuInSe<sub>2</sub>, un matériau favori aux utilisations dans le domaine de la conversion photovoltaïque terrestre et spatial. CuInSe<sub>2</sub> a une structure chalcopyrite complexe de défauts



chimiques intrinsèques dont le contrôle est loin d'être maîtrisé comme dans le cas du silicium. Les différents modèles théoriques rapportés dans la littérature sur la formation des défauts chimiques intrinsèques ainsi que leurs affectations ont été revus. Il s'avère que ce composé est hautement compensé. L'analyse des écarts de la molécularité et de la stœchiométrie de valence a permis de mettre en évidence la coexistence de toutes les paires de défauts majoritaires. Finalement, nous rapportons les plus importants paramètres caractéristiques du composé  $\text{CuInSe}_2$  sur la base de données expérimentales publiées dans la littérature.





## Références

- [1] S.R. Kodigala, Thin films and nanostructures Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> based thin film solar cells, Academic Press, (2010). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-373697-0.00011-0>.
- [2] A. Zegadi, Photoacoustic study of CuInSe<sub>2</sub> single crystals, PhD thesis, Salford University (UK), (1994).
- [3] F.Z. Satour, Application de la spectroscopie de photoacoustique dans l'analyse des propriétés optiques des effets d'implantation de Ne<sup>+</sup> et de Xe<sup>+</sup> dans CuInSe<sub>2</sub>, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas – Sétif 1 (Algeria), (2012).
- [4] J.E. Jaffe, A. Zunger, Defect-induced nonpolar-to-polar transition at the surface of CuInSe<sub>2</sub>, J. Phys. Chem. Solids 64 (2003) 1547-1552. [http://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00148-3](http://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00148-3).
- [5] M.R.M. Elsharkawy, G.S. Kanda, M.V. Yakushev, E.E. Abdel-Hady, D.J. Keeble, Characterization of vacancy defects in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> by positron annihilation spectroscopy, AIP Advances 6 (2016) 125031. <https://doi.org/10.1063/1.4972251>.
- [6] L.-C. Xu, R.-Z. Wang, L.-M. Liu, Y.-P. Chen, X.-L. Wei, H. Yan, W.-M. Lau, Wurtzite-type CuInSe<sub>2</sub> for high-performance solar cell absorber: ab initio exploration of the new phase structure, J. Mater. Chem. 22 (2012) 21662-21666. <http://dx.doi.org/10.1039/C2JM34582J>.
- [7] M.L. Fearheiley, The phase relations in the Cu,In,Se system and the growth of CuInSe<sub>2</sub> single crystals, Sol. Cells 16 (1986) 91-100. [https://doi.org/10.1016/0379-6787\(86\)90076-1](https://doi.org/10.1016/0379-6787(86)90076-1).
- [8] L.S. Palatnik and E.I. Rogacheva, Dokl. 12 (1967) 503.
- [9] S. Siebentritt, What limits the efficiency of chalcopyrite solar cells?, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 95 (2011) 1471-1476. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.12.014>.
- [10] I. Shih, C.H. Champness, A. Vahid Shahidi, Growth by directional freezing of CuInSe<sub>2</sub> and diffused homojunctions in bulk material, Sol. Cells 16 (1986) 27-41. [https://doi.org/10.1016/0379-6787\(86\)90073-6](https://doi.org/10.1016/0379-6787(86)90073-6).

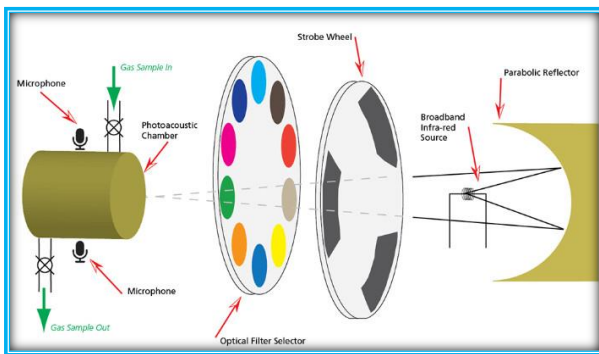


- [11] S. Endo, T. Irie, H. Nakanishi, Preparation and some properties of CuInSe<sub>2</sub> single crystals, *Sol. Cells* 16 (1986) 1-15. [https://doi.org/10.1016/0379-6787\(86\)90071-2](https://doi.org/10.1016/0379-6787(86)90071-2).
- [12] R.D. Tomlinson, Fabrication of CuInSe<sub>2</sub> single crystals using melt-growth techniques, *Sol. Cells* 16 (1986) 17-26. [https://doi.org/10.1016/0379-6787\(86\)90072-4](https://doi.org/10.1016/0379-6787(86)90072-4).
- [13] H. Du, C.H. Champness, I. Shih and T. Cheung, Growth of Bridgman ingots of CuGa<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> for solar cells, *Thin Solid Films* 480-481 (2005) 42-45. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.058>.
- [14] C.H. Champness, I. Shih, H. Du, Features of Bridgman-grown CuInSe<sub>2</sub>, *Thin Solid Films* 431-432 (2003) 68-72. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00197-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00197-4).
- [15] K. Manallah, Etude de l'efficacité de rendement des cellules solaires sur la base des mesures photoacoustiques, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas – Sétif 1 (Algeria), (2021).
- [16] A. Groenink and P.H. Janse, A generalized approach to the defect chemistry of ternary compounds, *Z. Phys. Chem.* 110 (1978) 17-28. <https://doi.org/10.1524/zpch.1978.110.1.017>.
- [17] H. Neumann, Influence of intrinsic defects on the electrical properties of A<sup>I</sup>B<sup>III</sup>C<sup>VI</sup><sub>2</sub> compounds, *Cryst. Res. Technol.* 18 (1983) 483-490. <https://doi.org/10.1002/crat.2170180409>.
- [18] C. Rincon and S.M. Wasim, Defect chemistry of A<sup>I</sup>B<sup>III</sup>C<sub>2</sub><sup>VI</sup> chalcopyrite semiconducting compounds, in Ternary and Multinary Compounds Conf., S.K. Deb et al. (Eds.), Mater. Res. Soc. (MRS), Pittsburgh, pp. 443-452, (1987).
- [19] R. Márquez, C. Rincón, Defect physics of ternary chalcopyrite semiconductors, *Mater. Lett.* 40 (1999) 66-70. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(99\)00050-6](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00050-6).
- [20] S.B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida, Defect physics of the CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 9642-9656. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.9642>.



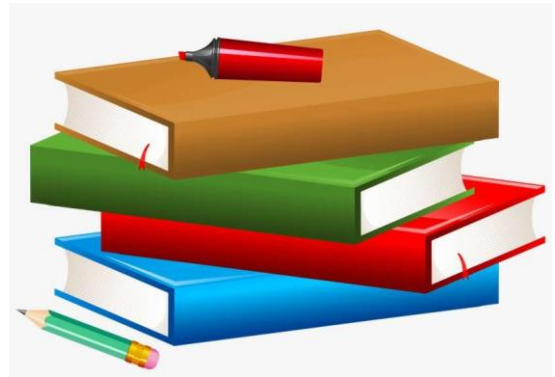
- [21] C. Spindler, F. Babbe, M.H. Wolter, F. Ehré, K. Santhosh, P. Hilgert, F. Werner, and S. Siebentritt, Electronic defects in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>: Towards a comprehensive model, *Phys. Rev. Mater.* 3 (2019) 090302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.090302>.
- [22] T.P. Weiss, F. Ehre, V. Serrano-Escalante, T. Wang, and S. Siebentritt, Understanding performance limitations of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells due to metastable defects—A route toward higher efficiencies. *Sol. RRL* 5 (2021) 2100063. <https://doi.org/10.1002/solr.202100063>.
- [23] V. Bhatt, S.-T. Kim, M. Kumar, H.-J. Jeong, J. Kim, J.-H. Jang, J.-H. Yun, Impact of Na diffusion on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells: Unveiling the role of active defects using thermal admittance spectroscopy, *Thin Solid Films* 767 (2023) 139673. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.139673>.
- [24] H. Neumann, Optical properties and electronic band structure of CuInSe<sub>2</sub>, *Sol. Cells* 16 (1986) 317-333. [https://doi.org/10.1016/0379-6787\(86\)90092-X](https://doi.org/10.1016/0379-6787(86)90092-X).
- [25] J.E. Rowe and J.L. Shay, Extension of the quasicubic model to ternary chalcopyrite crystals, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 451-453. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.3.451>.
- [26] M. Ye, R. Tang, S. Ma, Q. Tao, X. Wang, Y. Li and P. Zhu *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 20757-20763. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05499>.
- [27] D. Haneman, Properties and applications of copper indium diselenide, *Crit. Rev. Solid State* 14 (1988) 377-413. <https://doi.org/10.1080/10408438808242608>.
- [28] S. Endo and T. Irie, Preparation and some properties of CuInSe<sub>2</sub> single crystals, *Sol. Cells* 16 (1986) 1-15. [https://doi.org/10.1016/0379-6787\(86\)90071-2](https://doi.org/10.1016/0379-6787(86)90071-2).
- [29] H. Neumann, Lattice vibrational, thermal and mechanical properties of CuInSe<sub>2</sub>, *Sol. Cells* 16 (1986) 399-418. [https://doi.org/10.1016/0379-6787\(86\)90100-6](https://doi.org/10.1016/0379-6787(86)90100-6).





# La spectroscopie de photoacoustique

## *Chapitre 3*



La spectroscopie de photoacoustique (SPA) est technique de caractérisation importante dans l'analyse non-destructive des propriétés optiques, thermiques et acoustiques de matériaux et dispositifs dans divers domaines de recherche (physique, électronique, chimie, biologie, médecine, etc...) [1]. La technique offre une très grande sensibilité de détection et permet l'analyse des échantillons en profondeur. Ces avantages ont conduit au fait que de plus en plus de chercheurs préfèrent la SPA aux techniques conventionnelles [1].

La spectroscopie photoacoustique est basée sur l'effet photoacoustique (PA) (EPA), où la génération d'ondes acoustiques dans un échantillon est provoquée par l'excitation d'une puissante source optique. Les constituants de l'échantillon absorbent l'énergie optique et la libèrent de manière non radiative sous forme de chaleur et de pression vers les régions environnantes. Ces changements en pression et en température peuvent être détectés par soit un mécanisme thermique ou acoustique ou les deux à la fois [1].

### 3.1 Historique de la SPA

L'effet photoacoustique (EPA) a été découvert en premier lieu par Alexander Graham Bell [2] en 1880. Puisque les lois de gaz étaient bien connues pendant ce temps, l'EPA a été exploité et bien maîtrisé dans le cas des échantillons gazeux. L'actuel renouement avec la spectroscopie photoacoustique a commencé avec les travaux de Kreuzer [3]. La théorie générale de l'EPA dans un échantillon solide a été développée par Parker [4] et puis par Rosencwaig et Gersho [5]. C'est grâce aux travaux de ces derniers qu'un intérêt scientifique de plus en plus croissant s'est renoué avec la SPA.

Depuis ce temps, plusieurs améliorations au modèle théorique de Rosencwaig et Gersho (RG) ont été apportées. On cite le modèle de Mc Donald et Wetsel [6] (MW) dans lequel ils ont inclus les contributions des vibrations thermiques induites au signal dans l'échantillon, et les extensions apportées par Bandeira et al. [7], Miranda [8] et celui de Sablikov et Sandomirskii (SS) [9] qui décrivent l'EPA dans les semiconducteurs en tenant compte des propriétés de transport électrique des échantillons solides.

Les soucis que l'on rencontre avec les couches minces tels que les multiples réflexions aux interfaces du matériau et leur faible coefficient d'absorption ont été le sujet de plusieurs



articles. Le premier modèle théorique traitant l'EPA dans les couches minces et les échantillons aux multicouches a été proposé par Fujii et al. [10].

L'EPA résultant d'échantillons composés de deux couches solides a été analysé, en premier, par Fernelius [11], Mandelis [12], Brunn [13] et Malinski [14]. Satour et al. [15] ont proposé une relation pour l'amplitude du signal PA d'échantillons solides à double couches ayant différents paramètres thermique et optique dans chaque couche. Celle-ci a été utilisée dans l'analyse d'échantillons implantés. Une relation a été proposée par Hu et al. [16-17] pour le cas de matériaux à multicouche d'échantillons transparents. Cependant, leur modèle ne tient pas compte des multiples réflexions aux multiples interfaces de l'échantillon. De même, Kwon et al. [18] ont proposé un modèle pour les structures multicouches d'échantillons optiques. Récemment, Kesmia et al. [19] ont dérivé des expressions mathématiques pour les signaux d'amplitude PA et d'amplitude PA normalisée pour le cas d'échantillons multicouches en considérant les effets des réflexions internes au niveau de toutes les interfaces des différentes couches de l'échantillon solide.

### 3.2 Instrumentation d'un spectromètre de photoacoustique

Le spectromètre de photoacoustique rassemblé au sein de notre laboratoire est montré dans la figure 1 [20]. Une lampe halogène au xénon à arc court de puissance de 300 W est utilisée comme source de radiation. Le faisceau lumineux est modulé ON-OFF à l'aide d'un hacheur servo-contrôlé mécaniquement (chopper) à une fréquence selon le besoin (contrôle en profondeur). Le faisceau lumineux est dispersé à l'aide d'un monochromateur de haute précision (0.06 mm/0.25 nm) dans la région optique couvrant de l'ultra-violet à la région proche à l'infrarouge (200 à 2000 nm). Ce dernier a une ouverture de  $f/4$  avec une longueur de focalisation de 22 cm. Dans la région proche à l'infrarouge, le réseau de dispersion utilisé a une efficacité supérieure à 70% et d'un très faible niveau de lumière dispersée de moins que 0.05%. Dans cette même région optique, le faisceau monochromatique modulé est ensuite filtré à l'aide d'un filtre qui ne laisse passer que la lumière de longueurs d'ondes proches à l'infrarouge, ainsi rejetant toute lumière qu'elle soit UV ou visible. Le faisceau 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 PA, de telle sorte que le rayon incident illumine seulement la partie désirée de l'échantillon.



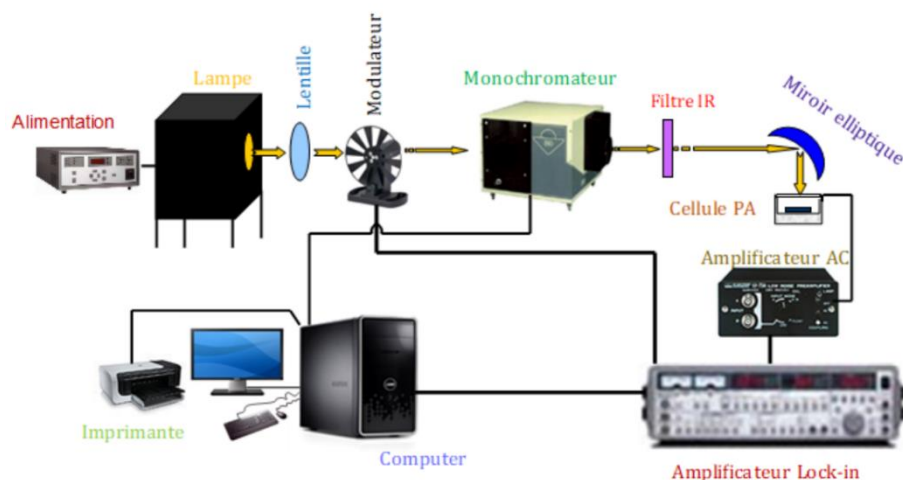


Figure 1 : Le spectrophotomètre de photoacoustique appartenant au laboratoire CCNS.

La cellule PA est de type gaz – microphone, dont un exemple type est montré dans la figure 2. Elle a des dimensions permettant d’opérer sur une large gamme de fréquences. Le microphone utilisé est de type BT1753 fabriqué par Knowles Electronics [21]. 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 préfiltres. 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. 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’onde. Tout le système s’exécute sous un environnement de LABVIEW [22].

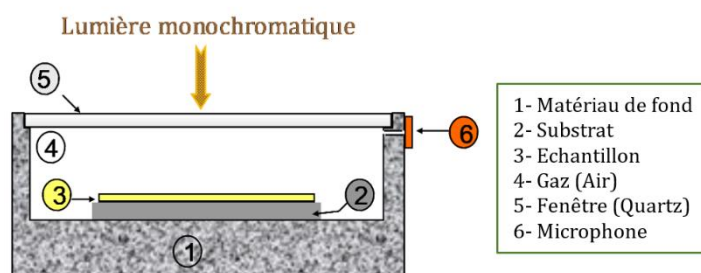


Figure 2 : Diagramme d’une cellule de mesure photoacoustique.



### 3.3 Rappel sur la théorie de l'EPA dans les solides

La littérature sur la théorie de l'effet photoacoustique dans les échantillons solides et semi-solides ne cesse de s'enrichir en raison des multiples applications de la technique dans divers domaines (physique, électronique, chimie, médecine, biologie, pharmacie, etc...). La théorie générale de l'effet photoacoustique dans un échantillon solide a été développée par Rosencwaig et Gersho (modèle RG). Les extensions apportées depuis alors confirment l'importance de la technique dans l'étude des processus non radiatifs dans les solides, les liquides et les milieux gazeux.

#### 3.3.1 Modèle RG

C'est le modèle le plus utilisé dans l'interprétation des résultats expérimentaux pour le cas d'échantillons massifs formés d'une seule couche [5]. La source principale du signal acoustique provient de la chaleur générée suite à l'absorption de la radiation lumineuse par l'échantillon. Le processus est décrit sur la base de quelques formalismes de thermodynamique [4].

##### 3.3.1.1 Flux de chaleur

Le modèle RG est unidimensionnel et a été établi pour décrire le flux de chaleur dans une cellule photoacoustique ayant le diagramme montré dans la figure 3. Elle est de forme cylindrique ayant un diamètre  $D$  et d'une longueur  $L$ . L'échantillon est considéré de forme d'un disque de diamètre  $D$  et de longueur  $L_s$ . L'épaisseur de la colonne de gaz est  $L_g$ . La fenêtre d'épaisseur  $L_w$  est transparente aux longueurs d'onde d'intérêt. Il est supposé que le matériau de fond d'épaisseur  $L_b$  soit de conductivité thermique négligeable.

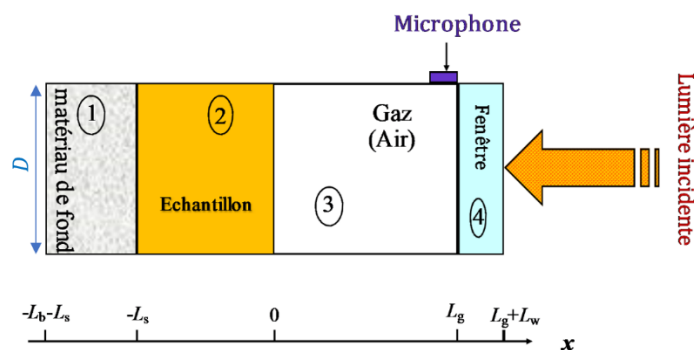


Figure 3 : Diagramme de la cellule photoacoustique (modèle RG).





On suppose qu'une onde monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  soit incidente sur l'échantillon, et qu'elle soit modulée sinusoidalement et d'intensité :

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

où  $I_0$  est l'intensité du flux de lumière et  $\omega = 2\pi f$  est la fréquence angulaire de la lumière incidente. La densité de chaleur produite à un point quelconque  $x$  due à la lumière absorbée en ce point est alors donnée par :

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

où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption de l'échantillon solide à la longueur d'onde  $\lambda$ . L'équation de diffusion thermique dans le solide en tenant compte de la distribution de la source de chaleur est décrite selon :

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

où  $A = \frac{\alpha I_0 \eta}{2k_s}$  est une constante,  $\beta_i = \frac{\omega}{\rho_i c_i}$  la diffusivité thermique du matériau,  $\kappa_i$  la conductivité thermique du matériau,  $\rho_i$  la densité du matériau, et  $C_i$  la chaleur spécifique du matériau.  $i$  peut prendre les indices s, g, b et w pour le solide, le gaz, le matériau de fond et la fenêtre, respectivement.  $\varphi$  est la température et  $\eta$  est l'efficacité pour laquelle la lumière absorbée à la longueur d'onde  $\lambda$  est convertie en chaleur. En ce qui concerne le matériau de fond et la colonne de gaz, leurs équations de diffusion thermique sont données par :

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

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

La température actuelle dans la cellule photoacoustique est donnée par :

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

où  $T_0$  est la température ambiante.

En tenant compte des conditions aux limites (les continuités de température et du flux de chaleur aux limites  $x = 0$  et  $x = -L_s$ ), on obtient les solutions des équations (3-5) sachant que la température aux limites de la cellule ( $x = -L_s - L_b$  et  $x = L_g$ ) est l'ambiante.

### 3.3.1.2 Distribution de chaleur

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



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

où

$a_i = \sqrt{\frac{\omega}{2\beta_i}}$  est le coefficient de diffusion thermique du matériau  $i$  avec  $\mu_i = 1/a_i$ ;

$$b = \frac{\kappa_b a_b}{\kappa_s a_s},$$

$$g = \frac{\kappa_g a_g}{\kappa_s a_s}$$

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

L'équation (7) peut être évaluée pour des valeurs spécifiques des paramètres géométriques de la cellule PA donnant un nombre complexe dont sa partie réelle  $\theta_1$ , et sa partie imaginaire  $\theta_2$  déterminent les composantes en phase et en quadrature de la variation périodique de la température à la surface de l'échantillon,  $T(0, t)$  à  $x = 0$  :

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

où  $\theta_0$  est l'augmentation en température due à la composante stationnaire de la chaleur.

La figure 4 montre la distribution spatiale de la température le long de la colonne de gaz. Les paramètres de modélisation : CuInSe<sub>2</sub> comme l'échantillon et ceux de la cellule : le matériau de fond et le gaz, on a utilisé, respectivement, l'acier inoxydable et l'air (Annexe N°1).

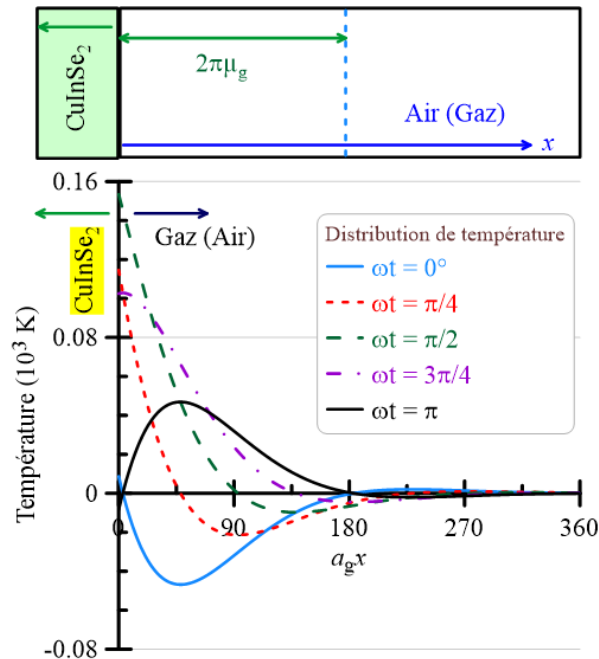


Figure 4 : Distribution de la température dans la colonne du gaz. Paramètres de modélisation : la fréquence de découpage  $f = 112$  Hz, l'épaisseur de l'échantillon  $L_s = 1$  mm.



On remarque que la température s'atténue rapidement envers zéro en se dirigeant envers l'interface gaz-fenêtre. La dépendance est totalement amortie à une distance de l'ordre de la longueur de diffusion thermique du gaz  $2\pi\mu_g$ , où  $\mu_g = 1/a_g$ . Par conséquent, on peut définir une couche limite dont l'épaisseur  $2\pi\mu_g$  où le changement de température ait lieu.

### 3.3.1.3 Signal acoustique

En raison des échauffements périodiques de cette couche limite, celle-ci va se dilater puis se contracter périodiquement, et donc on peut penser à un piston acoustique agissant sur le reste de la colonne du gaz. Si l'on suppose que le reste de la colonne du gaz répond aux actions du piston adiabatique du gaz  $PV^\gamma = \text{constante}$ , où  $P$  est la pression,  $V$  le volume du gaz dans la cellule, et  $\gamma$  le rapport des capacités de chaleur spécifique, le signal complexe PA suit la relation [5] :

$$Q = \frac{\gamma P_0 \theta}{\sqrt{2} L_g a_g T_0} \quad (9)$$

où  $P_0$  est la pression ambiante.

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

$$\Delta P(t) = Q_1 \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right) - Q_2 \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right) \quad (10)$$

où  $Q_1$  et  $Q_2$  sont les parties réelle et imaginaire, respectivement, de  $Q$ . Ce qui peut être écrit sous la forme :

$$\Delta P(t) = P_g \cos\left(\omega t - \varphi_g - \frac{\pi}{4}\right) \quad (11)$$

où  $P_g$  est l'amplitude du signal photoacoustique, et  $\varphi_g$  est sa phase.

Dans ce qui suit, l'intérêt sera porté sur seulement l'amplitude puisque toutes nos mesures de la réponse photoacoustique à partir de nos échantillons de  $\text{CuInSe}_2$  ont été faites en ayant la phase constante. La figure 5 montre la variation de l'amplitude du signal PA en fonction de la fréquence de modulation pour deux valeurs du coefficient d'absorption  $\alpha$  (le cas d'un échantillon très absorbant et le cas d'un échantillon optiquement transparent). On remarque qu'il existe une dépendance linéaire entre l'amplitude de la réponse PA et la fréquence de modulation. L'amplitude décroît avec l'augmentation en fréquence, et plus  $\alpha$  est grand l'amplitude du signal PA devient plus importante. Une cellule photoacoustique faite de plexiglas, un échantillon de  $\text{CuInSe}_2$ , la fenêtre en quartz et le gaz remplissant la cellule de l'air



ont été supposés dans la modélisation. Les paramètres thermiques des différents constituants de la cellule sont listés dans l'annexe 1.

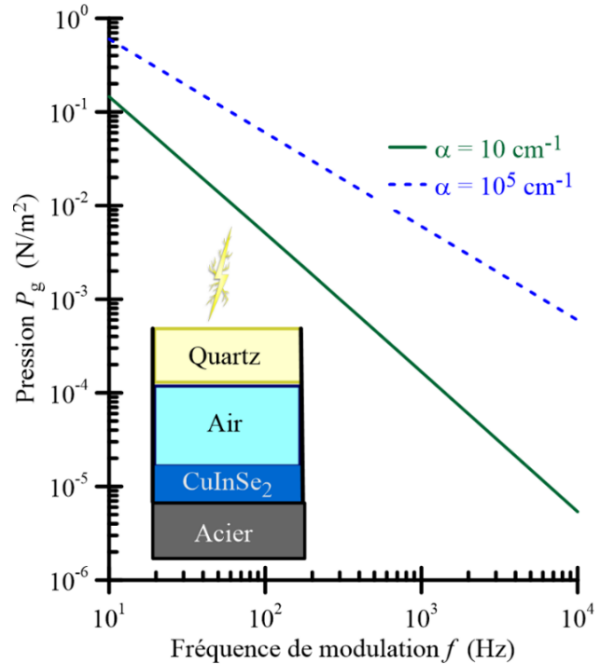


Figure 5 : Distribution de l'amplitude du signal PA en fonction de la fréquence de modulation selon le modèle RG pour deux valeurs du coefficient d'absorption  $\alpha$ .

### 3.3.2 Effets des réflexions

Le modèle RG [5] a été amélioré par Fujii et al. [10] en introduisant l'effet des réflexions dans la réponse du signal PA. L'extension suppose une cellule unidimensionnelle, la figure 6, qui tient compte des effets de réflexions aux interfaces échantillon-gaz ( $x = 0$ ) et du matériau de fond-échantillon ( $x = -L_s$ ) avec  $R$  et  $R_b$  les coefficients de réflexion optique et thermique, respectivement, aux interfaces échantillon-gaz et matériau de fond-échantillon.

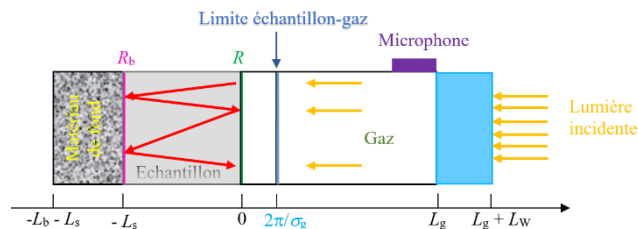


Figure 6 : Diagramme d'une cellule PA montrant les effets de réflexion aux interfaces d'un échantillon solide d'épaisseur  $L_s$ .



La figure 7 montre la différence en distributions de l'amplitude du signal PA comme fonction du coefficient d'absorption  $\alpha$  à la fréquence de modulation  $f = 112$  Hz selon le modèle RG [5] et de son extension apportée par Fuji et al. [10]. L'apport des réflexions est pressenti dans la gamme aux faibles coefficients d'absorption, c-à-d dans la région de transparence optique de l'échantillon.

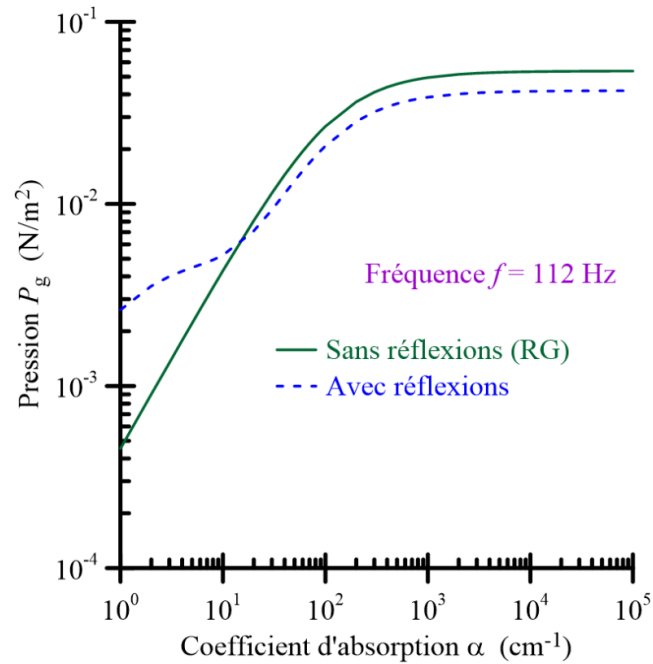


Figure 7 : Effet des réflexions sur la distribution de l'amplitude du signal PA comme fonction du coefficient d'absorption  $\alpha$  à la fréquence de modulation  $f = 112$  Hz.

### 3.4 Détermination du coefficient d'absorption

Le spectre d'absorption est considéré l'un des plus importants paramètres des propriétés optiques des semiconducteurs. Il exhibe des phénomènes d'absorption à des énergies de photon au-dessous du bord de la transition fondamentale ayant leurs origines de la dispersion de la lumière aux imperfections du matériaux. 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 [23]. La détermination du coefficient d'absorption à partir de la réponse photoacoustique dépend du rapport de la longueur de diffusion thermique de l'échantillon ( $\mu_s$ ) à l'épaisseur ( $L_s$ ) de celui-ci :



a) Echantillons où  $\mu_s \ll L_s$

L'échantillon est optiquement opaque, c'est-à-dire que la lumière est absorbée le long d'une distance qui est petite en comparaison avec l'épaisseur de l'échantillon  $L_s$ . Fesquet et al. [24] ont dérivé la relation qui relie le coefficient d'absorption à l'amplitude du signal PA normalisé  $q$  à une longueur d'onde donnée  $\lambda$  :

$$\alpha = \frac{1}{\mu_s} \frac{q^2 + q\sqrt{2-q^2}}{1-q^2} \quad (12)$$

b) Echantillons ayant  $\mu_s \geq L_s$

La dépendance du coefficient d'absorption,  $\alpha$ , de l'amplitude normalisée du signal PA,  $q$ , pour un échantillon d'épaisseur  $L_s$  est donnée par la relation [65] :

$$q = q_0 \frac{\sqrt{a}(1-R)}{1-RR_b e^{-2xy}} \sqrt{1 + 2AR_b + BR_b^2} \quad (13)$$

où  $x = \alpha\mu_s$ ,  $y = L_s/\mu_s$  et :

$$q_0 = \frac{x}{\sqrt{x^2+2x+2}}$$

$$a = 1 + e^{-2y(x+1)} - 2 \cos(y) e^{-y(x+1)}$$

$$A = \frac{e^{-y(x+1)}}{a(x^2-2x+2)} \left\{ \begin{array}{l} (x^2 - 2)(1 + e^{-2xy}) \cos(y) + 2x(1 - e^{-2xy}) \sin(y) - \\ 2(x^2 - 2)e^{-xy} \cosh(y) \end{array} \right\}$$

$$B = \frac{(x^2+2x+2)}{a(x^2-2x+2)} e^{-2xy} \{ e^{-2y} + e^{-2xy} - 2e^{-y(x+1)} \cos(y) \}$$

### 3.5 Modèle des échantillons à deux couches

Satur et Zegadi [15] ont dérivé une relation pour l'amplitude normalisée du signal photoacoustique à base d'une cellule PA de type à gaz pour l'étude d'échantillons solides composés de deux couches, et dont la première est très fine. C'est une extension au modèle dérivé par Neumann [25] qui est lui-même une extension à celui de Rosencwaig et Gersho [5]. C'est un modèle unidimensionnel qui considère le flux de chaleur dans une cellule constituée d'un matériau de fond, un gaz et un échantillon à deux couches selon la figure 8.

Comme dans le modèle de Rosencwaig et Gersho [5], on définit les paramètres suivants:  $\omega$  la pulsation de modulation du faisceau lumineux,  $\kappa_i$  la conductivité thermique du matériau,  $\rho_i$  densité du matériau,  $C_i$  la chaleur spécifique du matériau,  $\beta_i = \kappa_i/\rho_i C_i$  la diffusivité thermique du matériau,  $a_i = (\omega/2\beta_i)^{1/2}$  le coefficient de diffusion thermique,  $\mu_i = 1/\beta_i$  la longueur de diffusion



thermique et  $\alpha_i$  le coefficient d'absorption optique.  $i$  peut prendre l'indice  $s$ ,  $g$ , ou  $b$  représentant, respectivement, l'échantillon, le gaz et le matériau de fond.

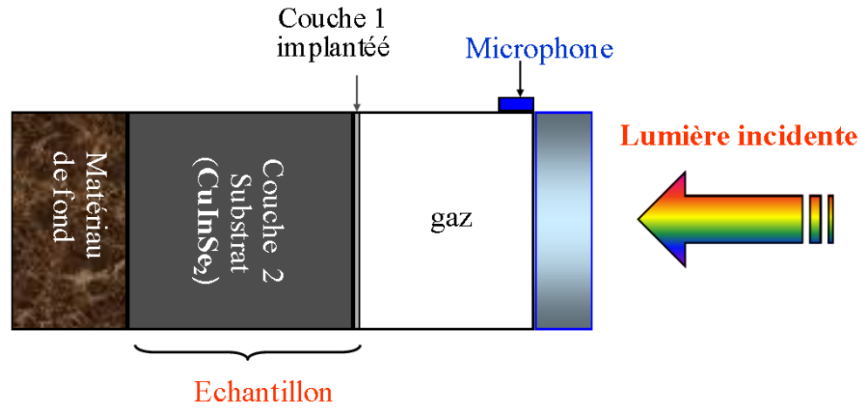


Figure 8 : Diagramme de la cellule PA comprenant un échantillon solide à deux couches.

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

$$I_1 = \frac{1}{2} I_0 (1 + e^{j\omega t}) \quad \text{à } x = 0 \quad (14)$$

et sur la couche (2) avec une intensité :

$$I_2 = \frac{1}{2} I_0 e^{-\alpha_1 l_1} (1 + e^{j\omega t}) \quad \text{à } x = l_1 \quad (15)$$

où  $I_0$  ( $\text{W}/\text{cm}^2$ ) qui est le flux lumineux monochromatique incident. On suppose que les coefficients des deux couches sont  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  à la longueur d'onde  $\lambda$ . La densité de chaleur produite en un point  $x$  de l'échantillon, suite à l'absorption de la lumière en ce point dans la couche (1) est donnée par :

$$\frac{1}{2} I_0 \alpha_1 e^{-\alpha_1 x} (1 + e^{j\omega t}), \quad 0 \leq x \leq l_1 \quad (16)$$

et

$$\frac{1}{2} I_0 \alpha_2 e^{-\alpha_2 (x-l_1)} e^{-\alpha_1 l_1} (1 + e^{j\omega t}), \quad l_1 \leq x \leq l_1 + l_2 \quad (17)$$

Les équations de diffusion thermique dans les différentes parties de la cellule sont [10], [14] :

- Dans la colonne de gaz :

$$\frac{\partial^2 \varphi_g(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\beta_g} \frac{\partial \varphi_g(x,t)}{\partial t} = 0, \quad -l_g \leq x \leq 0 \quad (18)$$



- Dans la couche 1 :

$$\frac{\partial^2 \varphi_1(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\beta_1} \frac{\partial \varphi_1(x,t)}{\partial t} + A e^{-\alpha_1 x} (1 + e^{j\omega t}) = 0, \quad 0 \leq x \leq l_1 \quad (19)$$

- Dans la couche 2 :

$$\frac{\partial^2 \varphi_2(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\beta_2} \frac{\partial \varphi_2(x,t)}{\partial t} + B e^{-\alpha_1 l_1} e^{-\alpha_2 (x-l_1)} (1 + e^{j\omega t}) = 0, \quad l_1 \leq x \leq l_1 + l_2 \quad (20)$$

- Dans le matériau de fond :

$$\frac{\partial^2 \varphi_b(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\beta_b} \frac{\partial \varphi_b(x,t)}{\partial t} = 0, \quad l_1 + l_2 \leq x \leq l_b + l_1 + l_2 \quad (21)$$

où :

$$A = \eta_1 \frac{\alpha_1 l_0}{2\kappa_1}$$

$$B = \eta_2 \frac{\alpha_2 l_0}{2\kappa_2}$$

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

En supposant que  $m = \kappa_g \sigma_g / \kappa_1 \sigma_1$ ,  $b = \kappa_b \sigma_b / \kappa_2 \sigma_2$ ,  $s = \kappa_2 \sigma_2 / \kappa_1 \sigma_1$ , et  $r_i = \alpha_i / \sigma_i$  avec  $i=1$  ou  $2$ , la solution explicite pour  $\theta$ , l'amplitude complexe de la température périodique à la limite ( $x=0$ ), est donnée par [26] :

$$\theta = \frac{l_0}{2\kappa_1 c} \left\{ \frac{\alpha_1}{\alpha_1^2 - \sigma_1^2} f n_1(\alpha_1) + \frac{2\alpha_2}{\alpha_2^2 - \sigma_2^2} \frac{\sigma_2}{\sigma_1} e^{-\alpha_1 l_1} f n_2(\alpha_2) \right\} \quad (22)$$

où :

$$\begin{aligned} f n_1(\alpha_1) = & -2e^{-\alpha_1 l_1} \{ (r_1 - s)(b + 1)e^{\sigma_2 l_2} - (r_1 + s)(b - 1)e^{-\sigma_2 l_2} \} \\ & + (r_1 - 1)(s + 1)(b + 1)e^{\sigma_1 l_1} e^{\sigma_2 l_2} - (r_1 + 1)(s + 1)(b - 1)e^{-\sigma_1 l_1} e^{-\sigma_2 l_2} \\ & - (r_1 + 1)(s - 1)(b + 1)e^{-\sigma_1 l_1} e^{\sigma_2 l_2} + (r_1 - 1)(s - 1)(b - 1)e^{\sigma_1 l_1} e^{-\sigma_2 l_2} \end{aligned} \quad (23)$$

$$f n_2(\alpha_2) = (r_2 - 1)(b + 1)e^{\sigma_2 l_2} - (r_2 + 1)(b - 1)e^{-\sigma_2 l_2} + 2(b - r_2)e^{-\alpha_2 l_2} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} C = & (m + 1)(s + 1)(b + 1)e^{\sigma_1 l_1} e^{\sigma_2 l_2} - (m - 1)(s + 1)(b - 1)e^{-\sigma_1 l_1} e^{-\sigma_2 l_2} - (m - \\ & 1)(s - 1)(b + 1)e^{-\sigma_1 l_1} e^{\sigma_2 l_2} + (m + 1)(s - 1)(b - 1)e^{\sigma_1 l_1} e^{-\sigma_2 l_2} \end{aligned} \quad (25)$$

### 3.6 Matériaux implantés

Afin de déterminer l'amplitude normalisée du signal photoacoustique d'un échantillon à de deux couches, on suppose que la première couche est très mince et que la deuxième soit





plus épaisse et satisfaisant la condition  $l_2 \gg \mu_2$ . Ceci implique que  $\exp(-\sigma_2 l_2) \approx 0$  et  $\exp(\pm \sigma_1 l_1) \approx 1$ . En outre, lorsque l'air soit utilisé comme gaz dans la cellule PA mène à  $m \ll 1$ . On obtient la relation suivante réduite pour  $\theta$  [26],

$$\theta = \frac{I_0 \mu}{2\kappa} \left\{ \frac{x_1^2}{x_1^2 + (x_1^2 + 2)^2} (1 - e^{-y_1(x_1+1)} \cos y_1) + \frac{x_1(x_1 + 2)}{x_1^2 + (x_1 + 2)^2} e^{-y_1(x_1+1)} \sin y_1 + \right. \\ \left. \frac{x_2^2}{x_2^2 + (x_2^2 + 2)^2} e^{-y_1(x_1+1)} \cos y_1 - \frac{x_2(x_2 + 2)}{x_2^2 + (x_2 + 2)^2} e^{-y_1(x_1+1)} \sin y_1 + \right. \\ \left. j \left[ \frac{x_1^2}{x_1^2 + (x_1^2 + 2)^2} e^{-y_1(x_1+1)} \sin y_1 - \frac{x_1(x_1 + 2)}{x_1^2 + (x_1 + 2)^2} (1 - e^{-y_1(x_1+1)} \cos y_1) - \right. \right. \\ \left. \left. \frac{x_2^2}{x_2^2 + (x_2^2 + 2)^2} e^{-y_1(x_1+1)} \sin y_1 - \frac{x_2(x_2 + 2)}{x_2^2 + (x_2 + 2)^2} e^{-y_1(x_1+1)} \cos y_1 \right] \right\} \quad (26)$$

Cette relation de  $\theta$  est alors substituée dans la relation de l'équation (9) afin de trouver le signal photoacoustique complexe ( $Q$ ) détecté par le microphone. Par la suite, nous calculons l'amplitude du signal photoacoustique  $|Q| = (Q Q^*)^{1/2}$ , et on normalise par rapport à l'amplitude  $|Q_0|$  correspondant à la saturation de la réponse photoacoustique aux coefficients d'absorption élevés [25]. L'amplitude du signal PA normalisé est donnée par :

$$q = \frac{|Q|}{|Q_0|}$$

On obtient :

$$q = \left\{ \frac{1}{(x_1^2 + 2x_1 + 2)(x_2^2 + 2x_2 + 2)} \left[ x_2^2(x_1^2 + 2x_1 + 2)e^{-2y_1(x_1+1)} + \right. \right. \\ \left. x_1^2(x_2^2 + 2x_2 + 2)(1 - 2e^{-y_1(x_1+1)} \cos y_1 + e^{-2y_1(x_1+1)}) + \right. \\ \left. 2x_1x_2(x_1x_2 + x_1 + x_2 + 1)(e^{-y_1(x_1+1)} \cos y_1 - e^{-2y_1(x_1+1)}) + \right. \\ \left. 2x_1x_2(x_2 - x_1)e^{-y_1(x_1+1)} \sin y_1 \right] \right\}^{1/2} \quad (27)$$

avec

$$Q_0 = \frac{\gamma P_0}{\sqrt{2} l_g} \frac{I_0 \mu}{a_g T_0} \frac{1}{2\kappa}$$

La figure 9 montre les variations de l'amplitude normalisée du signal PA en fonction du coefficient d'absorption de la première couche  $\alpha_1$  à différentes valeurs de  $\alpha_2$  (coefficient d'absorption du substrat). Ces courbes ont été obtenues en simulant le cas d'un échantillon à deux couches (CuInSe<sub>2</sub>/CdS).



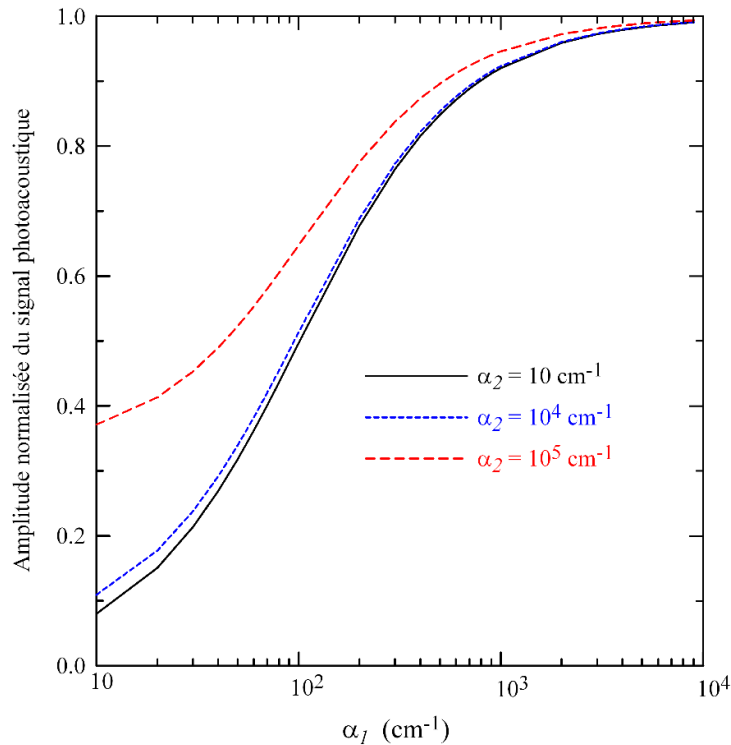


Figure 9 : Dépendance de l'amplitude normalisée du signal PA en fonction du coefficient d'absorption  $\alpha_1$  de la couche 1 à différentes valeurs du coefficient d'absorption  $\alpha_2$  du substrat.

Enfin, un programme informatique en langage de Fortran a été développé dans lequel une fois que l'on connaît la distribution spectrale de l'échantillon avant son implantation, l'épaisseur de la couche implantée, et à partir des mesures de l'amplitude normalisée du signal photoacoustique de l'échantillon implanté, c-à-d le signal combiné de la couche implanté et du substrat, nous pouvons extraire uniquement le spectre d'absorption de la couche implantée [15], [27].

### 3.7 Réflexions dans les multicouches

Kesmia et al. [19] ont développé un modèle théorique de l'effet photoacoustique généré dans les échantillons solides multicouches en tenant compte des effets des réflexions de la lumière au niveau de toutes les interfaces des différentes couches de l'échantillon solide. Le diagramme de cellule PA est montré dans la figure 10. Une relation donnant l'amplitude du signal photoacoustique normalisé  $q$  est dérivée en fonction des coefficients d'absorption des



couches constituant l'échantillon multicouche et en fonction des paramètres thermiques, géométriques et la fréquence de modulation de lumière incidente [28].

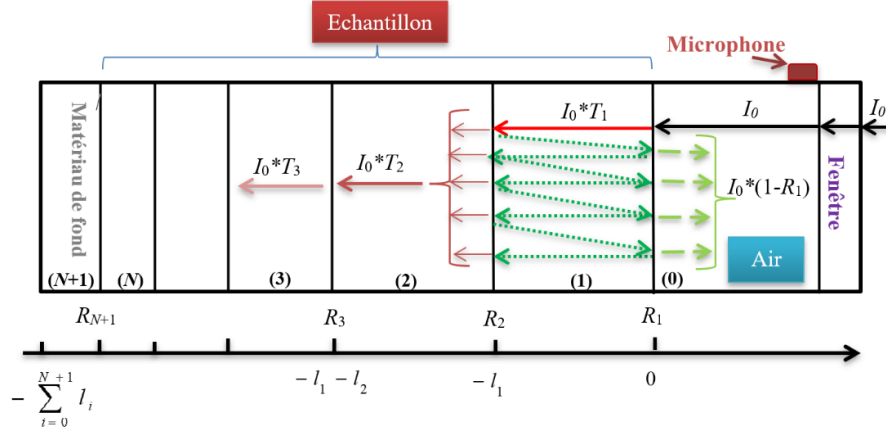


Figure 10 : Diagramme de la cellule PA tenant compte des réflexions dans des échantillons solides constitués de plusieurs couches.

Dans ce modèle, la quantité de la lumière transmise à la couche (i) par rapport à l'intensité initiale incidente \$I\_0\$ d'un échantillon composé de \$N\$ couches est donnée par :

$$T_i = \frac{\exp(-\sum_{i=1}^{i-1}(\alpha_i l_i)) \prod_1^i [(1-R_i)]}{\prod_1^{i-1} [1-R_i R_{i+1} e^{-2\alpha_i l_i}]} \quad (28)$$

Les termes \$\exp(-\sum\_{i=1}^{i-1}(\alpha\_i l\_i))\$ et \$\prod\_1^{i-1} [1 - R\_i R\_{i+1} e^{-2\alpha\_i l\_i}]\$ représentent, respectivement, l'atténuation de la lumière et les multiples réflexions dans les couches qui précèdent la couche (i). Le terme \$\prod\_1^i [(1 - R\_i)]\$ représente la transmission de la lumière aux différentes interfaces des couches qui précèdent la couche (i). En tenant en compte aussi des multiples réflexions de lumière dans la couche (i) aux interfaces (i-1/i) et (i/i+1), l'intensité de la lumière absorbée \$I\_i(x)\$ dans cette couche est donnée par :

$$I_i(x) = \frac{I_0 \exp(-\sum_{i=1}^{i-1}(\alpha_i l_i)) \prod_1^i [(1-R_i)]}{\prod_1^i [1-R_i R_{i+1} e^{-2\alpha_i l_i}]} \left[ \exp(\alpha_i x) + R_{i/i+1} \exp(-\alpha_i (x + 2l_i)) \right] \quad (29)$$

La nouvelle expression de la température périodique provenant de la couche surfacique (i) à l'interface solide-gaz d'un échantillon multicouche suit [28] :

$$\theta_i = \frac{C_i \alpha_i}{4\kappa_i \sigma_i [1 + Z_i Z_{i+1} e^{-2\sigma_i l_i}]} \left\{ \frac{1 - e^{-(\alpha_i + \sigma_i) l_i}}{\alpha_i + \sigma_i} - \frac{Z_{i+1} e^{-2\sigma_i l_i} (1 - e^{-(\alpha_i - \sigma_i) l_i})}{\alpha_i - \sigma_i} - R_{i+1} e^{-2\alpha_i l_i} \left[ \frac{1 - e^{(\alpha_i - \sigma_i) l_i}}{\alpha_i - \sigma_i} - \frac{Z_{i+1} e^{-2\sigma_i l_i} (1 - e^{(\alpha_i + \sigma_i) l_i})}{\alpha_i + \sigma_i} \right] \right\} \quad (30)$$



où

$$C_i = \frac{I_0 \exp(-\sum_{n=1}^{i-1} (\alpha_n l_n + \sigma_n l_n)) \prod_{n=1}^i [T h_n (1 - R_n)]}{\prod_{n=1}^i [1 - R_n R_{n-1} e^{-2\alpha_n l_n}]}$$

Le signal PA total généré par les  $N$  couches de l'échantillon est la moyenne de tous les signaux  $PA(\theta_i)$  émanant de chaque sous-couche ( $i$ ) :

$$Q = \frac{\gamma P_0 \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \theta_i}{\sqrt{2} l_0 a_0 T_0} e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad (31)$$

où  $P_0$ ,  $T_0$  et  $\gamma$  sont, respectivement, la pression ambiante, la température ambiante et le rapport des capacités spécifiques.

Le signal PA normalisé,  $q = |Q/Q_0|$ , est le rapport absolu entre l'amplitude du signal PA  $Q$  et l'amplitude  $Q_0$  qui correspond à la saturation de la réponse photoacoustique aux coefficients d'absorption élevés ( $\alpha_i \mu_i \gg 1$ ). L'amplitude normalisée du signal photoacoustique est alors :

$$q = \left| \frac{\sum_{i=1}^N \theta_i}{\frac{c_s (1 - Z_{s+1} e^{-2\sigma_s l_s})}{4\kappa_s \sigma_s [1 + Z_s Z_{s+1} e^{-2\sigma_i l_i}] + \sum_{i=1}^{s-1} \theta_i}} \right| \quad (32)$$

Cette relation est très importante dans l'étude des propriétés optiques d'échantillons solides composés de plus d'une couche. Sa modélisation a montré qu'à mesure que le nombre de couches augmente, les réflexions améliorent et renforcent la réponse PA [19]. Contrairement à d'autres modèles rapportés dans la littérature qui n'étaient applicables qu'à des cas particuliers (couches minces, échantillons épais, matériaux transparents, double couche, etc...), ce modèle est plus général.

### 3.8 Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté le principe de base de la technique spectroscopique de photoacoustique. On a aussi présenté brièvement les instruments de base de la technique SPA. On a revu le modèle théorique de l'effet photoacoustique dans les solides de Rosencwaig et Gersho, qui est le modèle de base 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 utilisée dans les mesures ont été décrites.



## Références

- [1] A. Rosencwaig, Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy, Wiley, New York, (1981).
- [2] A.G. Bell, On the production and reproduction of sound by light, Am. J. Sci. 20 (1880) 305-324. <https://doi.org/10.2475/ajs.s3-20.118.305>.
- [3] L.B. Kreuzer, Ultralow Gas Concentration Infrared Absorption Spectroscopy, J. Appl. Phys. 42 (1971) 2934-2943. <https://doi.org/10.1063/1.1660651>.
- [4] J.G. Parker, Optical absorption in glass: investigation using an acoustic technique, Appl. Opt. 12 (1973) 2974-2977. <https://doi.org/10.1364/AO.12.002974>.
- [5] A. Rosencwaig and A. Gersho, Theory of the photoacoustic effect with solids, J. Appl. Phys. 47 (1976) 64–69. <https://doi.org/10.1063/1.322296>.
- [6] F.A. McDonald and G.C. Wetsel, Generalized theory of the photoacoustic effect, J. Appl. Phys. 49 (1978) 2313-2322. <https://doi.org/10.1063/1.325116>.
- [7] N. Bandeira, H. Closs, C.C. Ghizoni, Study of the photoacoustic effect in semiconductors: Effects of an applied DC-electrical field, J. Photoacoust. 1 (1982) 275-290.
- [8] L.C.M. Miranda, Theory of the Photoacoustic Effect in Semiconductors: Influence of Carrier Diffusion and Recombination, J. Appl. Opt. 21 (1982) 2923-2928. <https://doi.org/10.1364/AO.21.002923>.
- [9] V.A. Sablikov, V.B. Sandomirskii, The photoacoustic effect in semiconductors, Phys. Stat. Sol. (b) 120 (1983) 471-480. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221200203>.
- [10] Y. Fujii, A. Moritani and J. Nakai, Photoacoustic spectroscopy theory for multi-layered samples and interference effect, Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) 361-367. <https://dx.doi.org/10.1143/JJAP.20.361>.
- [11] N.C. Fernelius, Extension of the Rosencwaig-Gersho photoacoustic spectroscopy theory to include effects of a sample coating, J. Appl. Phys. 51 (1980) 650–654. <https://doi.org/10.1063/1.327320>.

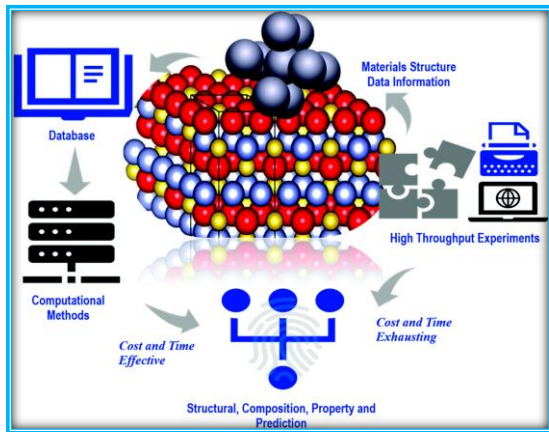


- [12] A. Mandelis, Y.C. Teng, B.S.H. Royce, Phase measurements in the frequency domain photoacoustic spectroscopy of solids, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 7138–7146. <https://doi.org/10.1063/1.325823>.
- [13] J. Brunn, P. Grosse, R. Wynands, Quantitative analysis of photoacoustic IR spectra, *Appl. Phys. B* 47 (1988) 343–348. <https://doi.org/10.1007/BF00716096>.
- [14] M. Malinski and L. Chrobak, Numerical analysis of absorption and transmission photoacoustic spectra of silicon samples with differently treated surfaces, *Opto-Electron. Rev.* 19 (2011) 46–50. <https://doi.org/10.2478/s11772-010-0064-1>.
- [15] F.Z. Satour and A. Zegadi, Optical properties of xenon implanted CuInSe<sub>2</sub> by photoacoustic spectroscopy, *J. Lum.* 132 (2012) 1688–1694. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.02.009>.
- [16] H. Hu, X. Wang, X. Xu, Generalized theory of the photoacoustic effect in a multilayer material, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 3953–3958. <https://doi.org/10.1063/1.371313>.
- [17] X. Wang, H. Hu, X. Xu, Photo-acoustic measurement of thermal conductivity of thin films and bulk materials, *J. Heat Transfer* 123 (2001) 138–143. <https://doi.org/10.1115/1.1337652>.
- [18] K.U. Kwon, M.H. Choi, S.W. Kim, D.J. Seong, J.C. Kim, Measurement of thermal diffusivity of multilayer optical thin film systems using photoacoustic effect, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 202–206. <https://dx.doi.org/10.1143/JJAP.39.202>.
- [19] A. Kesmia, F.Z. Satour and A. Zegadi, Spectral absorption coefficient extraction of an unknown layer from photoacoustic measurements of multilayered semiconductors, *Infrared Phys. Technol.* 108 (2020) 103348. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2020.103348>.
- [20] F.Z. Satour and A. Zegadi, An Optical absorption properties investigation of CuInSe<sub>2</sub> by a simultaneous photoacoustic-photoconductivity measuring technique, *Infrared Phys. Technol.* 105 (2020) 103194 (6 pages). <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2020.103194>.
- [21] A. Zegadi, Photoacoustic study of CuInSe<sub>2</sub> single crystals, PhD thesis, Salford University (UK), (1994).



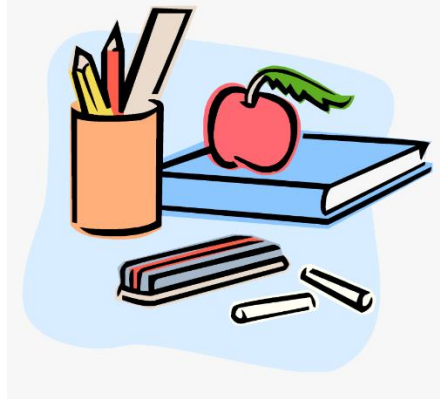
- [22] <https://www.ni.com/en/support/downloads/software-products/download.labview.html#521715>, Accessed 22/5/2024.
- [23] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York, (1971).
- [24] J. Fesquet, B. Girault and M.D.M. Razafindrandriatsimaniry, Determination of absorption coefficients of thick semiconductor samples using photoacoustic spectroscopy, *Appl. Opt.* 23 (1984) 2784-2787.  
<https://opg.optica.org/ao/abstract.cfm?URI=ao-23-16-2784>.
- [25] H. Neumann, On measuring impurity absorption spectra of semiconductors by photoacoustic spectroscopy, *Cryst. Res. Technol.* 28 (1993) 73–82.  
<https://doi.org/10.1002/crat.2170280112>.
- [26] F.Z. Satour, Application de la spectroscopie de photoacoustique dans l'analyse des propriétés optiques des effets d'implantation de  $\text{Ne}^+$  et de  $\text{Xe}^+$  dans  $\text{CuInSe}_2$ , Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas – Sétif 1 (Algeria), (2012).
- [27] A. Zegadi, M. Rouha and F.Z. Satour, A study on the effect of oxygen implants in  $\text{CuInSe}_2$  by photoacoustic spectroscopy, *Cryst. Res. Technol.* 50 (2015) 49–54.  
<https://doi.org/10.1002/crat.201400164>.
- [28] A. Kesmia, Propriétés optiques d'échantillons multicouches par la spectroscopie photoacoustique, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas – Sétif 1 (Algeria), (2021).





# Matériaux & Techniques

## Chapitre 4





Dans ce chapitre on présente des détails sur l'origine de nos échantillons de  $\text{CuInSe}_2$  depuis leur croissance en cristaux et de leurs propriétés. On présente aussi des descriptions brèves sur les techniques de caractérisation qui ont été utilisées dans ce travail.

### 4.1 Croissance du lingot cristallin de $\text{CuInSe}_2$

La croissance de lingots massifs de  $\text{CuInSe}_2$  a été faite à l'Université de Salford au Royaume-Uni (UK) en utilisant un four du type de Bridgman à déplacement vertical (home-made) [1-2]. Ce four est à deux zones de température. Une composition stœchiométrique des constituants (Cu, In et Se) de pureté 99.999% (5N) est préparée en premier lieu, mise dans une ampoule en quartz proprement nettoyée et puis portée à une pression de  $10^{-7}$  mbar avant son scellement au chalumeau à gaz. Pour éviter l'absorption des gaz par les parois du tube de quartz, celle-ci est vidée continuellement puis chauffée à la température d'adoucissement à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 24 heures.

Une quantité préélagie de  $\text{CuInSe}_2$  en poudre scellée dans une ampoule est montée dans la zone haute et puis elle est chauffée jusqu'à la température de  $1050^\circ\text{C}$  à un taux approximatif de  $80^\circ\text{C}/\text{heure}$  au-dessus de la température de fusion de  $\text{CuInSe}_2$  qui est de  $987^\circ\text{C}$ . La température de la zone froide est normalement contrôlée à  $900^\circ\text{C}$  et le gradient de température entre les zones est dans la gamme ( $15$  à  $20^\circ\text{C}/\text{cm}$ ). Après une durée de 48 heures à  $1050^\circ\text{C}$  le four est déplacé le long de l'ampoule à une vitesse de  $1$  mm/heure jusqu'à ce que la charge solidifiée entièrement arrive à la zone froide.

L'ampoule est refroidie à un taux de  $1^\circ\text{C}/\text{heure}$  jusqu'à  $750^\circ\text{C}$  en utilisant un contrôleur de température programmable. A  $750^\circ\text{C}$  le taux de refroidissement est augmenté à  $2^\circ\text{C}/\text{heure}$ , puis arrivant à la température de  $650^\circ\text{C}$  à  $3^\circ\text{C}/\text{heure}$  et au-dessous  $400^\circ\text{C}$  un taux de refroidissement plus élevé est utilisé, approximativement  $6^\circ\text{C}/\text{heure}$ . La durée de croissance d'un lingot est approximativement 24 jours [2].

Une analyse de la structure cristallographique et des phases de prélèvements de poudres de différentes parties du lingot a été faite à l'aide d'un diffractomètre à rayons X de marque



Bruker et n'a révélé que la présence de la structure chalcopryrite avec une orientation préférentielle (112). La figure 1 montre un motif DRX typique d'un échantillon solide de  $\text{CuInSe}_2$  [3-4]. Les rayons X ont été produits à partir d'une source de rayonnement  $\text{CuK}\alpha$ , ayant une longueur d'onde  $\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$ . Le balayage a été effectué entre les angles  $2\theta = 10$  et  $80^\circ$ . L'angle d'incidence du faisceau a été choisi perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

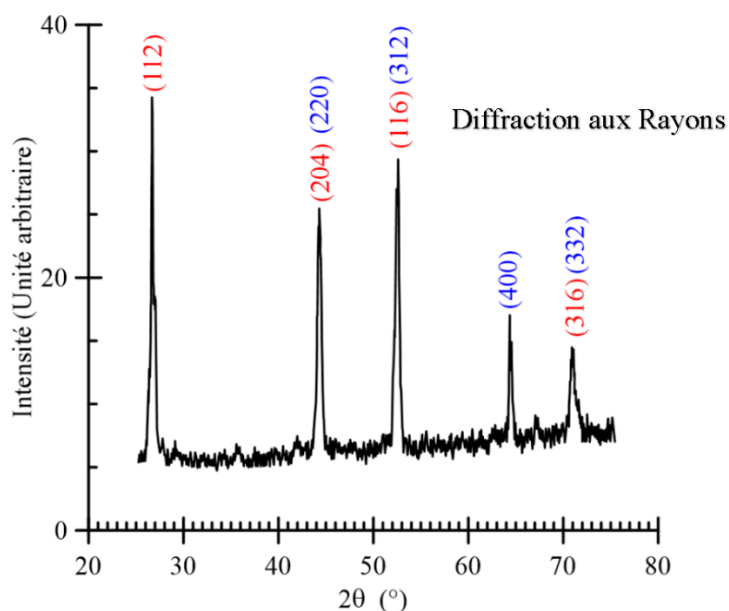


Figure 1 : Motif DRX enregistré d'un échantillon de  $\text{CuInSe}_2$  prélevé du milieu d'un lingot fabriqué à partir d'une composition stœchiométrique.

## 4.2 Choix et préparation des échantillons

Les étapes entreprises dans le choix et la préparation de nos échantillons sont schématisées dans la figure 2. Le lingot, de diamètre de 2.5 cm (c'est le diamètre intérieur du tube de quartz de support utilisé dans la croissance), est découpé en échantillons d'épaisseurs 2 à 2.5 mm à l'aide d'une scie à fil de diamant. On choisit d'habitude les échantillons de bonne qualité cristalline à partir du centre du lingot. Le procédé de sciage laisse des traces visuelles sur les surfaces des échantillons, par conséquent, on fait recours au polissage mécanique. Ceci a pour objectif de rendre les faces des échantillons lisses, uniformes et brillantes comme un miroir. Deux étapes de polissage sont entreprises (dur et fin) :

1. On utilise en premier de la pâte de diamant et un lubrifiant afin d'atteindre un degré de polissage de  $1 \mu\text{m}$  ;



2. Ensuite, une solution contenant de la poudre de  $Al_2O_3$  dans un système mécanique rotatif et vibratoire pour atteindre un degré de polissage de  $0.05 \mu m$ .

Le polissage mécanique est suivi par un nettoyage dans un bain à l'ultrason d'acétone puis de l'eau déionisée afin d'astiquer les surfaces des échantillons des résidus du processus (les restes de graisse, de polissage mécanique, etc...). Ce processus est suivi par un décapage chimique en utilisant une solution qui contient 1% de brome dans du méthanol. Ce genre de solution ne nuit pas à la composition chimique de  $CuInSe_2$  [5-6]. Ce traitement chimique est suivi par un rinçage dans l'eau déionisée dans un bain à ultrason.

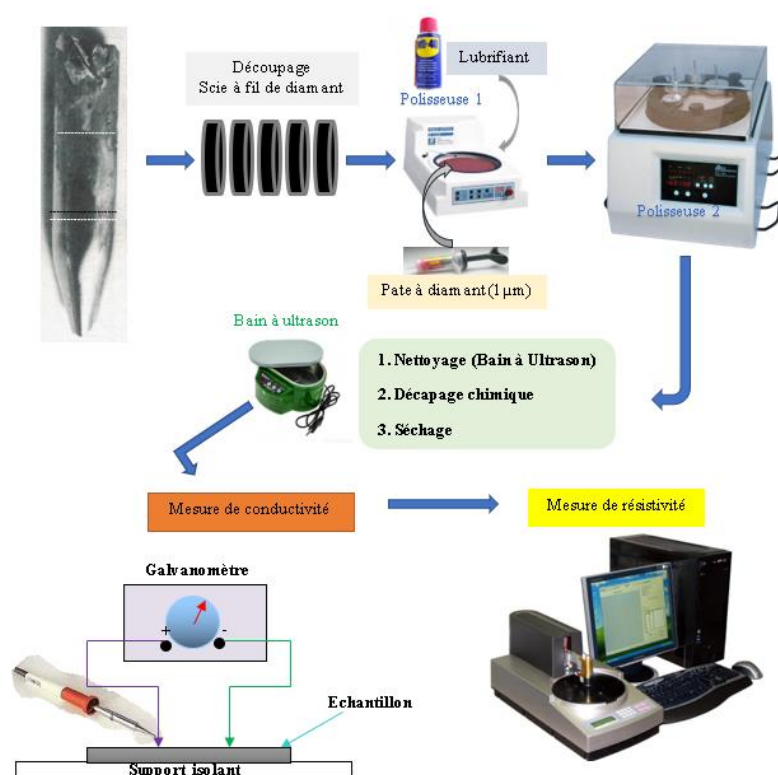


Figure 2 : Etapes prises dans le choix et la préparation de nos échantillons.

On vérifie ensuite la conductivité électrique des spécimens en utilisant la technique des deux points. On doit s'assurer que l'écart entre les deux points soit très petit. Les bornes des points sont connectées à un galvanomètre. Le schéma est montré dans la figure 2. On chauffe une pointe à l'aide d'un fer à souder et on observe la déviation de l'aiguille du galvanomètre. La direction de la déviation indique la direction du mouvement des électrons. Les échantillons utilisés dans cette étude ont été choisis de conductivité électrique de type  $n$ . L'étape suivante consiste à mesurer la résistivité en utilisant la sonde à quatre points.



### 4.3 La sonde quatre-pointe pour la mesure de résistivité

La sonde à quatre points constitue une méthode simple et rapide pour mesurer la résistivité  $\rho$  d'un substrat semiconducteur. Ses principaux avantages sont qu'elle ne nécessite pas de géométrie d'échantillon particulière, qu'elle est non-destructive et ne nécessite pas de contacts permanents. Le principe de la méthode consiste à abaisser quatre aiguilles de contact en ligne sur le substrat à mesurer. Un courant constant traverse ensuite les deux sondes externes tandis que les deux sondes internes mesurent la tension. Cette disposition à quatre bornes garantit que les caractéristiques des contacts eux-mêmes n'influencent pas la mesure. La résistivité peut alors être obtenue en utilisant simplement la loi d'Ohm avec un facteur de correction pour tenir compte de la géométrie du dispositif [7-8]. Les images de la figure 3 montrent le banc de mesure de la résistivité du laboratoire CCNS. Il comprend une source-mètre 'Keithley 2450', les quatre-pointe 'Signatone' et un computer. Ce dernier pilote le système à travers le logiciel 'Resist version 1.0'.

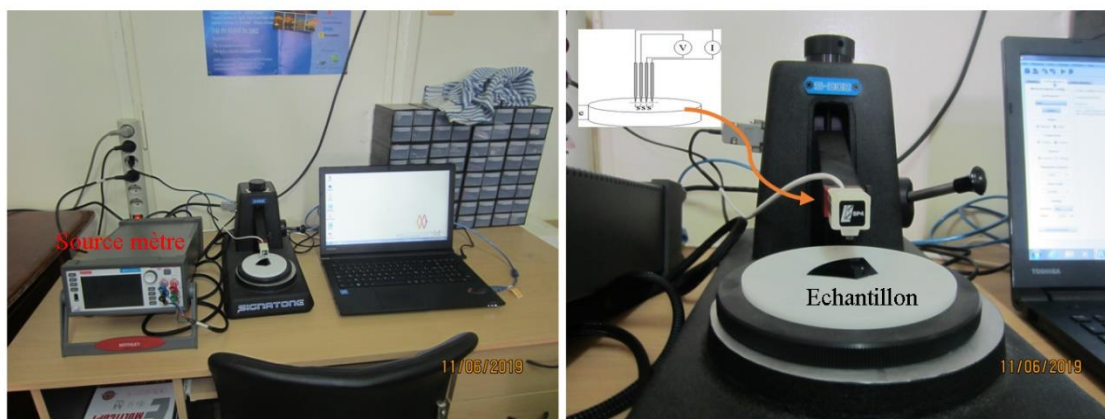


Figure 3 : Banc de mesure de la résistivité du laboratoire CCNS – UFAS1.

### 4.4 Microscope électronique à balayage (MEB)

C'est une technique basée sur le principe des interactions électron-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. C'est une méthode qui permet l'observation d'un échantillon à des grossissements que l'on ne peut pas atteindre en microscopie de lumière visible, avec une profondeur de champ importante ce qui permet l'observation d'échantillons rugueux. Elle consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules



sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface [9]. La figure 4 montre un schéma d'un MEB.

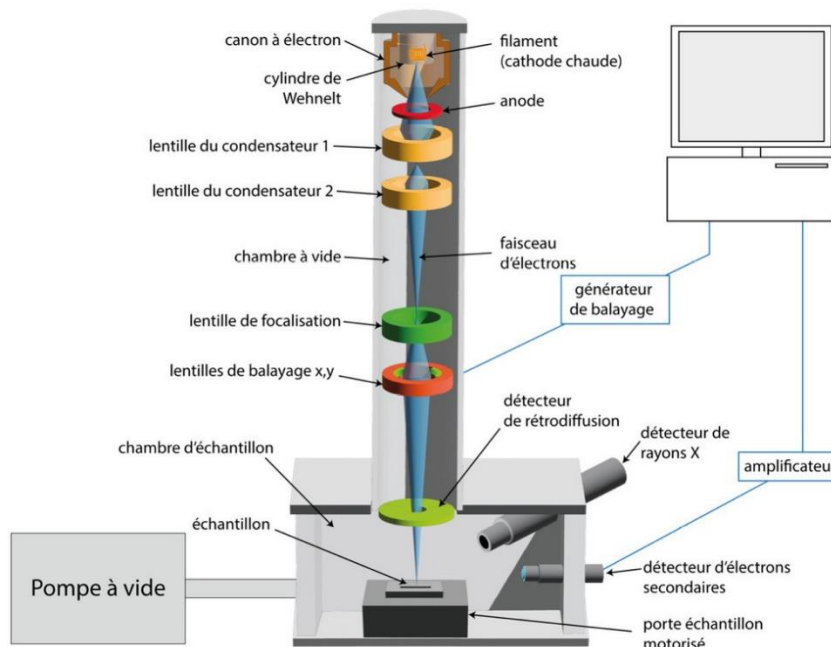


Figure 4 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB).

La microscopie électronique à balayage repose sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisés d'énergie de quelques keV (5 à 20 keV) et la détection d'électrons réémis par l'échantillon. Le faisceau d'électrons étant très facilement arrêté, l'analyse doit être menée dans une chambre sous vide avec tous les inconvénients que cela peut comporter : limitation de la taille d'échantillon, problèmes de charge avec les échantillons isolants... Les interactions qui se produisent lors de l'irradiation d'un échantillon par un faisceau d'électrons sont de plusieurs sortes ce qui justifie le nombre de détecteurs que comprend un MEB.

L'émission d'électrons secondaires résulte de l'ionisation des atomes de l'échantillon par le faisceau d'électrons et constitue la première source de contraste électronique. Ces électrons arrachés aux atomes par le faisceau sont de faible énergie (< 50 eV) et ont donc un libre parcours moyen dans la matière très faible (10 nm). L'image formée par ce signal donnera donc des informations de nature topographique avec une grande résolution spatiale.

La deuxième grande source de contraste de l'imagerie électronique est constituée par les électrons rétrodiffusés à la suite d'interactions entre l'électron incident et les champs Coulombiens des nuages électroniques des atomes de la cible. Ces électrons proviennent d'un



volume plus important autour du point d'impact (taille caractéristique 100 nm) du fait de leur plus grande énergie. Le contraste de l'image obtenue par la détection de ces électrons est topographique dans une faible mesure mais et surtout un contraste dit atomique ou de composition, car il est fonction du nombre de charges des atomes présents dans le pixel irradié. En effet, le rendement de rétrodiffusion augmente de façon monotone avec le numéro atomique des atomes cibles. Enfin l'échantillon irradié émet également des photons (sur un domaine qui s'étend du visible aux rayons X) qui proviennent des réarrangements du cortège électronique des atomes après une ionisation [10].

Le microscope MEB que nous avons utilisé dans notre travail, montré dans la figure 5, est à canon à émission de champ de haute résolution (FEG : Field Emission Gun) de marque JEOL JSM-7001F. Ce MEB permet de faire entre autres de la microanalyse X et l'analyse élémentaire. Il est couplé à un dispositif d'analyse RX en mode dispersion d'énergie (EDS), ce qui permet d'identifier les éléments présents dans l'échantillon à partir des raies d'émission X caractéristiques des atomes. Toutes les images et analyses EDS ont été obtenues avec une tension d'accélération de 20 kV (avec l'inclinaison à 0°) et une distance de travail allant de 8 à 10 mm.



Figure 5 : Image du MEB du laboratoire DAC-HR de l'Université F.A. de Sétif 1.

### 4.5 La spectroscopie de photoacoustique (SPA)

Le spectromètre de photoacoustique que l'on a utilisé a été décrit en détails dans le deuxième chapitre de cette thèse. Ici, on se limite à donner un exemple du genre d'analyses que l'on peut mener avec un tel outil.





La figure 6 montre, à titre d'exemples, les spectres normalisés d'amplitude des réponses photoacoustiques mesurés en fonction de l'énergie de photon  $h\nu$  à partir des échantillons monocristallins de  $\text{CuInSe}_2$  et de conductivité électrique de type  $n$  et  $p$ . Les mesures ont été faites à température ambiante et à une fréquence de modulation  $f = 112$  Hz (correspondant à une longueur de diffusion thermique  $\mu_s = 120$   $\mu\text{m}$ ) en utilisant une cellule PA faite d'acier inoxydable. La normalisation des spectres a été faite par rapport à la réponse obtenue d'une poudre constituée de particules fines de noir de carbone. On doit souligner que les échantillons utilisés ici n'ont subi aucun traitement préalable (recuit où autres). Le balayage en longueurs d'onde s'est fait de  $\lambda = 0.9$  à  $1.7$   $\mu\text{m}$  ( $h\nu = 0.7$  à  $1.4$  eV) dans la région optique d'intérêt du composé. Sur la figure, on a indiqué la limite du gap du composé  $\text{CuInSe}_2$  ( $E_g = 1.02$  eV) comme rapportée dans la littérature [11-12]. Celle-ci coïncide avec le maximum du signal PA enregistré des échantillons.

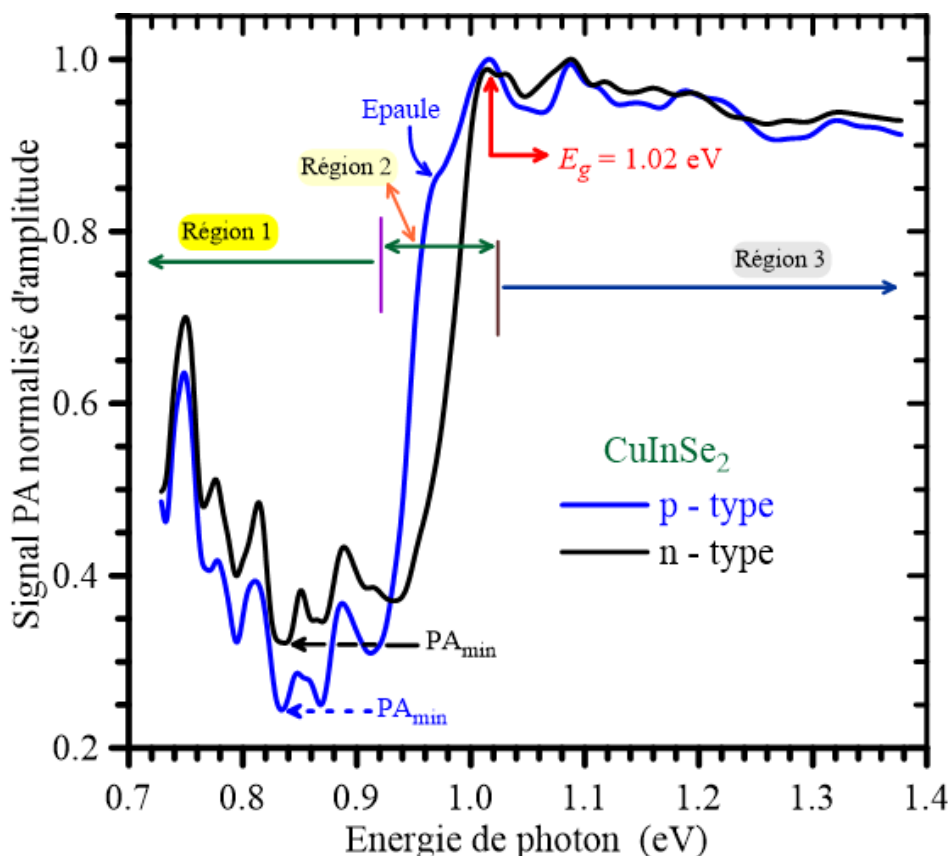


Figure 6 : La dépendance spectrale de l'amplitude du signal normalisé PA mesurée d'échantillons monocristallins de types  $n$  et  $p$  à la fréquence de modulation  $f = 112$  Hz.



Les spectres exhibent trois régions distinctes [13] :

- ✚ La région 1 où  $h\nu < 92 \text{ eV}$  : c'est la région de transparence optique du matériau. Les deux spectres (n et p) exposent des pics. Ces derniers ont été associés à des transitions entre les états de défauts et les bandes de conduction/valence.
- ✚ La région 2 où  $0.92 \text{ eV} \leq h\nu \leq 1.04 \text{ eV}$  : c'est la région de la transition principale, elle donne l'indication sur la nature du bord (direct ou indirect). Elle porte aussi d'importantes informations sur les défauts de surface. Ceux sont ces défauts ponctuels qui contrôlent le type de conductivité électrique des échantillons. On note que dans notre cas et d'après les spectres mesurés dans cette région exposent une croissance continue et abrupte. Dans cette région particulière, l'apparition d'une épaule dans le spectre de l'échantillon de type p, qui est caractéristique d'un état de défaut surfacique, la différencie du spectre de celui du type n.
- ✚ La région 3 où  $h\nu > 1.04 \text{ eV}$  : c'est la région de saturation ou de haute absorbance du matériau. Ici, toute la radiation lumineuse est absorbée dans une couche très mince d'épaisseur d'ordre  $\mu_\alpha = 1/\alpha$ , où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption ( $\alpha \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\mu_\alpha = 0.1 \text{ }\mu\text{m}$ ). Au fait, cette région donne des informations sur l'état de surface comme déterminée par les effets de réflexion [14]. Les pics observés dans les spectres photoacoustiques dans cette région sont dues à des effets d'absorption supplémentaires [15].

Afin de déterminer le spectre du coefficient d'absorption  $\alpha(h\nu)$  des échantillons à partir des spectres photoacoustiques d'amplitude, Neumann [16] a indiqué que pour le cas où le minimum de l'amplitude du signal normalisé  $PA_{\min}$  soit inférieur à 0.2, les réflexions aux interfaces de l'échantillon doivent être tenues en compte. Ce qui n'est pas le cas de nos échantillons. Par contre, aux valeurs où  $PA_{\min} \geq 0.2$  ces effets sont négligeables. Pour ce dernier cas, le coefficient d'absorption  $\alpha$  suit la relation donnée par [17] :

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

où  $\mu_s$  est la longueur de diffusion thermique de l'échantillon et  $q$  est le signal normalisé PA d'amplitude. Les spectres PA ont été mesurés à la fréquence  $f = 112 \text{ Hz}$ , résultant en une longueur de diffusion  $\mu_s = 120 \text{ }\mu\text{m}$ . L'épaisseur de nos échantillons était autour de 1 mm, ce qui implique que les effets de réflexions sont négligeables.





La figure 7 montre les distributions spectrales du coefficient d'absorption  $\alpha$  calculées à partir des spectres photoacoustiques des échantillons CIS de la figure 6 au voisinage de la transition fondamentale en utilisant la relation (1).

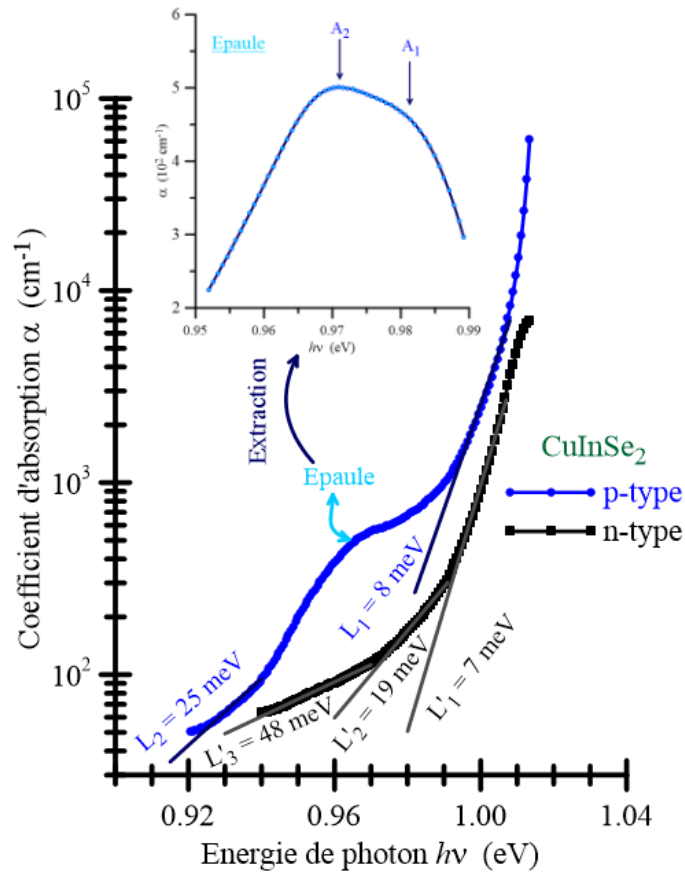


Figure 7 : Distributions spectrales du coefficient d'absorption  $\alpha$  déterminées à partir des spectres PA des échantillons n et p dans la région du bord fondamental de CuInSe<sub>2</sub>.

On remarque en plus de la présence de l'épaule de l'échantillon de type  $p$ , que les courbes contiennent des tronçons où le coefficient d'absorption suit une allure exponentielle avec l'énergie de photon selon [18] :

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 e^{(h\nu/E_0)} \quad (2)$$

où  $\alpha_0$  est une constante et  $E_0$  est un paramètre d'énergie qui caractérise l'extension de la densité d'état dans la bande interdite. Il révèle la présence d'un défaut surfacique d'énergie d'activation de  $E_0$  ( $L_1 = 8 \pm 1$  meV et  $L_2 = 25 \pm 1$  meV dans le cas de l'échantillon CIS de type  $p$  et  $L'_1 = 7 \pm 1$  meV,  $L'_2 = 19 \pm 1$  meV et  $L'_3 = 48 \pm 1$  meV pour le cas de l'échantillon CIS de type  $n$ ).



Ces niveaux d'énergie sont très proches des bandes principales (la bande de valence BV et la bande de conduction BC). Ce genre de défauts qui dicte le type de conductivité électrique de l'échantillon. Le composé  $\text{CuInSe}_2$  est un matériau connu pour être très dégénéré, c'est-à-dire qu'il contient en même temps des donneurs et des accepteurs.

Le spectre de l'échantillon de type p expose une épaulement qui est une indication de la présence d'un état de défauts proche aux bandes principales BV où BC selon son activité électronique (probablement un accepteur dans ce cas). Cette épaulement est située au-dessous de l'allure exponentielle du spectre d'absorption. La différence entre ces deux comportements spectraux nous permet d'extraire la position spectrale précise de l'état de défaut en question [19-20]. La courbe obtenue est montrée dans la figure 7. On note la présence de deux pics indiquant la présence de deux états de défauts  $A_1$  et  $A_2$ . Afin de déterminer leurs énergies d'activation, on a besoin de la valeur énergétique de la bande interdite de l'échantillon.

Un des plus importants paramètres qui caractérise un semiconducteur est sa quantité d'énergie maximale nécessaire pour briser une liaison de valence, c'est bien évidemment dans le modèle des bandes, la distance en énergie entre le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, cette quantité est appelée largeur de bande interdite ou le gap  $E_g$ . La figure 8 montre les distributions spectrales de  $(\alpha h\nu)^2$  des échantillons de  $\text{CuInSe}_2$  utilisés dans cette étude.

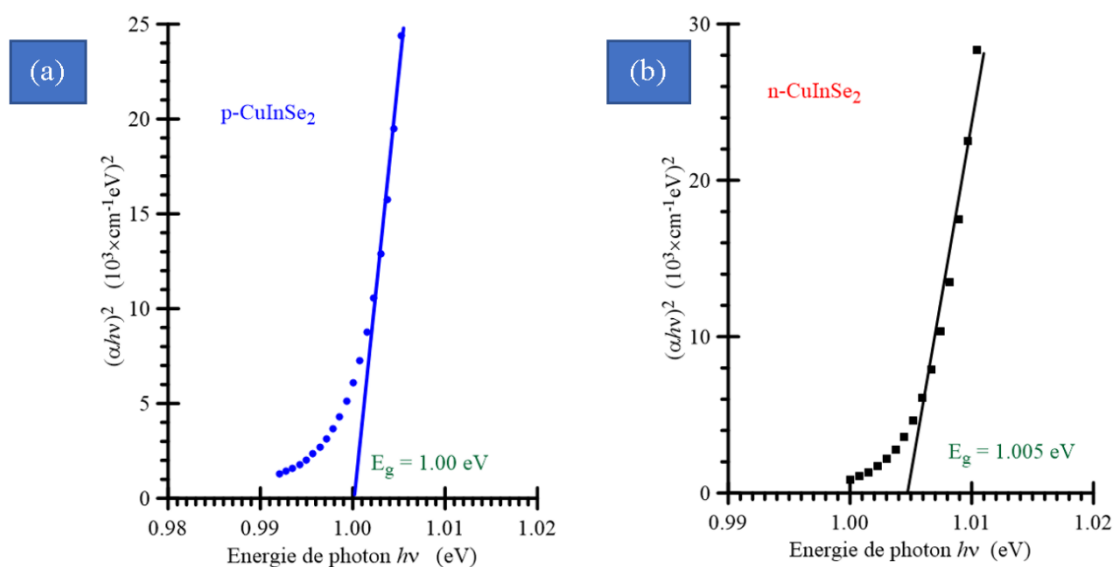


Figure 8 : Les distributions spectrales de  $(\alpha h\nu)^2$  des échantillons  $\text{CuInSe}_2$  de types  $p$  et  $n$ .



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

$$\alpha(h\nu) = \frac{A_0}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_g} \quad (3)$$

où  $A_0$  est une constante. Ceci implique que ces échantillons sont à bande directe [18]. Les valeurs du gap  $E_g$  de chaque échantillon sont obtenues en extrapolant les courbes à  $\alpha = 0$ . Le gap est autour de  $E_g = 1.005 \pm 0.005$  eV en très bon accord avec celle rapportée pour le cas des monocristaux massifs de ce matériau [11, 21]. La différence entre les gaps des échantillons  $n$  et  $p$  est due à la présence de l'épaule observée dans le spécimen de type  $p$ .

Les énergies d'activation des états de défauts  $A_1$  et  $A_2$  sont déterminées à partir de la différence entre l'énergie de gap et la position énergétique des centres des pics  $A_1$  et  $A_2$ . Elles sont pour  $A_1 \sim 25 \pm 5$  meV et pour  $A_2 \sim 35 \pm 5$  meV et qui sont en accord avec celles rapportées dans la littérature [22].

Enfin, dans la figure 9 on montre les pics observés dans la queue du spectre d'absorption. Au total, cinq pics sont détectés. Chaque pic reflète un défaut qui peut être soit de type donneur soit de type accepteur, c'est des défauts profonds (défauts volumiques) dont les énergies d'activation sont obtenues selon [13, 23-24] :

$$E^d = E_g - E_i \quad (4)$$

où  $E^d$  est l'énergie d'activation du défaut et  $E_i$  la position énergétique du centre du pic.

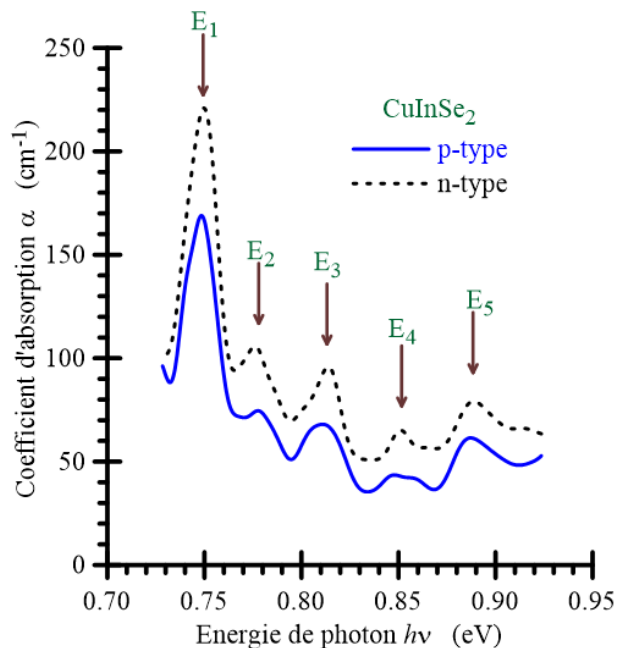


Figure 9 : Spectres du coefficient d'absorption  $\alpha$  dans la région de transparence de  $\text{CuInSe}_2$ .



Le tableau 1 présente la valeur du gap et les énergies d'ionisation  $E_i$  des différents pics observés dans la queue d'absorption des échantillons CIS des deux types ( $n$  et  $p$ ). Ces énergies d'activation sont en accord avec les données rapportées dans la littérature [13].

Tableau 1 : Hauteur de gap  $E_g$  et énergies d'activation des défauts profonds observés dans les échantillons de  $\text{CuInSe}_2$ .

CIS	Type p	Type n
$E_g$ (eV)	1.000	1.005
$E_1$ (meV)	254	256
$E_2$ (meV)	226	229
$E_3$ (meV)	192	191
$E_4$ (meV)	155	154
$E_5$ (meV)	116	117

#### 4.6 L'implanteur ionique

Les équipements de l'implanteur ionique utilisés dans ce travail ont été discutés dans le premier chapitre de cette thèse, on se limite ici à donner certains détails des procédures prises afin d'implanter nos échantillons avec des ions de xénon.

Le séparateur d'ions du type source Freeman de l'Université de Salford (Grande Bretagne) a été utilisé pour implanter à une densité de courant allant jusqu'à  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . La chambre cible était maintenue à une pression de  $10^{-6}$  mbar. Les irradiations ont été effectuées à température maintenue ambiante avec l'échantillon placé perpendiculairement au faisceau. En fait, cette direction ne coïncide pas avec les axes cristallographiques du cristal pour éviter l'effet de canalisation. Nous avons utilisé une dose de  $5 \times 10^{16}$  ions/ $\text{cm}^2$  d'implants au xénon dans lesquels ont été introduits des échantillons de  $\text{CuInSe}_2$  de type  $n$  aux énergies de 40 et 80 keV.

#### 4.7 Conclusion

Dans ce chapitre ont été présentés les détails expérimentaux sur les échantillons de  $\text{CuInSe}_2$  que l'on a utilisés dans ce travail de thèse, et ce depuis leur croissance, préparation jusqu'à leur caractérisations. On a aussi présenté les différentes techniques que l'on a utilisé (DRX, 4-pointes, MEB, SPA et l'implanteur). Une part de lion a été réservée à la spectroscopie de photoacoustique. Le contrôle de défauts dans les semiconducteurs est un objectif important



pour le développement continu de  $\text{CuInSe}_2$  vis-à-vis son application comme couche absorbante dans les cellules solaires. Ce qu'on retient de cette partie est que les principaux avantages de la SPA sont :

- Les mesures n'exigent pas de contacts solides sur l'échantillon et la technique est non destructive ;
- Beaucoup d'informations spécifiques liées aux défauts sont obtenues, en faisant des études comparatives avec les cristaux dans lesquels la population des défauts est systématiquement changée (recuit) ;
- La SPA fournit un moyen rapide de contrôle direct sur la présence des défauts actifs dans les semiconducteurs.



## Références

- [1] A. Zegadi, Photoacoustic study of CuInSe<sub>2</sub> single crystals, PhD thesis, Salford University (UK), (1994).
- [2] R.D. Tomlinson, Fabrication of CuInSe<sub>2</sub> single crystals using melt-growth techniques, Sol. Cells 16 (1986) 17-26. [https://doi.org/10.1016/0379-6787\(86\)90072-4](https://doi.org/10.1016/0379-6787(86)90072-4).
- [3] M. Djabar, Etude et réalisation d'une cellule robotique d'imagerie photothermique et son application dans la caractérisation de quelques semiconducteurs ternaires, Thèse de Doctorat en Sciences, Université Ferhat Abbas – Sétif 1, (2019).
- [4] M. Djabar, F.Z. Satour, A. Zegadi, M.V. Yakushev, Near-infrared optical analysis of CuInSe<sub>2(1±x)</sub> crystals using transmission, photoacoustic and transmission-photoacoustic spectroscopies, Infrared Phys. Technol. 100 (2019) 37-43. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2019.05.007>.
- [5] M.V. Yakushev, G. Constantinidis, M. Imanieh, R.D. Tomlinson, The observation of near-surface deviations from stoichiometry in CuInSe<sub>2</sub> crystals following chemical etching, Solid State Commun. 65 (1988) 1079-1083. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(88\)90897-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(88)90897-6).
- [6] M.V. Yakushev, A. Zegadi, H. Neumann, P.A. Jones, A.E. Hill, R.D. Pilkington, M.A. Slifkin and R.D. Tomlinson, Effect of plasma hydrogenation on the defect properties of CuInSe<sub>2</sub> single crystals, Cryst. Res. Technol. 29 (1994) 427-437. <https://doi.org/10.1002/crat.2170290329>.
- [7] S.M. Sze, Semiconductor devices: Physics and Technology, 3<sup>rd</sup> Edition, Wiley India, (2015).
- [8] H. Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 5<sup>ème</sup> Edition, Dunod, (2001).
- [9] [http://www.chimie-analytique.wikibis.com/microscopie\\_electronique\\_a\\_balayage.php](http://www.chimie-analytique.wikibis.com/microscopie_electronique_a_balayage.php). Accessed June 4th 2024.
- [10] <https://www.jeolusa.com/RESOURCES/Electron-Optics/Scanning-Electron-Microscopy-Basics>. Accessed June 4th 2024.



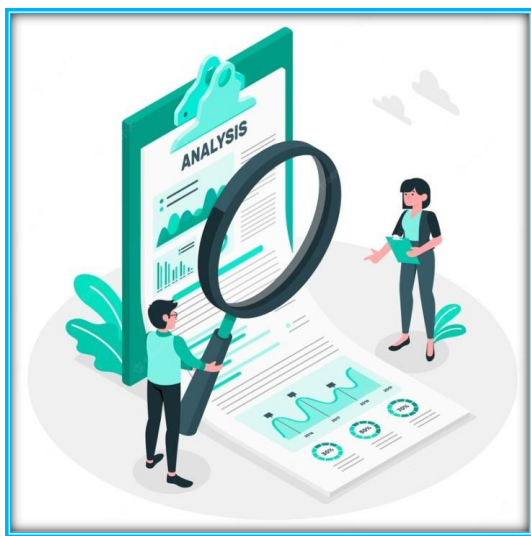
- [11] D. Haneman, Properties and applications of copper indium diselenide, *Crit. Rev. Solid State* 14 (1988) 377-413. <https://doi.org/10.1080/10408438808242608>.
- [12] A. Zegadi, Photoacoustic Study of Single Crystal, PhD thesis, Salford University (UK), (1994).
- [13] A. Zegadi, M.A. Slifkin, M. Djamin, R.D. Tomlinson and H. Neumann, Photoacoustic spectroscopy of defect states in CuInSe<sub>2</sub> single crystals, *Sol. Stat. Commun.* 83 (1992) 587-591. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(92\)90657-U](https://doi.org/10.1016/0038-1098(92)90657-U).
- [14] H. Tokumoto, M. Tokumoto, T. Ishiguro, Photoacoustic spectra of semiconductors in the strong absorption region, *J. Phys. Soc. Jpn.* 50 (1981) 602 - 605. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.50.602>.
- [15] K.T.R. Reddy, M.A. Slifkin, A.M. Weiss, Characterization of inorganic materials with photoacoustic spectrophotometry, *Opt. Mater.* 16 (2001) 87 - 91. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(00\)00063-X](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(00)00063-X).
- [16] H. Neumann, On measuring impurity absorption spectra of semiconductors by photoacoustic spectroscopy, *Cryst. Res. Technol.* 28 (1993) 73–82. <https://doi.org/10.1002/crat.2170280112>.
- [17] J. Fesquet, B. Girault and M.D.M. Razafindrandriatsimaniry, Determination of absorption coefficients of thick semiconductor samples using photoacoustic spectroscopy, *Appl. Opt.* 23 (1984) 2784-2787. <https://opg.optica.org/ao/abstract.cfm?URI=ao-23-16-2784>.
- [18] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York, (1971).
- [19] F.Z. Satour and A. Zegadi, Xe irradiation-induced defects in CuInSe<sub>2</sub> by phase resolved photoacoustic spectroscopy, *Mater. Sci. Eng. B* 177 (2012) 436–440. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.01.018>.
- [20] F.Z. Satour and A. Zegadi, Optical properties of xenon implanted CuInSe<sub>2</sub> by photoacoustic spectroscopy, *J. Lum.* 132 (2012) 1688–1694. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.02.009>.



- [21] H. Neumann, Optical properties and electronic band structure of CuInSe<sub>2</sub>, Sol. Cells 16 (1986) 317-333. [https://doi.org/10.1016/0379-6787\(86\)90092-X](https://doi.org/10.1016/0379-6787(86)90092-X).
- [22] S.B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida, Defect physics of the CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor, Phys. Rev. B 57 (1998) 9642-9656. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.9642>.
- [23] A. Benhenni, F.Z. Satour, A. Zouaoui, A. Zegadi, Deep defect levels in CuInSe<sub>2</sub> single crystals using DLTS, MCTS and photoacoustic spectroscopy, Infrared Phys. Technol. 99 (2019) 172-179. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2019.04.016>.
- [24] A. Benhenni, Etude sur les défauts chimiques profonds dans le composé CuInSe<sub>2</sub>, Thèse de Doctorat en Sciences, Université Ferhat Abbas – Sétif 1, (2019).



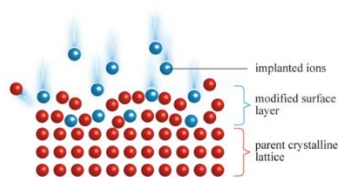




Impact d'implants de  
xénon sur les propriétés  
électriques,  
morphologiques et  
optiques du  
monocristallin  $\text{CuInSe}_2$

## *Chapitre 5*





Les cellules solaires basées sur le composé de CuInSe<sub>2</sub> (CIS) et ses alliages CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> (CIGS), en couches minces, ont atteint un rendement de conversion dépassant 23 % [1-3]. CuInSe<sub>2</sub> serait très résistant aux dommages causés par les radiations et, en tant que tel, pourrait fournir une technologie photovoltaïque pour des projets à long terme dans l'espace [4-6]. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats d'une étude comparative sur les effets des ions xénon implantés à hautes énergies (40 et 80 keV) avec la dose de  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> sur les propriétés électriques, morphologiques et optiques du monocristal CuInSe<sub>2</sub> de conductivité électrique de type n.

## 5.1 Matériaux et méthodes

### 5.1.1 Matériaux

Les échantillons choisis dans le cadre de ce travail ont été découpés à partir de lingots cultivés par la technique de Bridgman à translation verticale à partir d'une masse fondue dont elle a été préparée à partir d'une composition stœchiométrique [7]. Ces échantillons étaient à l'œil nu de haute qualité et sans fissures, d'une épaisseur d'à peu près de 2 mm et de conductivité électrique de type n. Dans ce cas, la méthode de la sonde thermique a été utilisée pour déterminer le type de conduction électrique des échantillons.

Dans la première étape, les échantillons choisis ont été analysés pour leur structure et leurs phases cristallographiques à l'aide d'un Bruker diffractomètre aux rayons X (DRX). Dans ce cas, les rayons X ont été produits à partir d'une source CuK $\alpha$  à la longueur d'onde  $\lambda = 1.541874$  Å. Le balayage a été effectué dans la plage  $2\theta$  de 20 à 80°. Il a été trouvé que les principaux pics de la structure chalcopyrite étaient présents dans tous les échantillons et que le pic le plus intense était dans la direction (112) (voir la figure 1 du chapitre 4) [8].

Dans une deuxième étape, les échantillons sélectionnés ont été polis mécaniquement des deux côtés, en premier lieu, à l'aide de papiers abrasifs dont la taille moyenne des grains est de l'ordre de quelques micromètres, et en deuxième lieu, avec de la pâte diamantée pour atteindre



une finition d'un ordre de moins de 1  $\mu\text{m}$ . Au dernier stade de polissage, on a utilisé une solution contenant de la poudre d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dans une polisseuse vibrante pour atteindre un degré de polissage de 0.05  $\mu\text{m}$ .

Dans une troisième étape, l'épaisseur des échantillons a été mesurée. Après quoi, les échantillons ont été décapés chimiquement dans une solution de méthanol dans laquelle 0.5 % de brome est ajouté. Finalement, les échantillons ont été nettoyés dans un bain à ultrasons rempli d'eau déionisée [9].

### 5.1.2 Méthodes

Les images de la morphologie de surface et la composition élémentaire des échantillons ont été obtenues à l'aide d'un MEB couplé à un spectromètre aux rayons X à dispersion d'énergie (EDS) - JEOL JSM-7001F. Toutes les images et analyses EDS ont été obtenues avec une tension d'accélération de 20 kV (avec inclinaison à 0°) et une distance de travail allant de 8 à 10 mm. La résistivité de surface a été mesurée à l'aide de la sonde à quatre points (son instrumentation a été décrite dans le chapitre 4).

Notre spectromètre de photoacoustique comprend une lampe à arc court au xénon (300 W) qui est utilisée comme source d'excitation électromagnétique. La cellule PA de mesure, qui constitue le cœur du spectrophotomètre, est fabriquée en acier inoxydable et possède une forme rectangulaire. Un microphone de très haute sensibilité de Knowles [10] est utilisé pour détecter le signal acoustique généré suite à l'absorption des échantillons de la radiation électromagnétique. Tous les spectres photoacoustiques ont été mesurés en amplitude à température ambiante à la fréquence de modulation de  $f = 112$  Hz. Une telle fréquence donne une longueur de diffusion thermique de  $L_{\text{th}} = (2\mu_s/2\pi f)^{1/2} = 120$   $\mu\text{m}$ , dans laquelle  $\mu_s$  est la diffusivité thermique de CuInSe<sub>2</sub> [11]. C'est dans cette profondeur que la source de chaleur, à l'origine du signal acoustique détecté, sera générée une fois que l'échantillon aura absorbé le rayonnement incident [12]. Il convient de noter que la longueur  $L_{\text{th}}$  est beaucoup plus petite que l'épaisseur des échantillons. Ceci a été choisi pour éviter les effets de réflexions de lumière à l'interface matériau de fond - échantillon.

Le séparateur d'ions du type source Freeman de l'Université de Salford (Royaume-Uni) a été utilisé pour l'implantation à une densité de courant allant jusqu'à 5  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . La chambre cible était maintenue à une pression de  $10^{-6}$  mbar. Les irradiations ont été effectuées à



température ambiante avec l'échantillon placé perpendiculairement au faisceau. En fait, cette direction ne coïncide pas avec les axes cristallographiques du cristal pour éviter l'effet de canalisation. Nous avons utilisé une dose de  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> d'implants de xénon introduits dans des échantillons de CuInSe<sub>2</sub> aux énergies de 40 et 80 keV.

## 5.2 Résultats, analyses et discussions

### 5.2.1 Mesures d'épaisseur et de composition

L'épaisseur et la composition élémentaire déterminées par EDS des échantillons sont présentées dans le tableau 1. Celui-ci comprend également les écarts par rapport à la molécularité ( $\Delta x$ ) et à la stœchiométrie de valence ( $\Delta y$ ) calculés à partir des concentrations élémentaires, qui sont utiles pour investiguer la formation de défauts chimiques intrinsèques dans ce composé en particulier [13].

Tableau 1 : Epaisseurs et compositions élémentaires mesurées des échantillons.

Echantillon	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Composition élémentaire			$\Delta x = \frac{ Cu }{ In } - 1$	$\Delta y = \frac{2 Se }{ Cu +3 In } - 1$
		Cu  (at. %)	In  (at. %)	Se  (at. %)		
IM-1	1650	23.47	26.26	50.27	- 0.106	- 0.017
IM-2	1550	25.52	24.87	49.61	+ 0.026	- 0.009

### 5.2.2 Mesures de la résistivité de surface

Lorsque l'on travaille avec des matériaux semiconducteurs, aussi bien dans le domaine de la recherche que dans celui de la fabrication de dispositifs, il est nécessaire de pouvoir évaluer l'effet de divers traitements (par exemple diffusion, implantation ionique, recuit). L'une des mesures les plus utiles pour ce faire est la mesure de la résistivité.

Les résultats obtenus à l'aide de la technique des quatre points sur les mesures de résistivité de surface des échantillons avant et après l'introduction des ions de xénon sont présentés dans le tableau 2. Les échantillons sont restés de conduction électrique de type n après le processus d'irradiation, contrairement à ailleurs [14]. Malgré la nature de l'activité électrique



neutre du xénon (un gaz noble), la résistivité de surface des échantillons a diminué en valeurs, en particulier pour l'échantillon implanté avec la plus haute énergie (IM-2), où la diminution était de l'ordre de 8. Un tel comportement du changement de résistivité dans le type n du composé CuInSe<sub>2</sub> a déjà été rencontré [14] et a été attribué aux endommagements créés par l'implantation par rapport à l'équilibre des concentrations des défauts (la balance entre les accepteurs et les donneurs présents en même temps dans le matériau) dans la structure du matériau. Il est connu que le composé CuInSe<sub>2</sub> est un semiconducteurs hautement compensé.

Tableau 2 : Résistivité de surface mesurée avant et après l'implantation de <sup>130</sup>Xe<sup>+</sup> avec une dose de 5×10<sup>16</sup> ions/cm<sup>2</sup>.

Echantillon	Energie (keV)	Résistivité de surface (Ω.cm)	
		Non-implanté	Implanté
IM-1	40	0.2×10 <sup>-3</sup>	0.3×10 <sup>-3</sup>
IM-2	80	4.3	0.54

### 5.2.3 Morphologie de surface

La figure 1(a) montre une micrographie MEB obtenue de la surface d'un échantillon de CuInSe<sub>2</sub> avant son implantation. Malgré le fait que l'échantillon utilisé dans ce travail avait une surface d'aspect brillant avant son implantation, certaines rugosités sont encore apparentes sur la photo avec des restes de stries dues aux processus de polissage. La figure 1(b) montre une micrographie MEB prise dans la zone centrale de l'échantillon (IM-1) après implantation avec une énergie de 40 keV, dans laquelle de fortes cloques (blistering) [15-18] et une érosion de la surface se sont produites. La formation de cloque (blistering) est due au fait que l'implantation du xénon a menée à la création de bulles de gaz (précipités) juste au-dessous de la surface de l'échantillon et soient arrivées à leur seuil de saturation menant à leur explosion laissant derrière des creusets.



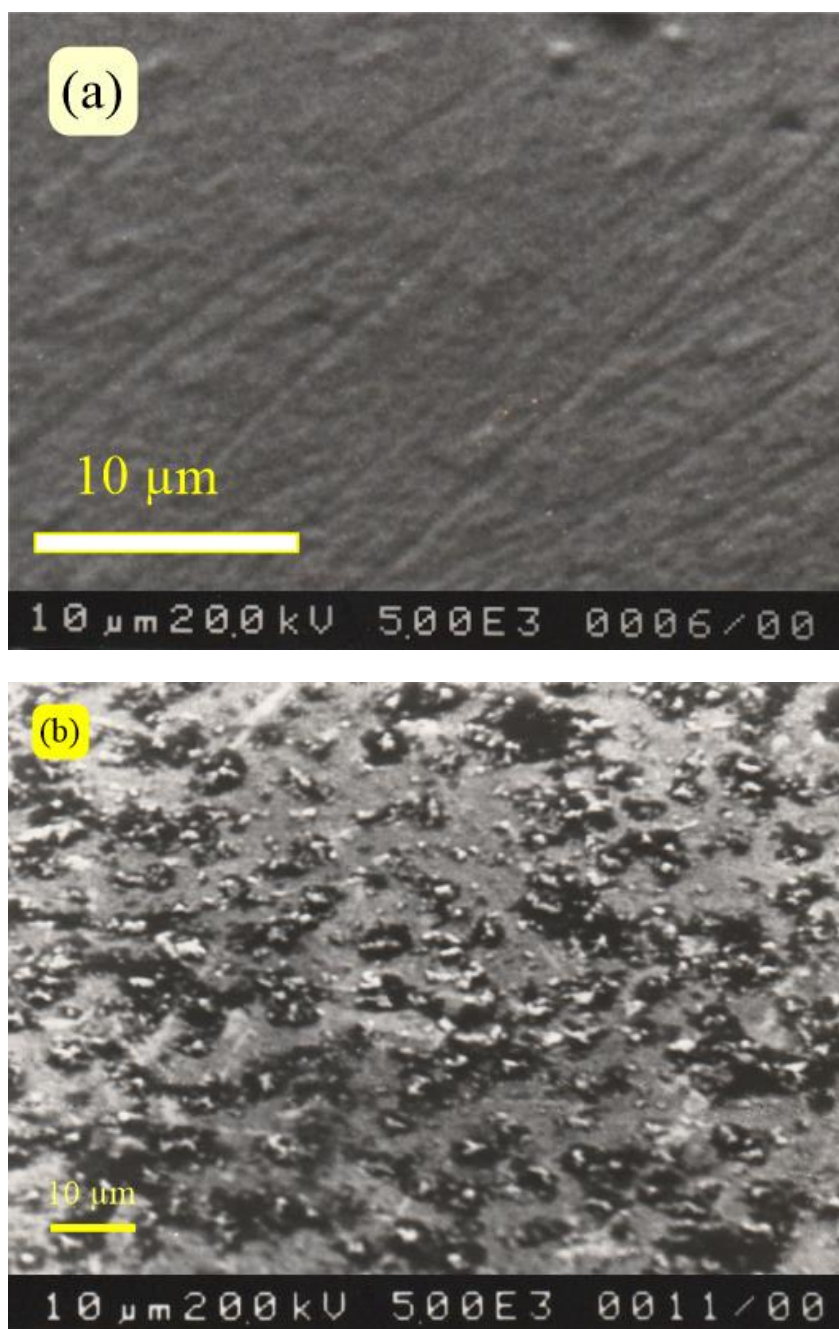


Figure 1 : Micrographies MEB des surfaces des échantillons de  $\text{CuInSe}_2$  : (a) avant l'implantation ; (b) après l'implantation avec une énergie de 40 keV.

Les figures 2(a et b) montrent des micrographies MEB prises à partir de l'échantillon IM-2 après son implantation avec une énergie de 80 keV, dans lesquelles une pulvérisation préférentielle de la surface s'est produite [17],[19], conduisant à la formation d'une structure complexe de cratères [20-21].





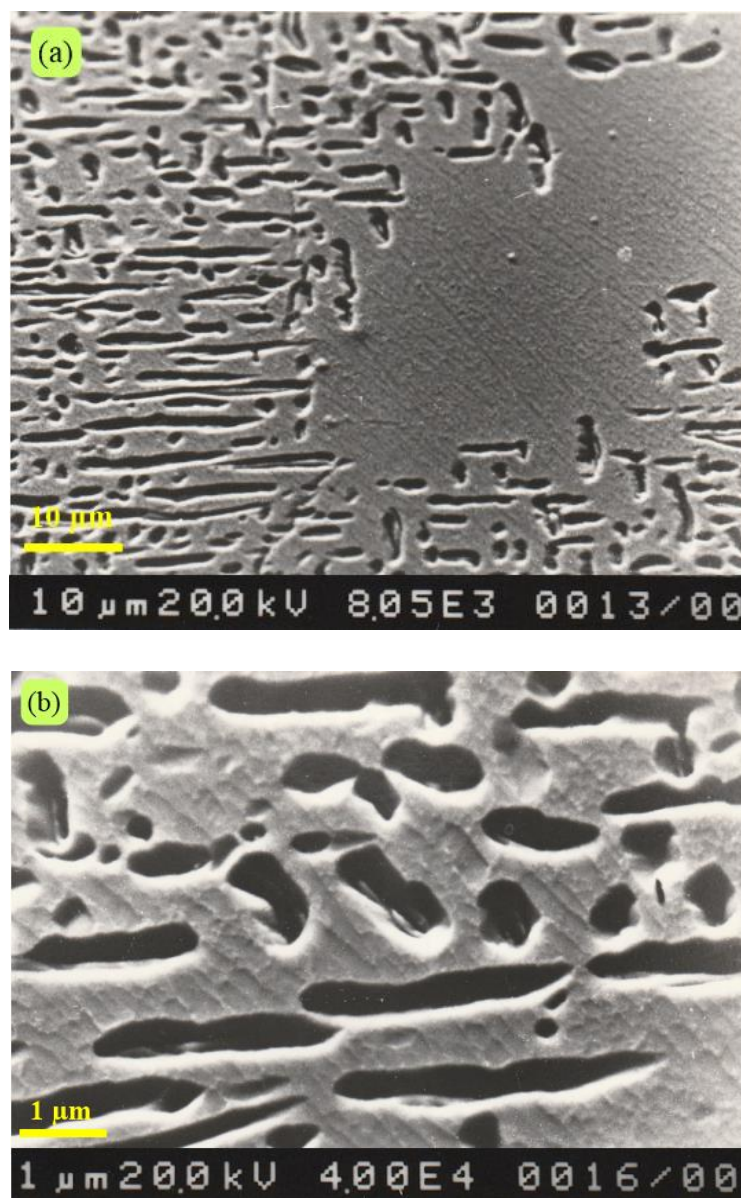


Figure 2 : Micrographies MEB de la surface de l'échantillon de CuInSe<sub>2</sub>: (a) après son implantation avec une énergie de 80 keV ; (b) zone agrandie.

#### 5.2.4 Simulation SRIM

Le logiciel SRIM-2013 [22] a été utilisé pour étudier les endommagements infligés par les ions xénon implantés dans le CuInSe<sub>2</sub> en supposant une configuration monocouche ayant une densité  $\rho = 6.43 \text{ g/cm}^3$  aux deux énergies de 40 et 80 keV à la température ambiante. La simulation a été exécutée sous le code '*Calcul détaillé avec cascades des endommagements*



complets' pour 10000 ions le long d'une épaisseur de couche de 700 Å pour le cas de 40 keV et de 1000 Å pour celui de 80 keV. Les compositions élémentaires des échantillons présentées dans le tableau 1 ont été supposées. Une fois le nombre d'ions atteint 10000, l'exécution du logiciel se termine donnant les statistiques montrées dans la figure 3(a et b) pour les énergies de 40 et 80 keV, respectivement.

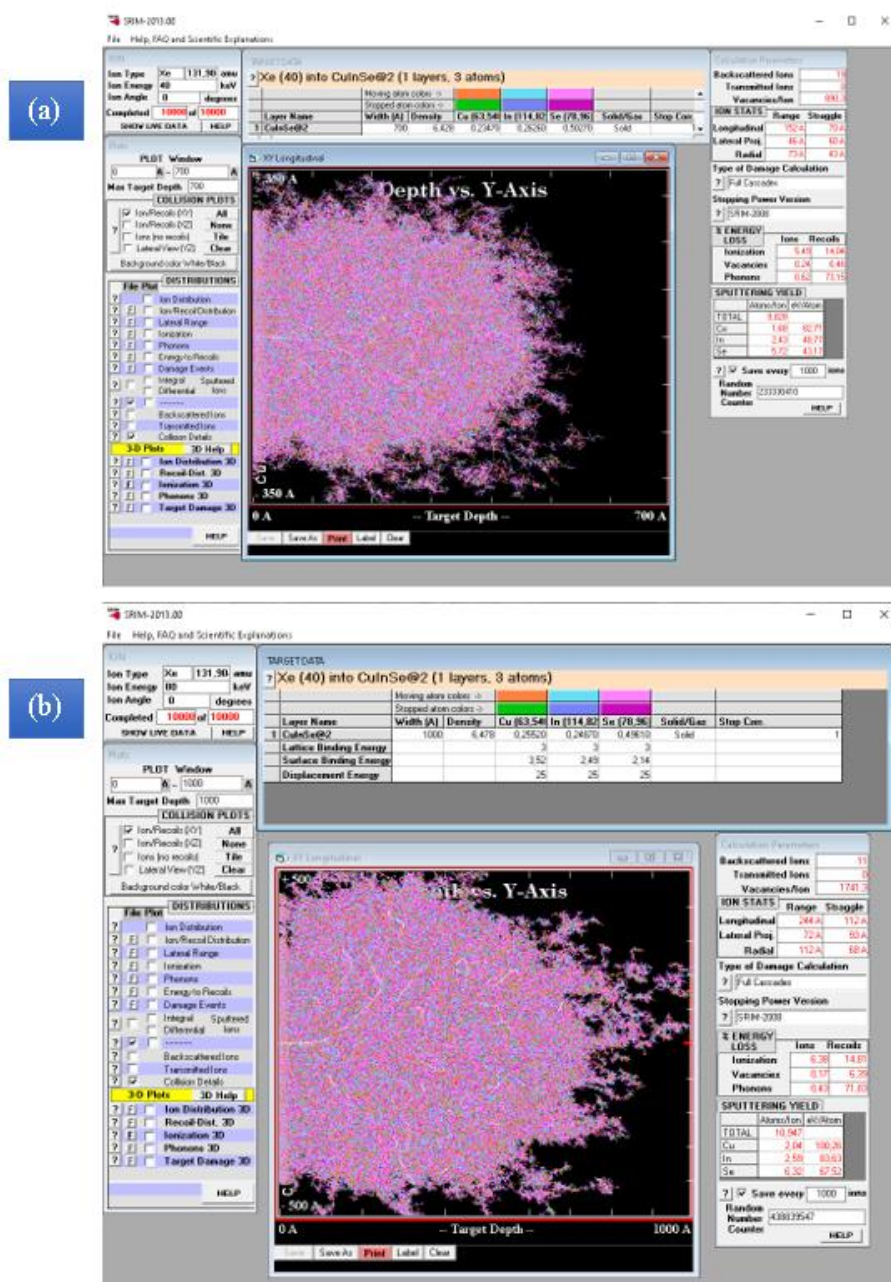


Figure 3 : Fin d'exécution du logiciel SRIM simulant l'impact d'implantation des ions de xénon dans CuInSe<sub>2</sub> aux énergies : (a) 40 keV ; (b) 80 keV.





Les profils en 3D de distribution des ions dans les échantillons sous les deux énergies (40 et 80 keV) sont illustrés dans la figure 4(a et b). Ici,  $R_p$  (ion range) représente le parcours moyen de l'ion projeté dans la direction du faisceau incident.  $\gamma$  (skewness) est l'asymétrie, qui fournit des informations sur la forme et la symétrie de la distribution. L'aplatissement (Kurtosis) nous renseigne sur la forme de la distribution dans la région du maximum. Il indique si la distribution est plate ou pointue.  $\Delta R_p$  (Straggle) est le décalage, qui est l'écart type.

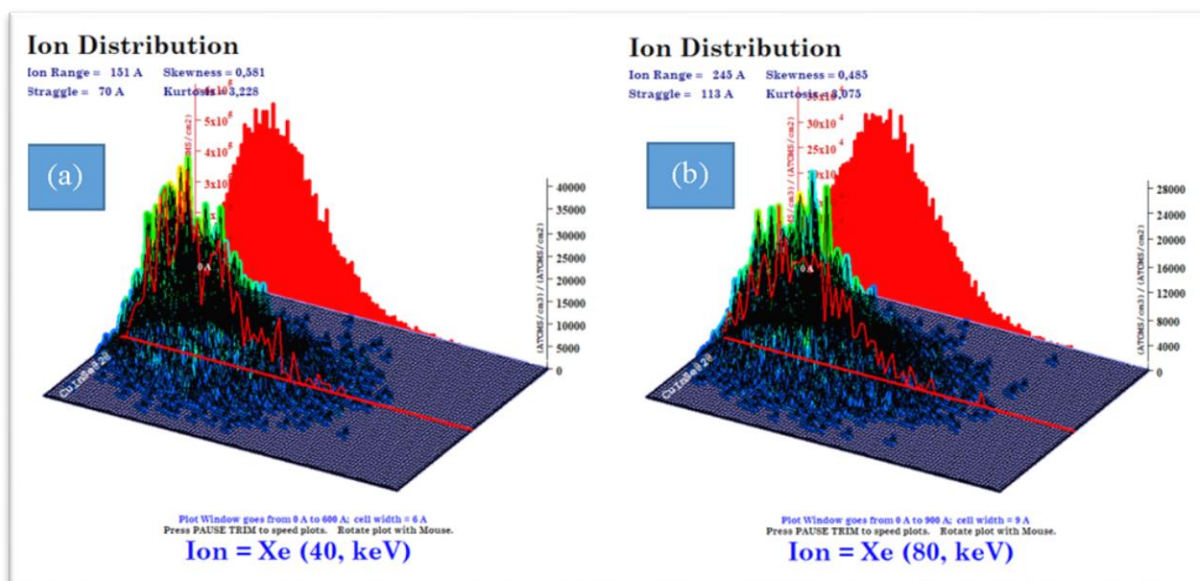


Figure 4 : Profils 3D en profondeur de la distribution de <sup>130</sup>Xe<sup>+</sup> implanté dans CuInSe<sub>2</sub> aux énergies : (a) 40 et (b) 80 keV.

Les profils de distribution d'ions implantés comportent deux régions distinctes. La première étant proche de la surface où la densité des ions implantés augmente très rapidement avec la profondeur de pénétration des ions xénon. Avec la dose d'énergie de 40 keV, la profondeur de pénétration monte jusqu'à 140 Å donnant une densité maximale de  $3 \times 10^{22}$  ions.cm<sup>-3</sup> pour une dose implantée de  $5 \times 10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup>. Tandis que pour la dose d'énergie de 80 keV, la densité maximale ( $1.85 \times 10^{22}$  ions.cm<sup>-3</sup> pour une dose implantée de  $5 \times 10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup>) est observée à une profondeur d'environ 210 Å. La deuxième région montre une diminution plus lente de la densité des ions xénon, allant de la profondeur du pic de densité maximale à 500 et 750 Å pour 40 et 80 keV, respectivement. A ces pics de concentration en ions, on en déduit le parcours moyen projeté  $R_p$ , la portée longitudinale et la portée latérale. Ces paramètres sont présentés dans le tableau 3. Celui-ci montre que les ions, sous incidence normale à la



surface du substrat, se répartissent beaucoup plus dans le sens longitudinal que dans le sens latéral.

Tableau 3 : Paramètres déduits par simulation en utilisant SRIM du composé CuInSe<sub>2</sub> implanté avec des ions de xénon.

Echantillon	Energie (keV)	R <sub>p</sub> (Å)	Parcours longitudinal (Å)	Parcours latéral (Å)	γ
IM-1	40	152	152	46	0.608
IM-2	80	244	244	72	0.472

Le nombre de sites vacants créés par ion introduit est très important et augmente avec l'énergie d'implantation, voir la figure 5(a et b). En revanche, le nombre de remplacements par ion est très faible. Le tableau 4 présente une comparaison entre les statistiques obtenues par simulation des effets induits suite à l'introduction des ions xénon aux énergies de 40 et 80 keV.

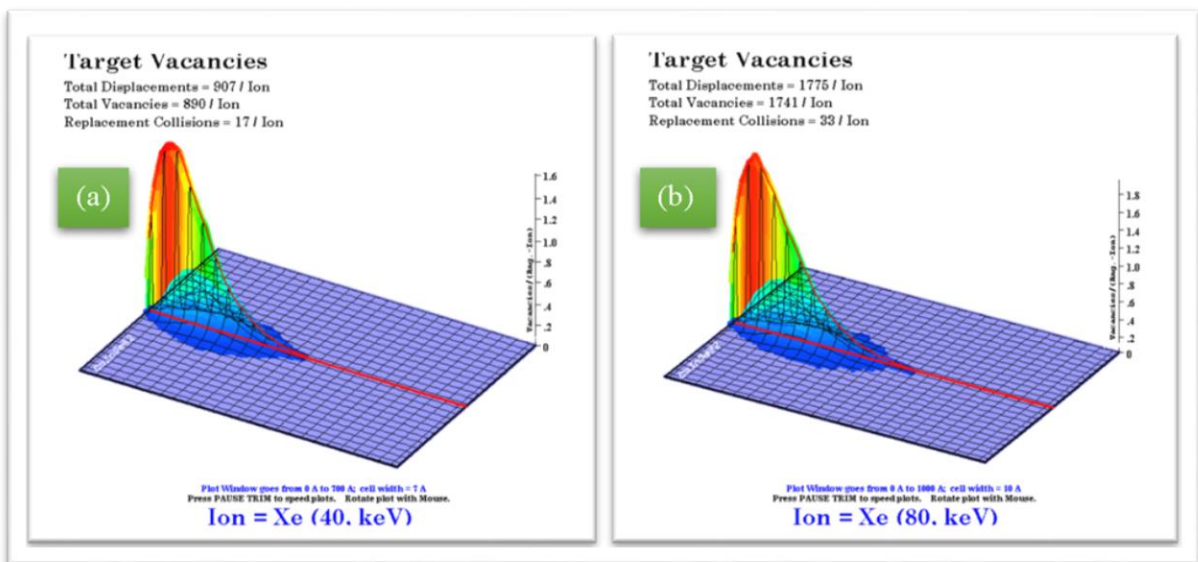


Figure 5 : Statistiques du nombre de sites vacants créé lors de l'introduction du xénon dans CuInSe<sub>2</sub> aux énergies : (a) 40 et (b) 80 keV.



Tableau 4 : Résultats obtenus à partir de SRIM sur les statistiques des défauts induits dans CuInSe<sub>2</sub> suite à l'introduction de <sup>130</sup>Xe<sup>+</sup> aux énergies 40 et 80 keV.

Echantillon	Energie (keV)	Total des déplacements	Total de sites vacants	Total de sites substitués par collision
IM-1	40	907/Ion	890/Ion	17/Ion
IM-2	80	1775/Ion	1741/Ion	33/Ion

### 5.2.5 Mesures et analyses des spectres de photoacoustique

Les réponses de l'amplitude du signal photoacoustique mesurées des échantillons ont été normalisées par rapport à la réponse de la poudre de noir de carbone [23]. La configuration géométrique de la cellule photoacoustique a un impact sur la fréquence de modulation utilisée lors des mesures SPA. La fréquence de 112 Hz n'est pas celle de résonance de la cellule et a été utilisée en raison de la stabilité du signal enregistré [24].

La figure 6 (a et b) montre les effets dont l'introduction du <sup>130</sup>Xe<sup>+</sup> a impacté la distribution spectrale de la réponse photoacoustique des monocristaux de CuInSe<sub>2</sub> en comparant les spectres photoacoustiques mesurés avant et après le processus d'implantation avec une dose de  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> aux énergies 40 et 80 keV. On indique sur la figure la limite de la valeur du gap ( $E_g$ ) rapportée dans la littérature du monocristal de CuInSe<sub>2</sub>,  $E_g = 1.01 \pm 0.01$  eV [25-27].

Tous les spectres présentent trois régions distinctes :

- ✚ La première région s'étend de 0.7 à 0.92 eV, c'est la partie spectrale transparente du composé ;
- ✚ La seconde comprend le bord fondamental et s'étend de 0.92 à 1.05 eV. La limite de la bande interdite est observée ;
- ✚ La troisième région, s'étendant de 1.05 à 1.4 eV, donne d'habitude des informations sur l'état de surface des échantillons, c'est la région de saturation du composé.

L'introduction d'implants au xénon aux deux énergies 40 et 80 keV semble affecter principalement la première région, c'est-à-dire  $0.7 \leq h\nu \leq 0.9$  eV. Il s'agit de la région de



transparence optique de CuInSe<sub>2</sub> dans laquelle cinq pics majeurs sont détectés. Ceux-ci ont été attribués aux transitions entre les états de défaut et les bandes de conduction/valence [28]. Alors que dans la deuxième région des spectres ( $0.92 \leq h\nu \leq 1.02$  eV), la montée abrupte et rapide de la courbe depuis son minimum ( $q_{\min}$ ) jusqu'à son maximum ( $q_{\max}$ ) est une indication du caractère direct de la transition fondamentale du composé CuInSe<sub>2</sub>, le maximum de la position spectrale du bord d'absorption coïncidant avec celui rapporté pour  $E_g$  de CIS. Dans cette région particulière et à première vue, les implants au xénon avaient peu d'effets perceptibles en comparant les spectres PA avant et après leur introduction dans le composé. De même, dans la région de saturation du matériau ( $1.02 \leq h\nu \leq 1.4$  eV), les implants au xénon n'ont apporté que quelques changements mineurs.

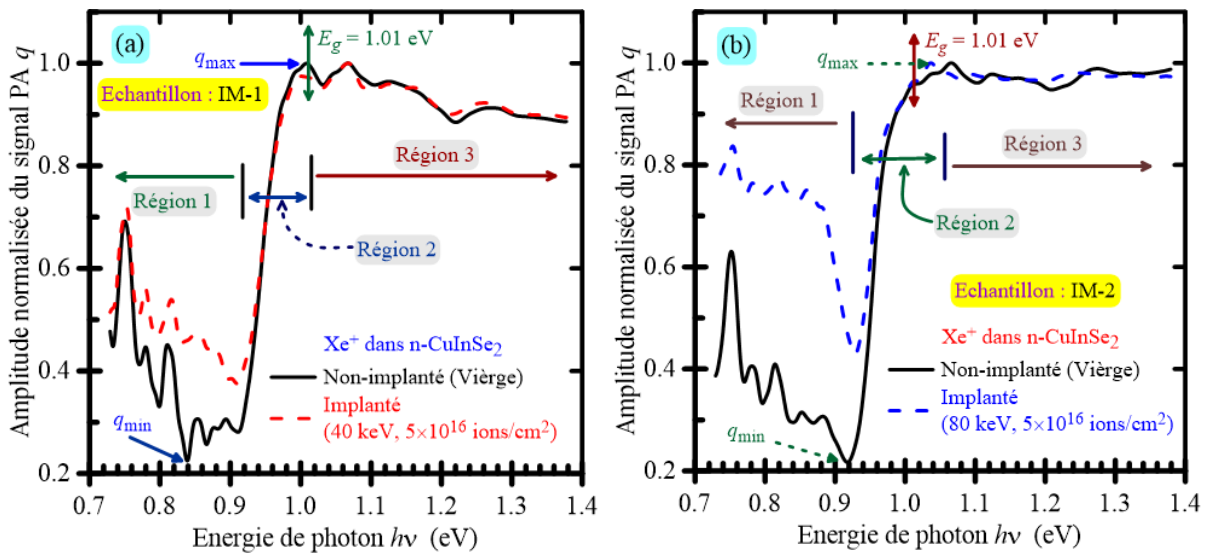


Figure 6 : Distributions spectrales de l'amplitude photoacoustique normalisée mesurée avant et après l'implantation de Xe<sup>+</sup> dans n-CuInSe<sub>2</sub> avec la dose de  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> aux énergies : (a) 40 keV et (b) 80 keV.

Une image plus claire de l'impact de l'introduction d'ions xénon dans les substrats massifs monocristallins de CuInSe<sub>2</sub> est obtenue en extrayant la dépendance spectrale du coefficient d'absorption de seulement la couche implantée à partir de celle de la réponse totale. Cette dernière comprend les réponses issues de la couche implantée et d'une partie du substrat. L'extraction est obtenue en séparant l'absorption de la couche implantée de celle du substrat massif. Cela se fait grâce à l'utilisation d'une relation théorique récemment dérivée pour l'amplitude photoacoustique normalisée qui résulte d'échantillons multicouches, connaissant le



spectre d'absorption de l'échantillon non-implanté et l'épaisseur de la couche implantée [29]. Pour réaliser cette procédure, les épaisseurs des couches implantées sont nécessaires. Leurs estimations ont été obtenues à partir des profils de densité de profondeur des calculs SRIM, présentés dans la figure 4(a et b). La superposition de ces deux courbes est montrée dans la figure 7.

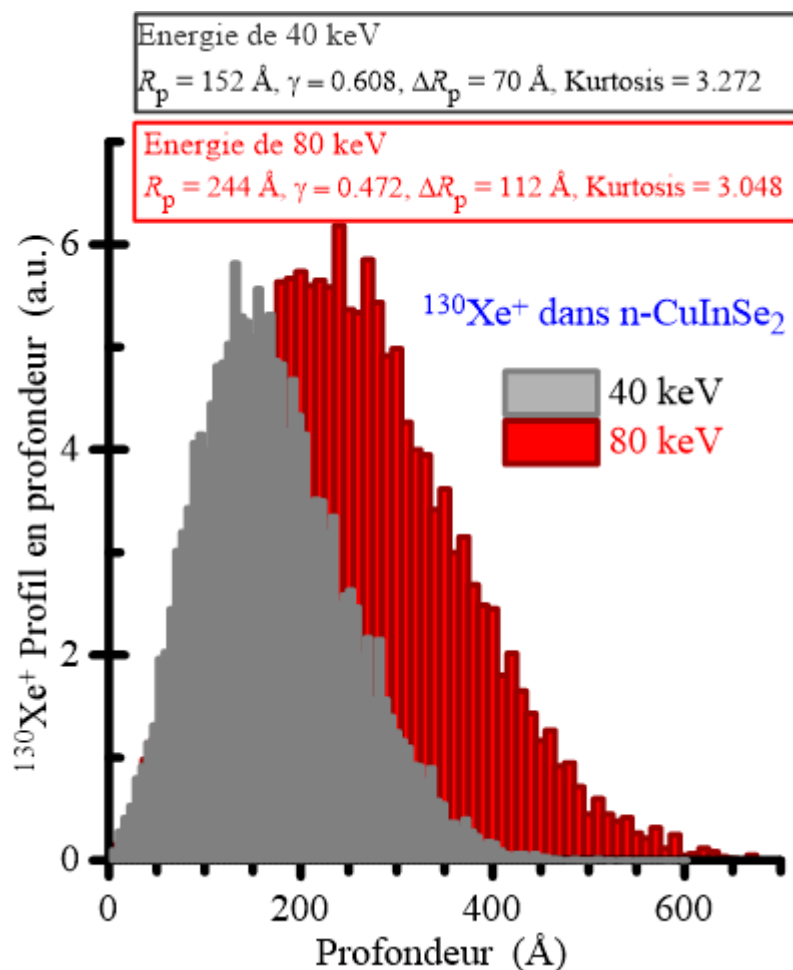


Figure 7 : Profils de la distribution des ions xénon implantés dans CuInSe<sub>2</sub> aux énergies 40 et 80 keV.

Pour les implants au xénon avec l'énergie de 40 keV, la queue de concentration des implants s'étend jusqu'à une profondeur de 400 Å et, par conséquent, une épaisseur  $L_1 = 400 \text{ \AA}$  a été supposée (IM-1). Tandis que, à l'énergie de 80 keV, la queue de concentration s'étend jusqu'à une profondeur de 600 Å et, en tant que telle, une épaisseur  $L_1 = 600 \text{ \AA}$  a été supposée. Les spectres du coefficient d'absorption  $\alpha$  des échantillons avant l'implantation sont dérivés de leurs correspondants spectres photoacoustiques, et dans lesquels les réflexions thermiques et



optiques dues au rayonnement incident aux interfaces des échantillons ont été prises en compte [30].

Pour appliquer le modèle à deux couches [29] à la réponse PA globale mesurée obtenue des échantillons implantés afin d'extraire le coefficient d'absorption de seulement de la couche implantée, nous avons considéré le diagramme de la cellule photoacoustique présenté dans la figure 8.

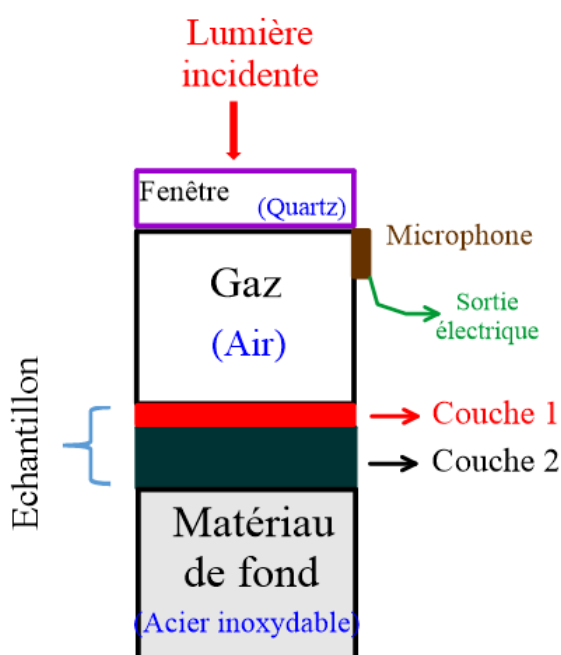


Figure 8 : Diagramme de la cellule PA à deux couches. La couche 1 est la partie implantée de l'échantillon. La couche 2 est la partie non-implantée.

La figure 9(a et b) montre des détails plus clairs des spectres du coefficient d'absorption  $\alpha$  extraits des échantillons dans la région 2, c'est-à-dire à proximité du bord fondamental, avant et après l'introduction d'implants au xénon avec une dose de  $5 \times 10^{16}$  ions/ cm<sup>2</sup> aux énergies de 40 et 80 keV, respectivement. En premier lieu, il a été observé une diminution significative de l'intensité de l'amplitude à proximité du bord fondamental d'absorption du spectre suite à l'introduction du xénon avec l'énergie de 40 keV. Ce n'était pas le cas de l'échantillon implanté avec l'énergie de 80 keV. En deuxième lieu, les motifs caractéristiques du spectre de l'échantillon IM-1 sont restés presque inchangés après le processus d'implantation, à l'exception au voisinage du bord supérieur, contrairement au cas de IM-2. En effet, le changement spectral a affecté plus ou moins la caractéristique 'A', comme l'indique la figure 9(a et b). La





caractéristique est constituée d'épaulements et de changements dans les tendances des courbes, qui sont des caractéristiques des états de défauts peu profonds [31]. Sous ces épaulements, le coefficient d'absorption a une dépendance spectrale exponentielle selon la relation suivante :

$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{hv}{E_0}} \quad (1)$$

où  $E_0$  est l'énergie d'ionisation de l'état de défaut.

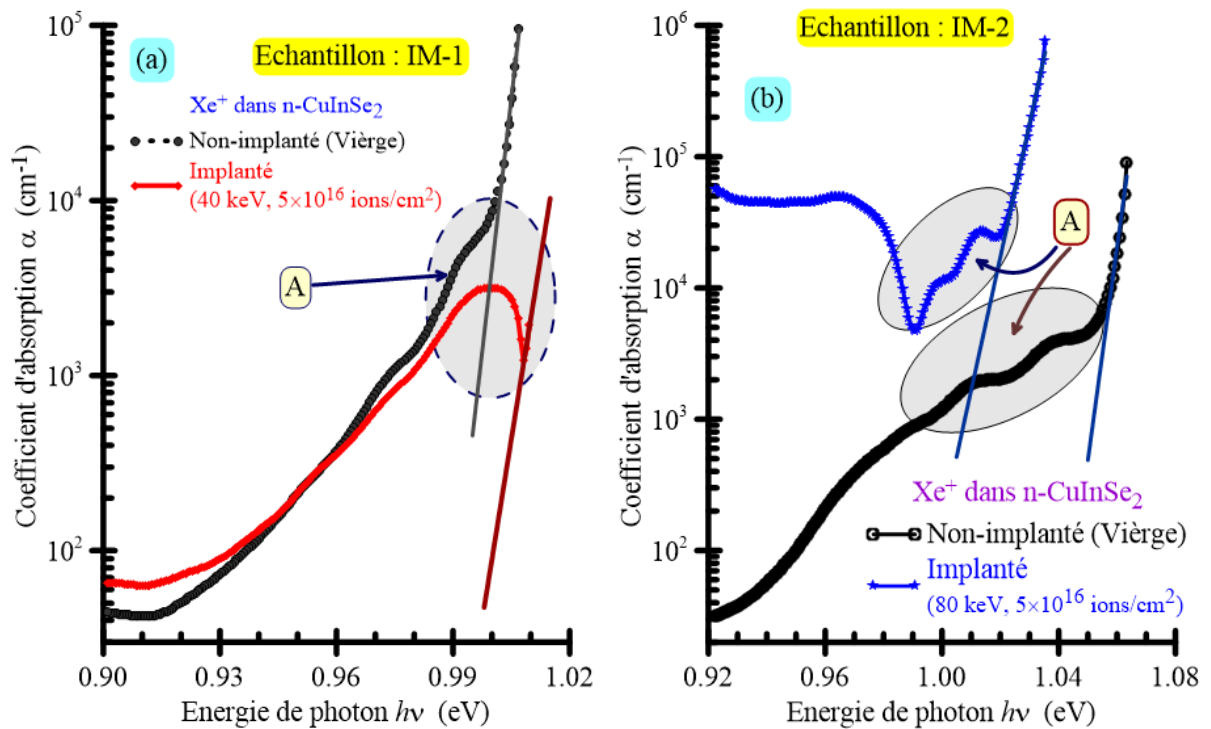


Figure 9 : Tracés comparatifs montrant les distributions spectrales du coefficient d'absorption au voisinage du bord fondamental des échantillons avant et après l'introduction des ions xénon (la dose de  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>) avec les énergies : (a) 40 keV et (b) 80 keV.

Afin de déterminer les énergies d'ionisations des états d'impuretés, on a besoin de la valeur du gap de l'échantillon  $E_g$ . La nature directe de la transition fondamentale du composé CuInSe<sub>2</sub> est confirmée en traçant la distribution spectrale de la courbe  $(\alpha hv)^2$  en fonction de l'énergie des photons ( $hv$ ). Ceci est montré dans la figure 10(a et b) des deux échantillons IM-1 et IM-2.

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



$$\alpha(h\nu) = \frac{A_0}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_g} \quad (2)$$

où  $A_0$  est une constante.

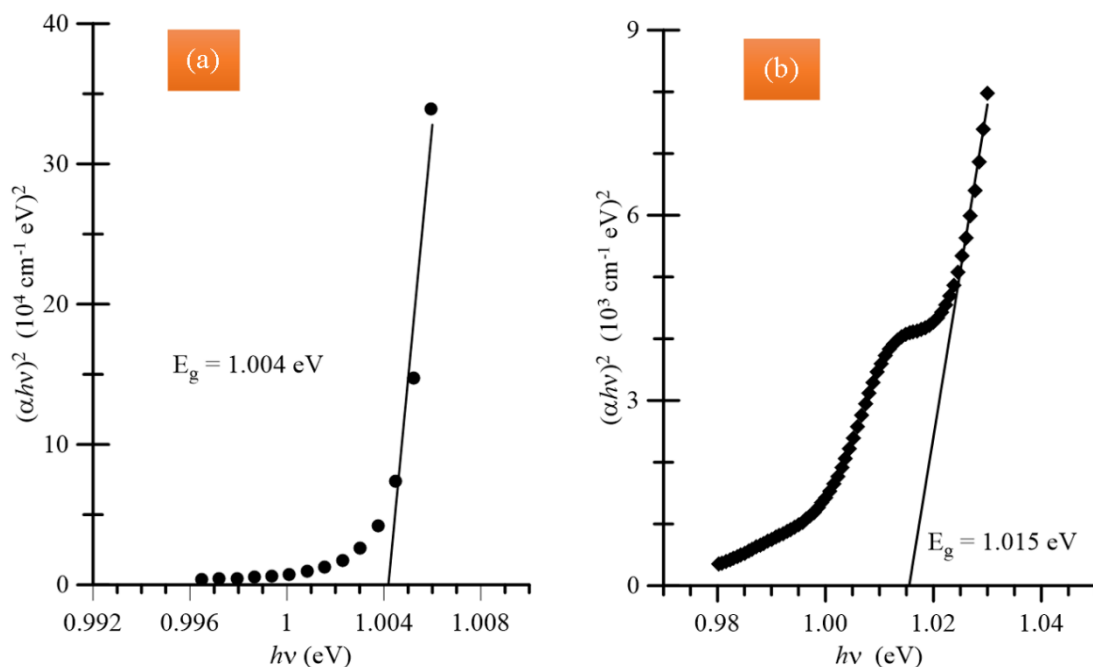


Figure 10 : Détermination de la hauteur de gap,  $E_g$ , des échantillons : (a) IM-1 et (b) IM-2.

En extrapolant la courbe à  $\alpha = 0$ , on trouve la valeur de l'énergie de gap, qui est de 1.004 eV pour IM-1 et de  $E_g = 1.015$  eV pour IM-2. Ces valeurs sont très proches de celle rapportée dans la littérature des monocristaux de CuInSe<sub>2</sub>.

En soustrayant les données de la ligne droite de celles des spectres, dans cette région particulière, plus de détails sont obtenus à partir de la caractéristique 'A' [11] (des pics à différentes positions spectrales ayant différentes intensités). La figure 11(a et b) illustre les résultats aux deux cas d'énergie (40 et 80 keV). Le premier pic observé dans ces spectres est celui centré autour de  $h\nu = 0.996 - 0.998$  eV, une énergie très proche de celle du gap. Cet état de défaut a une énergie d'ionisation d'environ 22 à 25 meV. Il s'agit d'un défaut peu profond présent dans tous les échantillons (avant et après l'implantation). Il convient de noter que l'intensité maximale a diminué après l'introduction du xénon avec l'énergie de 40 keV, mais a augmenté dans le cas de 80 keV. Le niveau de défaut en question serait dû à des sites de sélénium vacants ( $V_{Se}$ ) [27], [32]. Un grand nombre de défauts  $V_{Se}$  est créé selon SRIM suite à l'introduction du xénon dans des substrats de CuInSe<sub>2</sub>, voir le tableau 4 pour le grand nombre





de sites vacants créés par ion. En fait, le nombre de sites vacants pour le cas du sélénium créé est presque deux fois supérieur à celui du Cu ou de l'In. Il convient de noter que, compte tenu du caractère aléatoire du processus d'implantation ionique et du caractère neutre du xénon, il n'existe aucune analogie entre l'énergie d'implantation utilisée et l'intensité maximale au pic détecté.

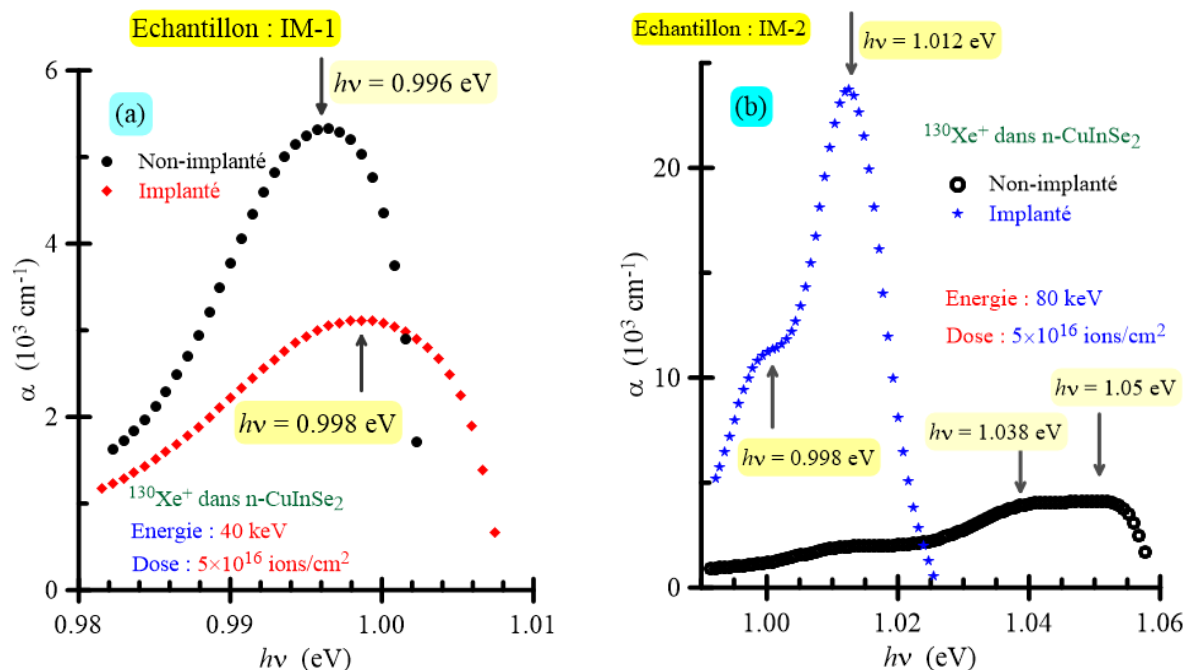


Figure 11 : Distributions spectrales d'absorption extraites du motif 'A' : (a) 40 keV et (b) 80 keV.

Le deuxième pic est observé autour de  $h\nu = 1.012$  eV, illustré dans la figure 11(b) de IM-2. Sa concentration a augmenté suite à l'introduction des ions xénon. Une énergie d'ionisation de 8 meV est trouvée. Dans la littérature, ce niveau de défaut a été détecté dans CuInSe<sub>2</sub> de type *n* et a été attribué aux sites vacants de sélénium ( $V_{Se}$ ) [27],[32]. Les deux autres pics observés à  $h\nu = 1.038$  et  $1.05$  eV, de faibles intensités, sont dus à des transitions interbandes plus élevées [31],[33]. Il convient de noter ici et à partir des limites de la dépendance spectrale du coefficient d'absorption des deux échantillons implantés ( $h\nu \sim 1.02$  eV pour IM-1 and  $h\nu \sim 1.08$  eV pour IM-2), montrée la figure 9, il est conclu qu'aucune couche amorphe n'a été créée suite à l'irradiation des ions xénon dans le composé de CuInSe<sub>2</sub> aux énergies de 40 et 80 keV, puisque la valeur du gap rapportée dans la littérature du CIS amorphe était de 1.38 eV [34].



Enfin, la figure 12(a et b) montre la dépendance spectrale du coefficient d'absorption  $\alpha$  dans la région de transparence des échantillons de CuInSe<sub>2</sub> avant et après implantation avec une dose de  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> aux énergies de 40 et 80 keV.

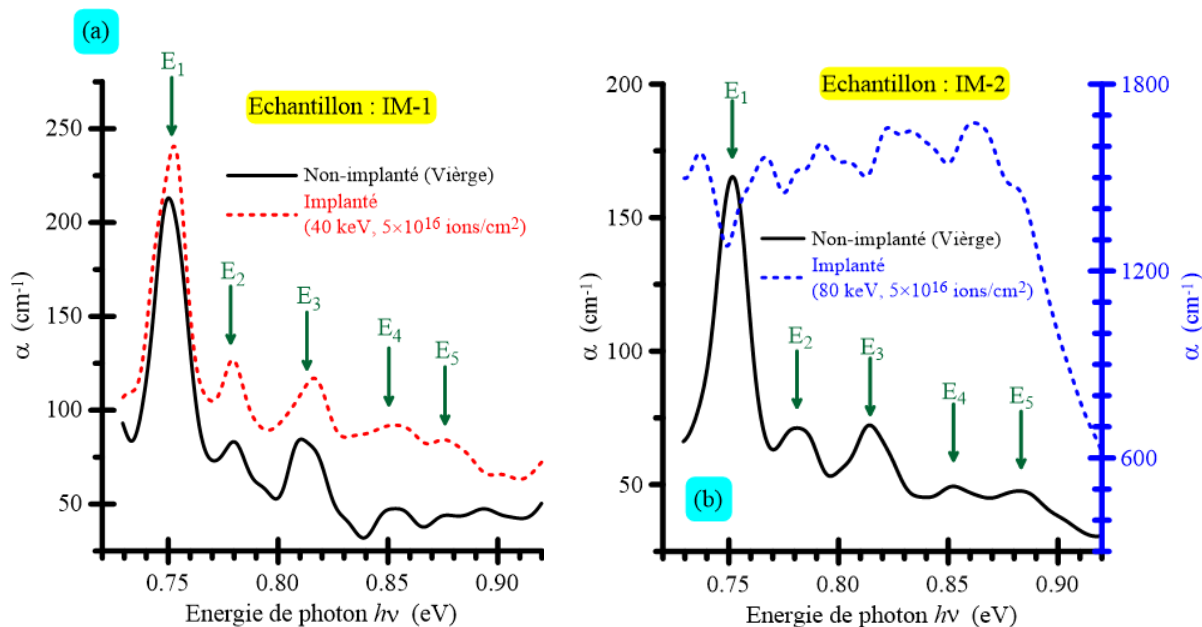


Figure 12 : Courbes comparatives montrant les distributions spectrales des coefficients d'absorption dans la région de transparence optique des échantillons avant et après l'introduction des ions xénon avec la dose de  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> aux énergies : (a) 40 keV et (b) 80 keV.

Les cinq pics habituels ( $E_1$  à  $E_5$ ) dus aux transitions entre états de défaut et les bandes de conduction/valence [23],[28] sont quasiment inchangés suite à l'introduction des implants xénon avec l'énergie de 40 keV, et aucune nouvelle caractéristique (ou pic) n'est détectée. Il y'a seulement une augmentation dans le minimum détectable du coefficient d'absorption. Ce comportement est différent de celui obtenu avec des échantillons CuInSe<sub>2</sub> de conductivité électrique de type p [11],[35]. En ce qui concerne l'échantillon implanté avec l'énergie la plus élevée (80 keV), on observe que le coefficient d'absorption a augmenté de manière significative par rapport à celui de l'échantillon non-implanté. Cette augmentation peut être due à une augmentation de l'intensité de l'un des défauts entraînant les autres sur son chemin. Une telle augmentation a conduit à la quasi-disparition des principaux pics habituellement détectés dans la région de transparence de CuInSe<sub>2</sub>.



### 5.3 Conclusion

En conclusion, trois techniques expérimentales différentes (la sonde à quatre points, le microscope électronique à balayage et la spectroscopie de photoacoustique) ont été exploitées afin de comparer et analyser les effets induits dans les propriétés électriques, morphologiques et optiques du composé monocristallin de CuInSe<sub>2</sub> ayant une conductivité électrique de type *n* suite à son irradiation aux ions xénon avec une dose de  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> aux énergies de 40 et 80 keV. Les résultats obtenus ont été analysés en tenant compte de ceux obtenus par simulation à l'aide du logiciel SRIM et à la lumière des travaux rapportés dans la littérature scientifique.



## Références

- [1] M.A. Green, E.D. Dunlop, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, G. Siefer, X. Hao, Solar cell efficiency tables (Version 63), Prog. Photovolt. Res. Appl. 32 (2024) 3-13. <https://doi.org/10.1002/pip.3750>.
- [2] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. Accessed le 9<sup>th</sup> June '2024).
- [3] M. Nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato, H. Sugimoto, Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%, IEEE J. Photovolt. 9 (2019) 1863-186. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2019.2937218>.
- [4] J.R. Woodyard, G.A. Landis, Radiation resistance of thin-film solar cells for space photovoltaic power, Sol. Cells 31 (1991) 297 - 329. [https://doi.org/10.1016/0379-6787\(91\)90103-V](https://doi.org/10.1016/0379-6787(91)90103-V).
- [5] M.V. Yakushev, V.A. Volkov, N.N. Mursakulov and C.E. Sabzaliyeva, R.W. Martin, RBS-channeling study of radiation damage in Ar<sup>+</sup> implanted CuInSe<sub>2</sub> crystals, J. Vac. Sci. Technol. A 34 (2016) 051203. <https://doi.org/10.1116/1.4961882>.
- [6] M. Yuan, X. Zhang, A.M.A. Saeedi, W. Cheng, C. Guo, B. Liao, X. Zhang, M. Ying, G.A. Gehring, Study of the radiation damage caused by ion implantation in ZnO and its relation to magnetism, Nuc. Instrum. Meth. Phys. Res. B 455 (2019) 7-12. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.06.013>.
- [7] R.D. Tomlinson, Fabrication of CuInSe<sub>2</sub> single crystals using melt-growth techniques, Sol. Cells 16 (1986) 17-26. [https://doi.org/10.1016/0379-6787\(86\)90072-4](https://doi.org/10.1016/0379-6787(86)90072-4).
- [8] M. Djabar, F.Z. Satour, A. Zegadi, M.V. Yakushev, Near-infrared optical analysis of CuInSe<sub>2(1±x)</sub> crystals using transmission, photoacoustic and transmission-photoacoustic spectroscopies, Infrared Phys. Technol. 100 (2019) 37-43. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2019.05.007>.
- [9] M.V. Yakushev, G. Constantinidis, M. Imanieh, R.D. Tomlinson, The observation of near-surface deviations from stoichiometry in CuInSe<sub>2</sub> crystals following chemical etching, Solid State Commun. 65 (1988) 1079-1083. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(88\)90897-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(88)90897-6).



- [10] <https://www.knowles.com/>
- [11] F.Z. Satour and A. Zegadi, Optical properties of xenon implanted CuInSe<sub>2</sub> by photoacoustic spectroscopy, *J. Lumin.* 132 (2012) 1688 - 1694. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.02.009>.
- [12] A. Rosencwaig, Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy, Wiley, New York, 1980.
- [13] A. Groenink, P.H. Janse, A generalized approach to the defect chemistry of ternary compounds, *Z. Phys. Chem.* 110 (1978) 17-28. <https://doi.org/10.1524/zpch.1978.110.1.017>.
- [14] R.D. Tomlinson, M.V. Yakushev and H. Neumann, Electrical Properties of CuInSe<sub>2</sub> single crystals implanted with xenon, *Cryst. Res. Technol.* 28 (1993) 267 - 272. <https://doi.org/10.1002/crat.2170280221>.
- [15] A. Zegadi, A. Belatter, C.A. Faunce, E. Ahmed, S. Anwar, M.V. Yakushev, M. Imanieh, M.A. Slifkin, A.E. Hill and R.D. Tomlinson, An electron microscope study of near-surface damage caused by Xe and Ne ion implantation in CuInSe<sub>2</sub> single crystals, *Nuc. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 94 (1994) 429 - 432. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(94\)95419-4](https://doi.org/10.1016/0168-583X(94)95419-4).
- [16] T. Itoh, Ion beam assisted film growth, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [17] S.E. Donnelly, J. H. Evans (Eds.), Fundamental aspects of inert gases in solids, Springer, New York, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-3680-6>.
- [18] D.R.G. Mitchell, S.E. Donnelly, S.R. Glanvill, P.R. Miller, C.J. Rossouw, A TEM and EDX study of cavities formed in tin by xenon ion implantation, *Nuc. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 52 (1990) 160-169. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(90\)90584-H](https://doi.org/10.1016/0168-583X(90)90584-H).
- [19] S. Mader, Ion implantation damage in silicon, in J.F. Zeigler (Ed.), Ion implantation science and technology, Academic Press, London, 1984.
- [20] T. Matsukawa, S. Suzuki, T. Fukai, T. Tanaka, I. Ohdomari, STM observation of 'craters' on graphite surface induced by single ion implantation, *Appl. Surf. Sci.* 107 (1996) 227-232. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(96\)00478-3](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)00478-3).



- [21] V.N. Popok, S.V. Prasalovich, E.E.B. Campbell, Complex crater formation on silicon surfaces by low-energy Ar<sup>n+</sup> cluster ion implantation, *Surf. Sci.* 566–568 (2004) 1179–1184. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.06.082>.
- [22] J.F. Ziegler and J.P. Biersack, SRIM-2013, <https://srim.org>.
- [23] A. Zegadi, Photoacoustic study of CuInSe<sub>2</sub> single crystals, PhD thesis, Salford University (UK), (1994).
- [24] F.Z. Satour and A. Zegadi, An optical absorption properties investigation of CuInSe<sub>2</sub> by a simultaneous photoacoustic-photoconductivity measuring technique, *Infrared Phys. Technol.* 105 (2020) 103194. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2020.103194>.
- [25] C. Spindler, F. Babbe, M.H. Wolter, F. Ehré, K. Santhosh, P. Hilgert, F. Werner and S. Siebentritt, Electronic defects in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>: towards a comprehensive model, *Phys. Rev. Mater.* 3 (2019) 090302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.090302>.
- [26] S. Siebentritt, What limits the efficiency of chalcopyrite solar cells?, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) 1471–1476. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.12.014>.
- [27] S.B. Zhang, S. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida, Defect physics of the CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 9642. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.9642>.
- [28] A. Zegadi, M.A. Slifkin, M. Djamin, R.D. Tomlinson and H. Neumann, Photoacoustic spectroscopy of defect states in CuInSe<sub>2</sub> single crystals, *Sol. Stat. Commun.* 83 (1992) 587–591. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(92\)90657-U](https://doi.org/10.1016/0038-1098(92)90657-U).
- [29] A. Kesmia, F.Z. Satour and A. Zegadi, Spectral absorption coefficient extraction of an unknown layer from photoacoustic measurements of multilayered semiconductors, *Infrared Phys. Technol.* 108 (2020) 103348. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2020.103348>.
- [30] H. Neumann, On measuring impurity absorption spectra of semiconductors by photoacoustic spectroscopy, *Cryst. Res. Technol.* 28 (1993) 73 - 82. <https://doi.org/10.1002/crat.2170280112>.
- [31] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York, 1971.

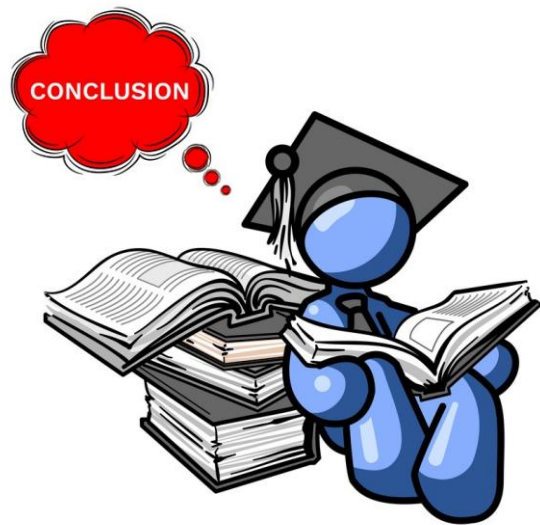


- [32] C. Rincon and C. Bellabarba, Optical properties of copper indium diselenide near the fundamental absorption edge, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 7160-7163. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.7160>.
- [33] F.Z. Satour and A. Zegadi, Detailed absorption analysis from photoacoustic measurements of post-annealed CuInSe<sub>2</sub> in various environments, *Infrared Phys. Technol.* 96 (2019) 238 - 243. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2018.11.035>.
- [34] H. Neumann, B. Perlt, N.A.K. Abdul-Hussein, R.D. Tomlinson and A.E. Hill, Optical properties of amorphous CuInSe<sub>2</sub>, *Solid State Commun.* 42 (1982) 855 – 856. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(82\)90224-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(82)90224-1).
- [35] F.Z. Satour and A. Zegadi, Xe irradiation-induced defects in CuInSe<sub>2</sub> by phase resolved photoacoustic spectroscopy, *Mater. Sci. Eng. B* 177 (2012) 436 – 440. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.01.018>.





## Conclusion Générale







Le travail réalisé dans cette thèse avait comme objectifs l'étude et l'analyse de l'impact d'irradiation des ions xénon de concentration de  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> aux énergies de 40 et 80 keV dans le composé semiconducteur ternaire CuInSe<sub>2</sub>. Ce matériau possède une structure chalcopyrite et il est l'un des candidats des plus prometteurs quant à son utilisation dans la fabrication des cellules solaires terrestre et spatiale.

Des échantillons monocristallins de CuInSe<sub>2</sub>, sélectionnés pour ce travail, étaient découpés à partir de lingots synthétisés, avec une composition stœchiométrique au départ, à l'Université de Salford (Grande Bretagne) en utilisant la technique de croissance de Bridgman à translation verticale. Ils avaient des épaisseurs autour de 2 mm et étaient de conductivité électrique de type n. Ils ont été polis des deux côtés et ont subis un décapage chimique.

Afin d'isoler les défauts structurel et chimique dus à l'irradiations des ions de xénon, on a procédé à l'étude et la caractérisation des propriétés optoélectroniques des échantillons à l'état vierge (non-implanté). Trois techniques ont été exploitées pour réaliser ce travail de thèse : la sonde à quatre-points, le microscope électronique à balayage et la spectroscopie de photoacoustique. Cette dernière technique offre une grande sensibilité dans la région de faibles absorptions dans l'étude des matériaux et dispositifs semiconducteurs contrairement aux autres techniques spectroscopiques conventionnelles.

Le spectre du coefficient d'absorption des échantillons vierges (non-implantés) a été déterminé sur la base des mesures de la spectroscopie de photoacoustique. Son analyse a permis de déterminer d'une part plusieurs niveaux de défauts chimiques (de surface et profond). D'autre part, la hauteur de la bande interdite a été déduite. L'énergie de gap a été déterminée à partir de ce spectre et elle est en concordance avec celle rapportée dans la littérature.

Ces échantillons ont été ensuite implantés avec des ions de xénon à une dose de  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> avec des énergies d'implantation de 40 et 80 keV en utilisant l'implanteur de Salford (Grande Bretagne). Leurs spectres photoacoustiques ont été mesurés. Dans ces spectres, on





retrouve la contribution à la réponse photoacoustique du substrat (une partie de l'échantillon non atteinte par les ions xénon) et celle de la couche implantée.

En utilisant un modèle théorique que l'on a développé au niveau de notre laboratoire, le spectre photoacoustique propre à la couche implantée a été extrait. L'étude et la caractérisation du spectre du coefficient d'absorption de la couche implantée avec  $Xe^+$ , nous a permis d'identifier plusieurs types de défauts, dont certains sont surfaciques et d'autres profonds. Les énergies d'activation de chaque défaut ont été déterminées. De nouveaux états de défauts dans les deux échantillons étudiés ont été détectés. Ces niveaux de défauts modifient de manière significative les propriétés optoélectroniques de la couche implantée du matériau CIS. La mesure la conductivité électrique de la couche implantée n'a révélé aucun changement de type conductivité électrique.

Les résultats obtenus ont été analysés en tenant compte de ceux obtenus par simulation à l'aide du logiciel SRIM-2013.

En conclusion à ce travail, on retient les points suivants :

- L'implantation n'a pas affecté le type de conductivité électrique des échantillons ;
- La résistivité de surface des échantillons après le processus d'implantation a diminué en général, et de plusieurs ordres de grandeur dans le cas de l'échantillon implanté avec l'énergie de 80 keV ;
- Le MEB a révélé de lourds endommagements aux surfaces implantées (cloquage, corrosion, pulvérisation et cratères) ;
- L'exploitation du potentiel unique de la spectroscopie de photoacoustique dans l'étude des matériaux à deux couches, permettant ainsi l'extraction uniquement du spectre d'absorption de la couche implantée de celui du substrat ;
- Il n'y a pas eu de création de couches amorphes, confirmant la haute tolérance de  $CuInSe_2$  à l'amorphisation ;
- L'implantation a introduit des changements spectraux dans les régions du bord d'absorption fondamental et dans la région de transparence optique de CIS ;





## Conclusion Générale

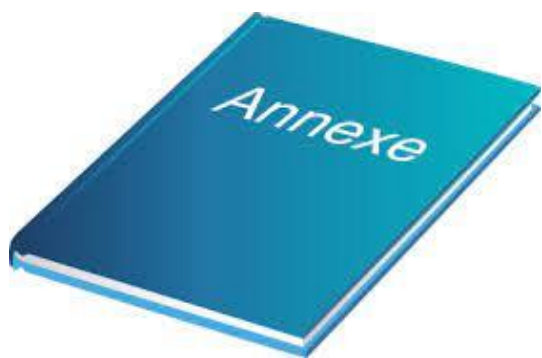
---



- Il n'y a pas eu de changement significatif dans la valeur du gap ; nous n'avons remarqué que quelques petits décalages dus à des défauts chimiques ayant subi une modification ;
- Le coefficient d'absorption au voisinage du bord fondamental est resté élevé ;
- A la lumière des travaux de recherche rapportés dans la littérature, le niveau de défaut dû aux sites vacants de sélénium ( $V_{Se}$ ) était le plus affecté.

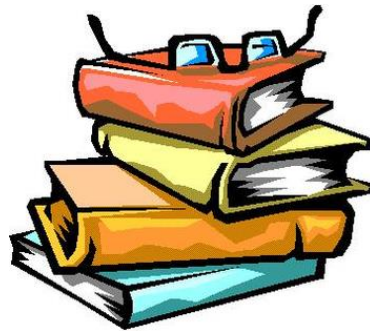
En perspective à ce travail, on propose le recuit (rapide, détente, etc...) de ces échantillons. Ce traitement conduira à l'activation et à la diffusion des ions implantés. Le choix de la durée, la température du recuit, et la manière de refroidissement représentent des paramètres dont l'impact est très important et influant sur les défauts intrinsèques et extrinsèques du  $CuInSe_2$ .





# ANNEXES

## **Annexe I**



Propriétés thermiques de  
quelques matériaux

## Annexe 1 : Propriétés thermiques de quelques matériaux



Matériau	$\kappa$ (W/m.K)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$C_p$ (J/kg.K)	$\beta$ (m <sup>2</sup> /s)	$\mu_s$ (m)
Verre Royal	1.05	2600	670	$6.07 \times 10^{-7}$	$4.15 \times 10^{-5}$
CuInSe <sub>2</sub>	8.6	5770	294	$5.07 \times 10^{-6}$	$1.2 \times 10^{-4}$
Si	156	2329	713	$9.39 \times 10^{-5}$	$4.97 \times 10^{-4}$
SiO <sub>2</sub>	1.4	2270	840	$7.34 \times 10^{-7}$	$4.56 \times 10^{-5}$
CdS	27.2	4820	368.8	$1.53 \times 10^{-5}$	$2.08 \times 10^{-4}$
ZnO	50	5600	472	$1.89 \times 10^{-5}$	$2.31 \times 10^{-4}$
ITO	5	7140	362.36	$1.9 \times 10^{-6}$	$7.41 \times 10^{-5}$
Mo	138	10220	250000	$5.4 \times 10^{-8}$	$1.24 \times 10^{-5}$
Air	0.0258	1.19	1000	$2.17 \times 10^{-5}$	$2.48 \times 10^{-4}$
Quartz	0.92	2660	787	$4.4 \times 10^{-7}$	$3.54 \times 10^{-5}$
Acier inoxydable	13.8	7500	503	$3.66 \times 10^{-6}$	$1.02 \times 10^{-4}$

$\kappa$  : La conductivité thermique

$\rho$  : La densité

$C_p$  : Chaleur spécifique

$\beta$  : Diffusivité thermique

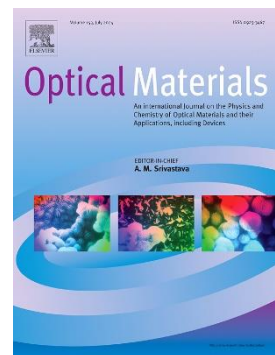
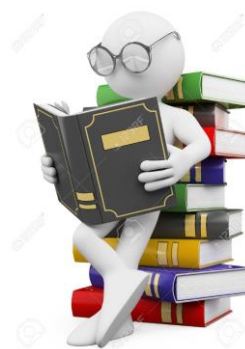
$\mu_s$  : La longueur de diffusion thermique (ici elle est estimée à  $f = 112$  Hz)





Annexes

## Annexe 2



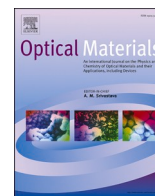
Article

Cite as:

Amar Gamoura, Fatima Zohra Satour, Ameer Zegadi, Ahmed Zouaoui, Nacerdine Bourouba,

A comparative study on the effects induced following xenon ion implantation at high energies on the electrical, morphological and optical properties of CuInSe<sub>2</sub> monocrystalline, *Optical Materials*, Volume 149, 2024, 115061, ISSN 0925-3467, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115061>.

(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346724002441>)



## Research Article

# A comparative study on the effects induced following xenon ion implantation at high energies on the electrical, morphological and optical properties of CuInSe<sub>2</sub> monocrystalline

Amar Gamoura<sup>a</sup>, Fatima Zohra Satour<sup>a,\*</sup>, Ameer Zegadi<sup>a</sup>, Ahmed Zouaoui<sup>a</sup>, Nacerdine Bourouba<sup>b</sup>

<sup>a</sup> LCCNS, Département D'Electronique, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas - Sétif 1, 19000, Sétif, Algeria

<sup>b</sup> LIS, Département D'Electronique, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas - Sétif 1, 19000, Sétif, Algeria

## ARTICLE INFO

## Keywords:

CuInSe<sub>2</sub>  
Ion implantation  
Xenon  
Photoacoustic spectroscopy  
Optical properties  
Surface properties  
Chemical defects

## ABSTRACT

In this paper are reported the results of a comparative study on the effects of implanted xenon ions at high energies (40 and 80 keV) with the dose of  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> on the electrical, morphological and near-infrared optical properties of CuInSe<sub>2</sub> single crystals. This compound is used as the absorbing layer and is known for its resistance to radiation damages. The characterizing techniques that have been used were the four-points probe, a scanning electron microscope (SEM) and a high-resolution photoacoustic spectrometer (PAS) of the gas-microphone type. The latter was used to measure the acoustic spectral response close to the fundamental edge of CuInSe<sub>2</sub>, of which the absorption coefficient spectral dependence of the implanted layer has been extracted from that of the bulk substrate using a newly developed software that takes into account the optical and thermal reflections within and at the samples' interfaces. The experimental results have been correlated to those obtained by simulation using the SRIM software. Irradiation with xenon inflicted significant damage on the surface of CuInSe<sub>2</sub> crystals leading even to the formation of a complex crater structure. Nevertheless, it is found that the implanted samples' absorption coefficients have close to the absorption edge remained as high as those of the unimplanted ones. The whole process did not lead to amorphization. Chemical defects' states resulting from vacancies of selenium were the mostly affected.

## 1. Introduction

Thin-film solar cells based on the chalcopyrite compounds of CuInSe<sub>2</sub> (CIS) and its alloys Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) have exceeded a conversion efficiency of 23% [1,2]. CuInSe<sub>2</sub> is reported to be highly resistant to radiation damage and as such could provide photovoltaic technology for long-term projects in space [3–5]. It has a complex intrinsic defect structure that is far from being understood [6–8]. Nonetheless, several extrinsic impurities have been shown to be beneficial to the operation of solar cells based on CIS and CIGS [9]. Understanding the formation of defects in these compounds is a major challenge for progress in developing efficient and reproducible devices.

The progress made in ion implantation technology have made this technique the best method for doping and modifying materials [10,11]. Its technology has advanced significantly in the case of silicon-based devices [10], but it remains at an early stage in other semiconductors

such as CdTe [11] and CuInSe<sub>2</sub>. In fact, different impurities were implanted in CuInSe<sub>2</sub> and were studied with respect to changes in electrical and photoelectric properties [12–20], structure damage [4, 21], and morphology [22].

Noble gases are used extensively in the fabrication of electronic integrated circuits, in applied science and in technology [23,24]. A heavy ion such as the one of xenon if irradiated into CuInSe<sub>2</sub> is of particular significance. This inert gas is not electrically active and should allow an insight into the induced damage to be made without the complication of extrinsic doping. Previous studies on CuInSe<sub>2</sub> have shown that it has a high tolerance to amorphization even at high doses.

The considerable progress that affects photoacoustic spectroscopy (PAS) and its derivatives in recent years is largely due to its advantages in the study of the optical absorption spectrum as well as its possibility of analyzing the depth profile of samples [25–28]. PAS is contactless and nondestructive.

\* Corresponding author.

E-mail address: [fatima\\_satour@yahoo.fr](mailto:fatima_satour@yahoo.fr) (F.Z. Satour).

**Table 1**  
Samples' measured thicknesses and elemental compositions.

Sample	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Elemental composition			$\Delta x =$	$\Delta y =$
		Cu  (at. %)	In  (at. %)	Se  (at. %)	$\frac{ Cu }{ In }$ 1	$\frac{2 Se }{ Cu  + 3 In }$ 1
IM-1	1650	23.47	26.26	50.27	-0.106	-0.017
IM-2	1550	25.52	24.87	49.61	+0.026	-0.009

In this work we investigate the electrical, morphological and optical properties of  $\text{CuInSe}_2$  single crystals following the irradiation with high energy accelerated xenon ions. We report on the surface damage and its impact on the absorption coefficient close to the compound band edge. We present an analysis on the changes induced on the intrinsic defect structure observed in the compound near-infrared region following xenon ions' introduction. These results are correlated to those obtained from the software SRIM, version 2013 [29]. The latter was run with the option "Detailed calculation with full damage cascades".

## 2. Materials and methods

The samples used in this work were cut from ingots grown by the vertical Bridgman technique from the melt starting from a stoichiometric composition [30]. These were of high quality, crack-free, of nearly 2 mm thickness and electrically n-type conducting. Herein, the thermal probe method has been used to determine the electrical conduction type of the samples. These were, then analyzed for their crystallographic structure and phases using a Bruker X-ray diffractometer. The X-rays were produced from a  $\text{CuK}\alpha$  source at the wavelength  $\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$ . The scanning was performed in the range  $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ . The chalcopyrite structure main peaks were present in all samples' patterns. These revealed that the most intense peak has the orientation of (112) [31]. Next, the samples were first mechanically polished on both sides up to a grade of 0.05  $\mu\text{m}$ . Then, their final thicknesses were measured. Thereafter, they were chemically etched in methanol containing 0.5% bromine and washed in an ultrasonic bath filled with deionized water.

The surface images and the elemental composition of the samples were obtained using a field-emission scanning electron microscope (SEM) coupled to an energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS) - JEOL JSM-7001 F. All images and EDS analyses were obtained with an accelerating voltage of 20 kV (with the tilt at  $0^\circ$ ) and a working distance ranging from 8 to 10 mm. The surface resistance was measured using the four-points probe technique (from SIGNATONE equipped with a Keithley 2450 source meter).

Details on the home-made photoacoustic spectrometer have been given elsewhere [19,20,27,28]. A xenon short-arc lamp (300 W) is used as the exciting radiation source. The measuring cell, which is the heart of the spectrophotometer, is made of stainless steel and is rectangular in shape. A highly sensitive microphone from Knowles is used to detect the acoustic signal generated following the samples' light absorption. All photoacoustic spectra were measured in amplitude at room temperature at the modulating frequency of  $f = 112 \text{ Hz}$ . Such a frequency yields a thermal diffusion length of  $L_{th} = (2\mu_s/2\pi f)^{1/2} = 120 \mu\text{m}$ , in which  $\mu_s$  is the thermal diffusivity of  $\text{CuInSe}_2$  [19]. It is within this length that the heat source, which gives rise to the detected acoustic signal, will be generated once the sample absorb the incident radiation [25]. It is worth noting that  $L_{th}$  is much smaller than the samples' thicknesses to avoid light reflections from the backing material to the sample.

The ion separator of the type of Freeman source at Salford University (UK) was used to implant at a current density of up to  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . The target chamber was kept at the pressure of  $10^{-6}$  mbar. The irradiations were carried out at room temperature with the sample set normal to the beam. In fact, this direction is found not coinciding with crystallographic axes of the crystal to avoid the channeling effect. We used a dose of  $5 \times 10^{16}$  ions/ $\text{cm}^2$  of xenon implants which has been introduced

**Table 2**  
Measured surface resistivity before and after  $^{130}\text{Xe}^+$  implantation with a dose of  $5 \times 10^{16}$  ions/ $\text{cm}^2$ .

Sample	Energy (keV)	Surface resistivity ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	
		Unimplanted	Implanted
IM-1	40	$0.2 \times 10^{-3}$	$0.3 \times 10^{-3}$
IM-2	80	4.3	0.54

$\text{CuInSe}_2$  specimens at the energies of 40 and 80 keV.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Thickness and composition measurements

The thickness and elemental composition as determined by EDS of the samples are presented in Table 1. Also included in this table are the deviations from molecularity ( $\Delta x$ ) and valence stoichiometry ( $\Delta y$ ) calculated from the elemental concentrations, which are useful in investigating the intrinsic chemical defect formation in this particular compound [32].

### 3.2. Surface resistivity measurements

The results obtained from the four-points probe technique on samples' surface resistivity measurements before and after Xe introduction are presented in Table 2. The samples remained n-type conducting after the irradiation process, unlike elsewhere [13]. Despite the neutral electrical activity nature of xenon, the surface resistivity of the samples decreased in values, particularly for the highest energy implanted sample (IM-2), where the decrease was by an order of 8. Such behavior of the resistivity change in n-type  $\text{CuInSe}_2$  has already been encountered [13] and was attributed to the damage created by the implantation with respect to the concentrations of the defect structure equilibrium.

### 3.3. Surface morphology

Fig. 1(a) shows a SEM micrograph obtained from a polished and chemically etched near surface of the sample prior to its implantation. Despite the fact that the sample used in this work had a shiny appearance surface prior to its implantation, some roughness is still apparent in the picture with the remains of striations due to the polishing processes. Fig. 1(b) shows a SEM micrograph taken from the central area of the sample (IM-1) after implantation with the energy of 40 keV, in which heavy blistering [22–24,33] and erosion of the surface have occurred, while Fig. 1(c) and (d) show SEM micrographs taken from the sample IM-2 after implantation with the energy of 80 keV, in which preferential sputtering of the surface has occurred [24,34], leading to the formation of a complex structure of craters [35,36]. The.

### 3.4. SRIM simulation

The software SRIM-2013 [29] has been used to investigate the damage inflicted by implanted xenon ions into  $\text{CuInSe}_2$  assuming a single layer configuration having a density of  $\rho = 6.43 \text{ g}/\text{cm}^3$  at both energies of 40 and 80 keV at ambient temperature. The simulation was carried out under the code "Detailed Calculation with full Damage Cascades" for 10,000 ions along a layer thickness of 700  $\text{\AA}$  for the case of 40 keV and 950  $\text{\AA}$  for that of 80 keV. The samples' elemental compositions presented in Table 1 were assumed. The simulated ion range distributions under both energies (40 and 80 keV) are shown in Fig. 2. Herein,  $R_p$  defines the mean projected range representing the depth where the implanted ions stop with maximum concentration.  $\gamma$  is the skewness, which provides information on the shape and symmetry of the distribution. The kurtosis tells us about the distribution shape in the region of the maximum. It indicates whether the distribution is flat or



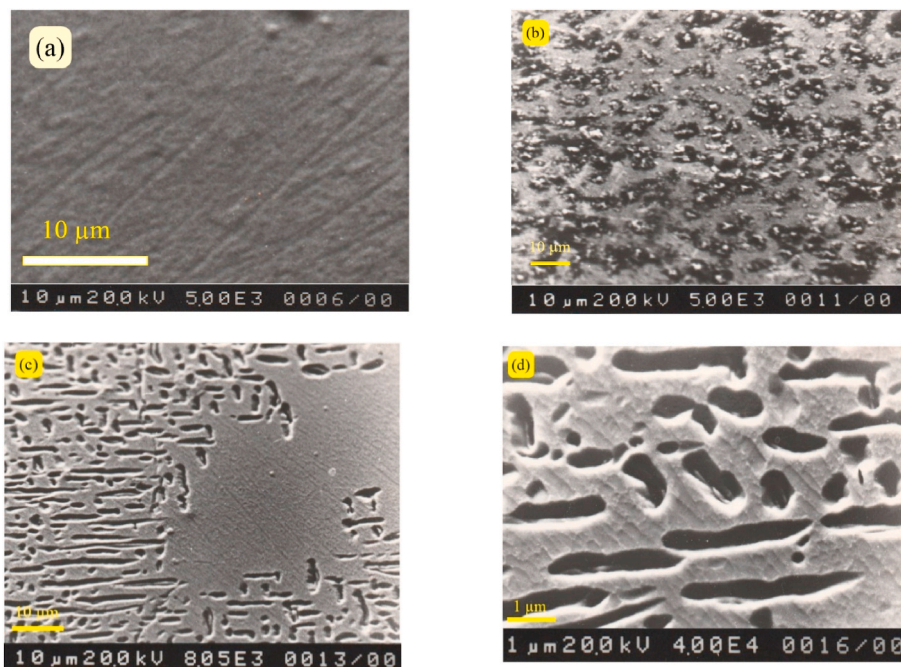


Fig. 1. SEM micrographs of CuInSe<sub>2</sub> specimens' surfaces: (a) prior to implantation; (b) implanted with the energy of 40 keV; (c) 80 keV; (d) Magnified area (80 keV).

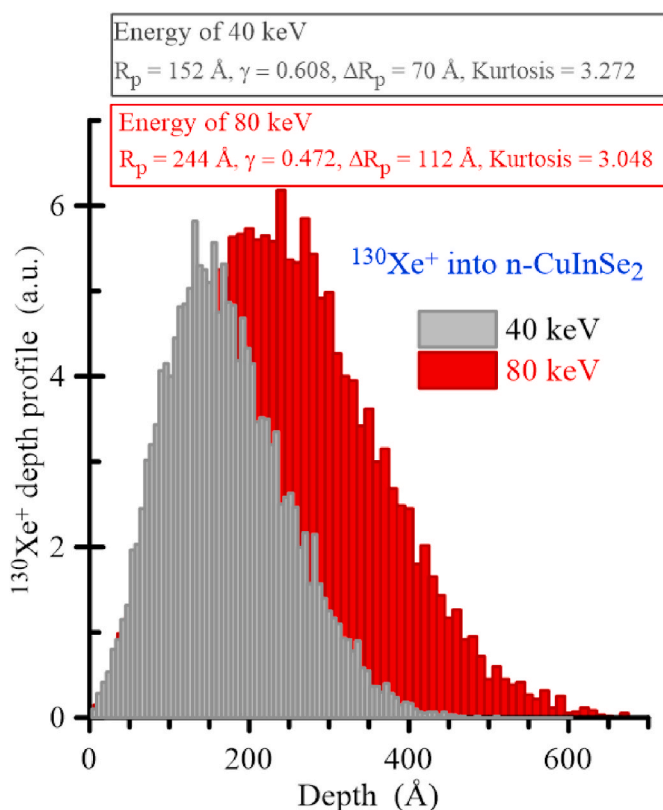


Fig. 2. Distribution of implanted xenon ions in CuInSe<sub>2</sub> with the energies 40 and 80 keV from SRIM.

pointed.  $\Delta R_p$  is the straggle, which is the standard deviation.

The implanted ion distribution profiles have two distinct regions. The first being close to surface where the density of the implanted ions increases very rapidly with xenon ions penetration depth. With the energy dose of 40 keV, the penetration depth goes up to 140 Å yielding a

maximum peak density of  $3 \times 10^{22}$  ions.  $\text{cm}^{-3}$  for an implanted dose of  $5 \times 10^{16}$  ions.  $\text{cm}^{-2}$ . While for the energy dose of 80 keV, the maximum peak density ( $1.85 \times 10^{22}$  ions.  $\text{cm}^{-3}$  for an implanted dose of  $5 \times 10^{16}$  ions.  $\text{cm}^{-2}$ ) is observed at the depth of around 210 Å. The second region shows a slower decrease in xenon ions' density going from the depth of the maximum peak density to 500 and 750 Å for 40 and 80 keV, respectively. At these ion concentration peaks, we deduce the mean projected range  $R_p$ , the longitudinal range and the lateral range. These parameters are presented in Table 3. These show that the ions, under incidence normal to the surface of the substrate, are distributed much more in the longitudinal direction than in the lateral direction.

Table 3 presents also the quantitative estimation concerning the total number of vacant and substituted sites in CuInSe<sub>2</sub>. The number of vacant sites created per introduced ion is very substantial and is seen to increase with the implantation energy. On the other hand, the number of replacements per ion is very low.

### 3.5. Photoacoustic measurements and spectral analysis

The photoacoustic responses measured of the samples were normalized with respect to that of a fine powder of carbon black. The geometric configuration of the photoacoustic cell has an impact on the modulation frequency used during PAS measurements. The frequency of 112 Hz, which is not that of resonance of the cell, has been used because of the stability of the recorded response signal [37].

Fig. 3 (a and b) show the manner in which the introduction of <sup>130</sup>Xe<sup>+</sup> has impacted the spectral distribution of the photoacoustic response of CuInSe<sub>2</sub> single crystals by comparing photoacoustic spectra measured before and after the implantation process with a dose of  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> at two different energies 40 and 80 keV. The limit of the reported gap energy of CuInSe<sub>2</sub> single crystals,  $E_g = 1.01 \pm 0.01$  eV [6–8], is indicated in the figures.

All spectra exhibit three distinct regions, where the first region covers the transparent spectral part of the compound which extends from 0.7 to 0.92 eV; the second is situated around the compound fundamental edge, i.e., from 0.92 to 1.05 eV, where the limit of the bandgap can be observed; and the third region knowingly to describe the samples' surface state extending from 1.05 to 1.4 eV. This concerns the compound saturation region. In both figures, the introduction of xenon

**Table 3**SRIM calculated parameters of xenon implanted CuInSe<sub>2</sub>.

Sample	Energy (keV)	Projected range R <sub>p</sub> (Å)	Longitudinal range (Å)	Lateral range (Å)	Skewness $\gamma$	Total displacements	Total vacancies	Replacement collisions
IM-1	40	152	152	46	0.608	907/Ion	890/Ion	17/Ion
IM-2	80	244	244	72	0.472	1775/Ion	1741/Ion	33/Ion

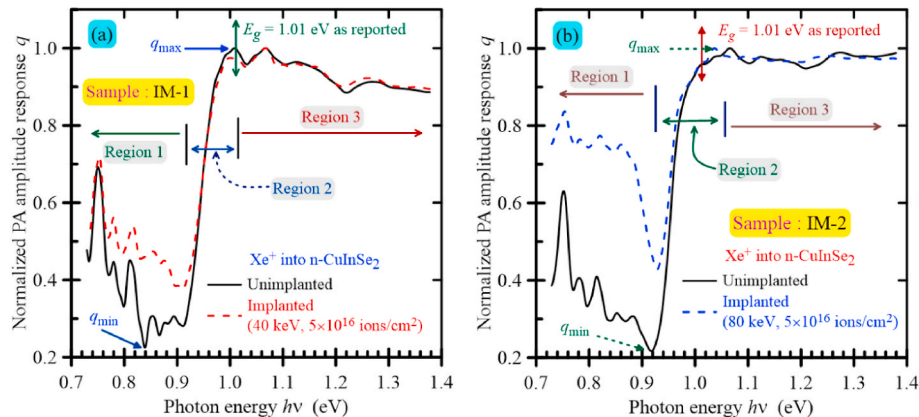


Fig. 3. Spectral distributions of the normalized photoacoustic amplitude measured before and after Xe<sup>+</sup> implantation into n-CuInSe<sub>2</sub> with the dose of  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> at the energies of (a) 40 keV and (b) 80 keV.

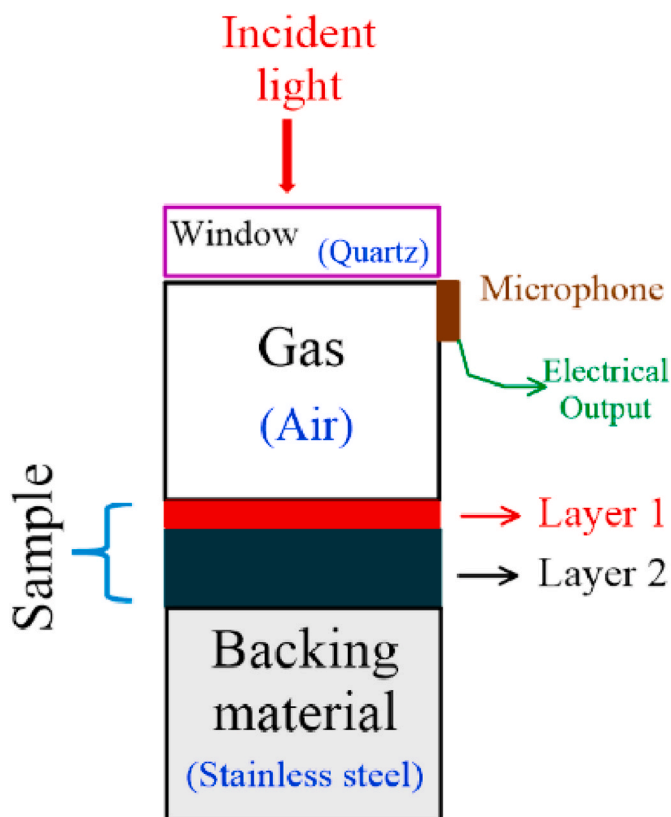


Fig. 4. Schematic diagram of the two-layered sample. Layer 1 is the implanted part of the specimen. Layer 2 is the part of the sample unreach by the implanted species.

implants is seen to mostly affect the first region, i.e.  $0.7 \leq h\nu \leq 0.9$  eV. This is the region of optical transparency of CuInSe<sub>2</sub> in which five major peaks are detected. These were attributed to transitions between defect states and the conduction/valence bands [37,38]. While in the second

region of the spectra ( $0.92 \leq h\nu \leq 1.02$  eV), the steep and rapid rise of the curve from its minimum ( $q_{\min}$ ) to its maximum ( $q_{\max}$ ) is an indication of the direct nature of the fundamental transition of the CuInSe<sub>2</sub> compound, with the maximum of the absorption edge spectral position coinciding with that reported of  $E_g$  of CIS. In this particular region and from a first look, xenon implants had little discernible effect by comparing the PA spectra before and after their introduction into the compound. Similarly, in the saturation region of the material ( $1.02 \leq h\nu \leq 1.4$  eV) xenon implants brought only some minor changes.

A clearer picture on the impact of introducing xenon ions into CuInSe<sub>2</sub> single crystal bulk substrates is obtained by extracting the absorption coefficient spectral dependence of only the implanted layer from that of the total response. The latter comprises the responses arising from the implanted layer and part of the substrate. The extraction is obtained by separating the absorption of the implanted layer from that of the bulk substrate. It is done through the use a recently derived theoretical relation for the normalized photoacoustic amplitude that arises from multilayer samples, knowing the absorption spectrum of the non-implanted specimen and the thickness of the implanted layer [28]. To carry out this procedure, the thicknesses of the implanted layers are needed. Their estimates were obtained from the depth density profiles of SRIM calculations, displayed in Fig. 2. For 40 keV xenon implants, the concentration tail of the implants extends to a depth of 400 Å and as a result, a thickness  $l_1 = 400$  Å has been assumed (IM-1). Meanwhile, for 80 keV, the concentration tail extends to a depth of 600 Å, and as such, a thickness  $l_1 = 600$  Å was assumed. The absorption coefficient spectra of the samples prior to implantation are derived from their corresponding measured photoacoustic ones, and in which the thermal and optical reflections due to the incident radiation within the sample interfaces were taken into account [39].

To apply the two-layers model [28] to the measured global PA response obtained of the implanted specimens in order to extract the absorption coefficient of only the implanted layer, the photoacoustic cell diagram shown in Fig. 4 has been assumed.

Fig. 5 (a and b) shows a closer look at the resulting extracted absorption coefficient spectra of the samples in the region 2, i.e., nearby the fundamental edge, before and after the introduction of xenon implants with the dose of  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> at the energies of 40 and 80

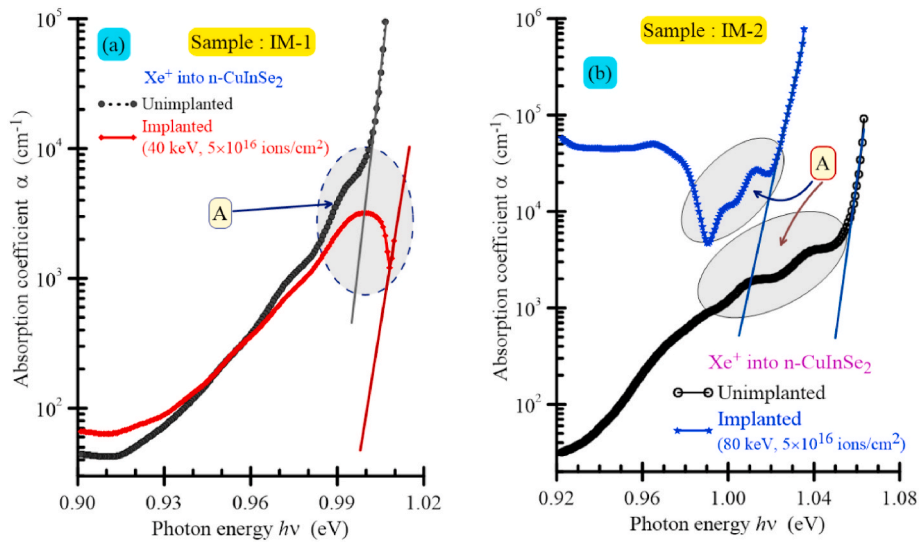


Fig. 5. Comparative plots showing the absorption coefficient spectral distributions close to the fundamental edge of the samples before and after xenon introduction (the dose of  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>) with the energies of (a) 40 keV and (b) 80 keV.

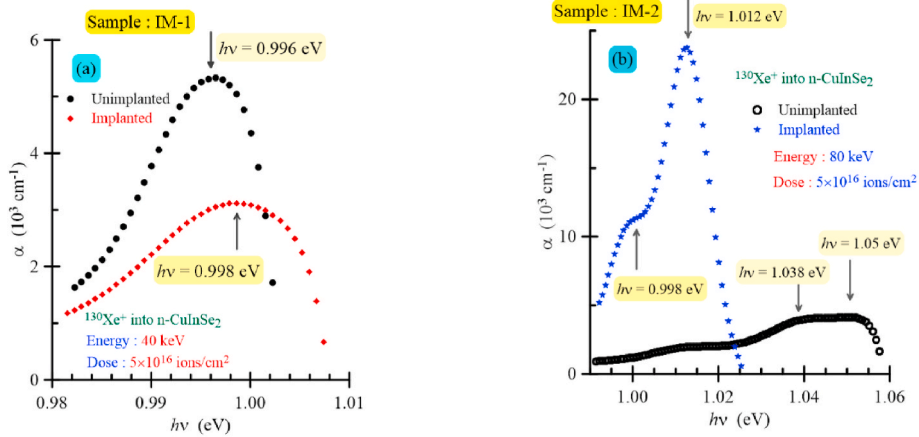


Fig. 6. Extracted absorption spectral distributions of the feature A. (a) 40 keV; (b) 80 keV.

keV, respectively. Firstly, it has been observed a significant decrease in the amplitude intensity nearby the absorption edge of the spectra following the introduction of xenon with the energy of 40 keV. This was not the case for the sample implanted with 80 keV. Secondly, the characteristic features of IM-1 remained almost unchanged after the implantation process apart closer to the upper edge, unlike the case of the other sample which was implanted with the heavier energy (IM-2). Indeed, the spectral change has affected more or less the characteristic feature A, as indicated in Fig. 5(a and b). The feature is constituted of shoulders and changes in the curve trends, which are characteristics of shallow defect states [40]. Underneath these shoulders, the absorption coefficient has a spectral exponential dependence according to:

$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{h\nu}{E_0}}$$

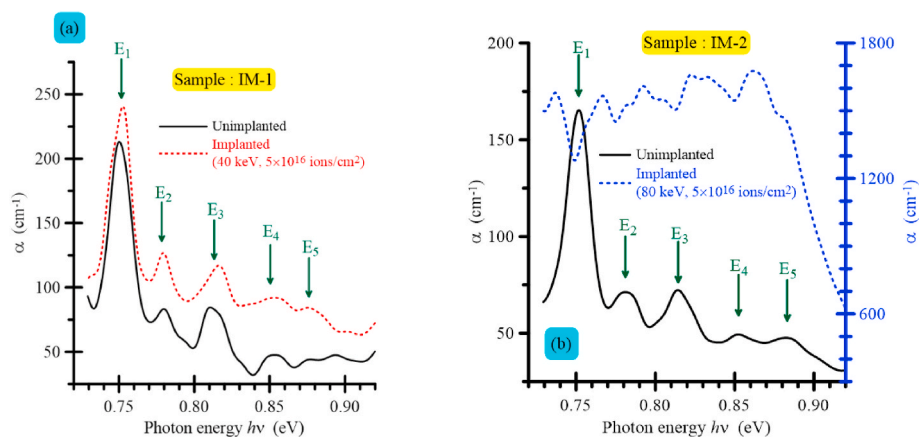
where  $E_0$  is the ionization energy of the defect state.

By subtracting the straight-fitted line from data of the spectra in that particular region, more details (peaks at different spectral position with various intensities) are obtained from the feature A [19]. Fig. 6 (a and b) depicts the results for both cases of energies (40 and 80 keV). The first peak observed in these spectra is the one centered around  $h\nu = 0.996\text{--}0.998$  eV, an energy which is very close to that of the gap (that determined for our samples is  $E_g = 1.004$  eV for IM-1 and  $E_g = 1.015$  eV

for IM-2) and of that reported, i.e.,  $E_g = 1.01\text{--}1.02$  eV. This defect level has an ionization energy of around 22–25 meV. It is a shallow defect and is present in all samples (prior and after implantation). It is worth noting that the peak intensity has decreased following the introduction of xenon with the energy of 40 keV, but has increased in the case of 80 keV. The level in question has been reported to be due to vacant selenium sites ( $V_{Se}$ ) [8,41]. A large number of  $V_{Se}$  defects are created according to SRIM following the introduction of xenon into CuInSe<sub>2</sub> substrates, see Table 3 for the large number of vacancies created per ion. In fact, the number of selenium vacancies created are almost twice than that of Cu or In. It should be noted that, given the random nature of the ion implantation process and given the neutral nature of xenon, there is no analogy between the implantation energy used and the peak detected intensity.

The second peak is detected around  $h\nu = 1.012$  eV, depicted in Fig. 6 (b) of IM-2. Its concentration has increased following the introduction of xenon. An ionization energy of 8 meV is found assuming a gap of 1.02 eV. In the literature, this defect level was detected in n-type CuInSe<sub>2</sub> and has been assigned to selenium vacant sites ( $V_{Se}$ ) [8,41]. The two others peaks observed at  $h\nu = 1.038$  and 1.05 eV, having low intensities, are due to higher inter-band transitions [40,42]. It is worth noting here and from the limits of the absorption coefficient spectral dependence of both implanted specimens ( $h\nu \sim 1.02$  eV for IM-1 and  $h\nu \sim 1.08$  eV), depicted





**Fig. 7.** Comparative plots showing the absorption coefficient spectral distributions in the optical transparency region of the samples before and after xenon introduction with the dose of  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> at the energies of (a) 40 keV and (b) 80 keV.

in Fig. 5, it is concluded that no amorphous layer has been created following the irradiation of xenon into CIS crystals with both energies 40 and 80 keV since the reported bandgap energy was 1.38 eV [43].

Finally, Fig. 7 (a and b) shows the spectral dependence of the absorption coefficient in the region of transparency of CuInSe<sub>2</sub> specimens before and after being implanted with dose of  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> at the energies of 40 and 80 keV.

The five usual peaks (E<sub>1</sub> to E<sub>5</sub>) due to transitions between defect states and the conduction/valence bands [38] are almost unchanged following the introduction of xenon implants with the energy of 40 keV, and no new feature (peak) is detected. There is only a rise in the minimum detectable absorption coefficient. This behavior is different from that obtained of p-type conducting CuInSe<sub>2</sub> samples [19,20]. Meanwhile, as for the sample implanted with the higher energy (80 keV), it is observed that the absorption coefficient has increased significantly as compared to the one of the unimplanted sample. This increase may be due to a concentration increase of one of the defects driving the others in its way. Such an increase led to the nearly disappearing of the main peaks usually detected in the transparency region of CuInSe<sub>2</sub>.

#### 4. Conclusion

In summary, three different experimental techniques were exploited in order to compare the effects induced on the electrical, morphological and optical properties of the monocrystalline n-type conducting CuInSe<sub>2</sub> following its irradiation with xenon with a dose of  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> and the energies of 40 and 80 keV. The results obtained were analyzed taking into account those obtained by simulation using the SRIM software. The following points are drawn from this study.

1. The implantation did not affect the electrical conductivity type of the samples;
2. The resistance of the implanted surfaces decreased in general, and by several orders in the case of the sample implanted with the energy of 80 keV;
3. SEM revealed heavy damages to the implanted surfaces (blistering, corrosion and sputtering);
4. The exploitation of the unique potential of photoacoustic spectroscopy in the study of double-layered materials by allowing the extraction of the absorption spectrum of only the implanted layer from that of the substrate;
5. There was no creation of amorphous layers, confirming the high tolerance of CuInSe<sub>2</sub> to amorphization;
6. The implantation has introduced spectral changes in the regions of the fundamental absorption edge and in subgap of CIS;

7. There was no significant change in the gap; we noticed some small shifts due to chemical defects having undergone a modification;
8. The absorption coefficient close to the band edge remained high;
9. In light of published research, the defect level due to selenium vacant sites (V<sub>Se</sub>) was the mostly affected. Several levels were reported in the literature to be due to this particular defect.

#### CRediT authorship contribution statement

**Amar Gamoura:** Writing – original draft, Visualization, Validation, Software, Project administration, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **Fatima Zohra Satour:** Writing – original draft, Visualization, Validation, Supervision, Software, Project administration, Investigation, Data curation, Conceptualization. **Ameur Zegadi:** Writing – original draft, Visualization, Validation, Supervision, Software, Resources, Project administration, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **Ahmed Zouaoui:** Writing – original draft, Visualization, Validation, Supervision, Project administration, Investigation, Formal analysis. **Naceredine Bourouba:** Writing – original draft, Visualization, Validation, Supervision, Software, Project administration, Methodology, Investigation.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Data availability

Data will be made available on request.

#### Acknowledgements

The authors acknowledge the support from the Directorate-General for Scientific Research and Technological Development (DGRSDT-Algeria). This work has been carried out within the framework of PRFU project N° A10N01UN190120220004 (MESRS-Algeria). We are grateful to Salford University (UK) for having let us use their facilities.

#### References

- [1] M. Nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato, H. Sugimoto, Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%, IEEE J. Photovoltaics 9 (2019) 1863, <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2019.2937218>, 186.

- [2] M.A. Green, E.D. Dunlop, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, G. Siefer, X. Hao, Solar cell efficiency tables (version 62), *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 31 (2023) 651–663, <https://doi.org/10.1002/PIP.3726>.
- [3] J.R. Woodyard, G.A. Landis, Radiation resistance of thin-film solar cells for space photovoltaic power, *Sol. Cell.* 31 (1991) 297–329, [https://doi.org/10.1016/0379-6787\(91\)90103-V](https://doi.org/10.1016/0379-6787(91)90103-V).
- [4] M.V. Yakushev, V.A. Volkov, N.N. Mursakulov, C.E. Sabzaliyeva, R.W. Martin, RBS-channeling study of radiation damage in Ar<sup>+</sup> implanted CuInSe<sub>2</sub> crystals, *J. Vac. Sci. Technol. A* 34 (2016) 051203, <https://doi.org/10.1116/1.4961882>.
- [5] M. Yuan, X. Zhang, A.M.A. Saeedi, W. Cheng, C. Guo, B. Liao, X. Zhang, M. Ying, G. A. Gehring, Study of the radiation damage caused by ion implantation in ZnO and its relation to magnetism, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 455 (2019) 7–12, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.06.013>.
- [6] C. Spindler, F. Babbe, M.H. Wolter, F. Ehré, K. Santhosh, P. Hilgert, F. Werner, S. Siebentritt, Electronic defects in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>: towards a comprehensive model, *Phys. Rev. Mater.* 3 (2019) 090302, <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.090302>.
- [7] S. Siebentritt, What limits the efficiency of chalcopyrite solar cells? *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) 1471–1476, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.12.014>.
- [8] S.B. Zhang, S. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida, Defect physics of the CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 9642, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.9642>.
- [9] H.J. Queisser, E.E. Haller, Defects in semiconductors: some fatal, some vital, *Science* 281 (1998) 945–950, <https://doi.org/10.1126/science.281.5379.945>.
- [10] L. Larson, S. Felch, Introduction: ion implantation technology, *MRS Adv* 7 (2022) 1231–1233, <https://doi.org/10.1557/s43580-023-00524-2>.
- [11] Y.V. Balakshin, A.V. Kozhemiako, S. Petrovic, M. Erich, A.A. Shemukhin, V. S. Chernysh, Influence of the charge state of xenon ions on the depth distribution profile upon implantation into silicon, *Semiconductors* 53 (2019) 1011–1017, <https://doi.org/10.1134/S1063782619080062>.
- [12] P.W. Yu, J.T. Grant, Y.S. Park, T.W. Haas, Zn-ion-implantation profiles in CuInSe<sub>2</sub> by Auger electron spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 67–72, <https://doi.org/10.1063/1.323362>.
- [13] R.D. Tomlinson, M.V. Yakushev, H. Neumann, Electrical Properties of CuInSe<sub>2</sub> single crystals implanted with xenon, *Cryst. Res. Technol.* 28 (1993) 267–272, <https://doi.org/10.1002/crat.2170280221>.
- [14] R.D. Tomlinson, A.E. Hill, M. Imanieh, R.D. Pilkington, A. Roodbar-mohammadi, M.A. Slifkin, M.V. Yakushev, *J. Electron. Mater.* 20 (1991) 659–663, <https://doi.org/10.1007/BF02654535>.
- [15] M. Nishitani, T. Negami, S. Kohiki, M. Terauchi, T. Wada, T. Hirao, Homo junction diode of CuInSe<sub>2</sub> thin film fabricated by nitrogen implantation, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 2067–2070, <https://doi.org/10.1063/1.355296>.
- [16] M.V. Yakushev, H. Neumann, R.D. Tomlinson, P. Rimmer, G. Lippold, Influence of proton implantation on the properties of CuInSe<sub>2</sub> single crystals (II), *Cryst. Res. Technol.* 29 (1994) 417–426, <https://doi.org/10.1002/crat.2170290328>.
- [17] K. Otte, G. Lippold, H. Neumann, A. Schindler, Hydrogen in CuInSe<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. Solid.* 64 (2003) 1641–1647, [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00100-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00100-8).
- [18] Y. Akaki, N. Ohryoji, K. Yoshino, S. Kawakita, M. Imaizumi, S. Niki, K. Sakurai, S. Ishizuka, T. Ohshima, T. Ikari, Proton irradiation damages in CuInSe<sub>2</sub> thin film solar cell materials by a piezoelectric photothermal spectroscopy, *Solid State Electron.* 48 (2004) 1815–1818, <https://doi.org/10.1016/j.sse.2004.05.018>.
- [19] F.Z. Satour, A. Zegadi, Optical properties of xenon implanted CuInSe<sub>2</sub> by photoacoustic spectroscopy, *J. Lumin.* 132 (2012) 1688–1694, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.02.009>.
- [20] F.Z. Satour, A. Zegadi, Xe irradiation-induced defects in CuInSe<sub>2</sub> by phase resolved photoacoustic spectroscopy, *Mater. Sci. Eng. B* 177 (2012) 436–440, <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.01.018>.
- [21] M.V. Yakushev, P.A. Jones, H. Neumann, G.A. Stephens, R.D. Tomlinson, Ion channeling study of hydrogenation induced damage in CuInSe<sub>2</sub> crystals, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 94 (1994) 405–407, [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(94\)95734-7](https://doi.org/10.1016/0168-583X(94)95734-7).
- [22] A. Zegadi, A. Belatter, C.A. Faunce, E. Ahmed, S. Anwar, M.V. Yakushev, M. Imanieh, M.A. Slifkin, A.E. Hill, R.D. Tomlinson, An electron microscope study of near-surface damage caused by Xe and Ne ion implantation in CuInSe<sub>2</sub> single crystals, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 94 (1994) 429–432, [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(94\)95419-4](https://doi.org/10.1016/0168-583X(94)95419-4).
- [23] T. Itoh, *Ion Beam Assisted Film Growth*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [24] S.E. Donnelly, J.H. Evans (Eds.), *Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids*, Springer, New York, 2013, <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-3680-6>.
- [25] A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*, Wiley, New York, 1980.
- [26] M. Pawlak, Photothermal, photocarrier, and photoluminescence phenomena in semiconductors studied using spectrally resolved modulated infrared radiometry: physics and applications, *J. Appl. Phys.* 126 (2019) 150902, <https://doi.org/10.1063/1.5114719>.
- [27] A. Zegadi, I.S. Al-Saffar, M.V. Yakushev, R.D. Tomlinson, Photoacoustic spectroscopy use in the analysis of ion implanted CuInSe<sub>2</sub> single crystals, *Rev. Sci. Instrum.* 66 (1995) 4095–4101, <https://doi.org/10.1063/1.1145355>.
- [28] A. Kesmia, F.Z. Satour, A. Zegadi, Spectral absorption coefficient extraction of an unknown layer from photoacoustic measurements of multilayered semiconductors, *Infrared Phys. Technol.* 108 (2020) 103348, <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2020.103348>.
- [29] J.F. Ziegler and J.P. Biersack, SRIM-2013, <http://srim.org>.
- [30] R.D. Tomlinson, Fabrication of CuInSe<sub>2</sub> single crystals using melt-growth techniques, *Sol. Cell.* 16 (1986) 17–26, [https://doi.org/10.1016/0379-6787\(86\)90072-4](https://doi.org/10.1016/0379-6787(86)90072-4).
- [31] M. Djabar, F.Z. Satour, A. Zegadi, M.V. Yakushev, Near-infrared optical analysis of CuInSe<sub>2(1±x)}</sub> crystals using transmission, photoacoustic and transmission-photoacoustic spectroscopies, *Infrared Phys. Technol.* 100 (2019) 37–43, <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2019.05.007>.
- [32] A. Groenink, P.H. Janse, A generalized approach to the defect chemistry of ternary compounds, *Z. Phys. Chem.* 110 (1978) 17–28, <https://doi.org/10.1524/zpch.1978.110.1.017>.
- [33] D.R.G. Mitchell, S.E. Donnelly, S.R. Glanville, P.R. Miller, C.J. Rossouw, A TEM and EDX study of cavities formed in tin by xenon ion implantation, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 52 (1990) 160–169, [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(90\)90584-H](https://doi.org/10.1016/0168-583X(90)90584-H).
- [34] S. Mader, *Ion implantation damage in silicon*, in: J.F. Zeigler (Ed.), *Ion Implantation Science and Technology*, Academic Press, London, 1984.
- [35] T. Matsukawa, S. Suzuki, T. Fukai, T. Tanaka, I. Ohdomari, STM observation of ‘craters’ on graphite surface induced by single ion implantation, *Appl. Surf. Sci.* 107 (1996) 227–232, [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(96\)00478-3](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)00478-3).
- [36] V.N. Popok, S.V. Prasalovich, E.E.B. Campbell, Complex crater formation on silicon surfaces by low-energy Ar<sup>n+</sup> cluster ion implantation, *Surf. Sci.* 566–568 (2004) 1179–1184, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.06.082>.
- [37] F.Z. Satour, A. Zegadi, An optical absorption properties investigation of CuInSe<sub>2</sub> by a simultaneous photoacoustic-photoconductivity measuring technique, *Infrared Phys. Technol.* 105 (2020) 103194, <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2020.103194>.
- [38] A. Zegadi, M.A. Slifkin, M. Djamin, R.D. Tomlinson, H. Neumann, Photoacoustic spectroscopy of defect states in CuInSe<sub>2</sub> single crystals, *Solid State Commun.* 83 (1992) 587–591, [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(92\)90657-U](https://doi.org/10.1016/0038-1098(92)90657-U).
- [39] H. Neumann, On measuring impurity absorption spectra of semiconductors by photoacoustic spectroscopy, *Cryst. Res. Technol.* 28 (1993) 73–82, <https://doi.org/10.1002/crat.2170280112>.
- [40] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York, 1971.
- [41] C. Rincon, C. Bellabarba, Optical properties of copper indium diselenide near the fundamental absorption edge, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 7160–7163, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.7160>.
- [42] F.Z. Satour, A. Zegadi, Detailed absorption analysis from photoacoustic measurements of post-annealed CuInSe<sub>2</sub> in various environments, *Infrared Phys. Technol.* 96 (2019) 238–243, <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2018.11.035>.
- [43] H. Neumann, B. Perlt, N.A.K. Abdul-Hussein, R.D. Tomlinson, A.E. Hill, Optical properties of amorphous CuInSe<sub>2</sub>, *Solid State Commun.* 42 (1982) 855–856, [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(82\)90224-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(82)90224-1).



**Titre :** Contribution à l'étude photoacoustique des endommagements surfaciques du monocristallin CuInSe<sub>2</sub> implanté de xénon.

**Résumé :** Dans cette thèse sont rapportés les résultats d'une étude comparative sur les effets des ions xénon implantés à hautes énergies (40 et 80 keV) avec la dose de  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> sur les propriétés électriques, morphologiques et optiques dans le proche infrarouge du monocristallin CuInSe<sub>2</sub>. Ce composé est utilisé comme couche absorbante et est connu pour sa résistance aux endommagements causés par les radiations. Les techniques de caractérisation utilisées sont la sonde à quatre points, un microscope électronique à balayage (MEB) et un spectromètre photoacoustique à haute résolution (SPA) de type gaz-microphone. La SPA a été utilisée pour mesurer la réponse spectrale acoustique au voisinage du bord fondamental de CuInSe<sub>2</sub>, dont la dépendance spectrale du coefficient d'absorption de la couche implantée a été extraite de celle du substrat massif à l'aide d'un logiciel nouvellement développé qui prend en compte les réflexions optiques et thermiques à l'intérieur et aux interfaces des échantillons. Les résultats expérimentaux ont été corrélés à ceux obtenus par simulation à l'aide du logiciel SRIM. L'irradiation au xénon a infligé des endommagements importants à la surface des cristaux de CuInSe<sub>2</sub>, conduisant même à la formation d'une structure complexe de cratères. Néanmoins, on constate que le coefficient d'absorption des échantillons implantés autour du bord fondamental de CIS est resté aussi élevés que ceux des échantillons non implantés. Le processus d'implantation avec cette dose et ces énergies n'a pas conduit à une amorphisation. Les états de défauts chimiques résultant des lacunes en sélénium ont été les plus touchés.

**Mots-Clés :** CuInSe<sub>2</sub>; Spectroscopie de photoacoustique; Implantation ionique; Propriétés optiques; Propriétés de surface; Xénon.



**عنوان الرسالة:** المساهمة في الدراسة الصوتية الضوئية للأضرار السطحية لمركب CuInSe<sub>2</sub> أحادي البلورية المزروع بالزنيون.

**ملخص:** تم في هذه الأطروحة عرض نتائج دراسة مقارنة لتأثيرات أيونات الزنيون المزروعة بطاقات عالية (40 و 80 keV) و جرعة مقدرة ب  $5 \times 10^{16}$  أيون/سم<sup>2</sup> على الخواص الكهربائية والمورفولوجية والبصرية القريبة من الأشعة تحت الحمراء لمركب CuInSe<sub>2</sub>. يستخدم هذا المركب كطبقة ماصة وهو معروف بمقاومته للأضرار الإشعاعية. تقنيات التوصيف التي تم استخدامها هي المسبار رباعي النقاط، والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، ومقياس الطيف الضوئي الصوتي عالي الدقة (PAS) من نوع الغاز-الميكروفون. تم استخدام الأخير لقياس الاستجابة الطيفية الصوتية بالقرب من الحافة الأساسية لـ CuInSe<sub>2</sub>، والتي تم استخراج الاعتماد الطيفي لمعامل الامتصاص للطبقة المزروعة من الركيزة السائبة باستخدام برنامج تم تطويره حديثاً يأخذ في الاعتبار الانعكاسات البصرية والحرارية داخل وفي واجهات العينات. تم ربط النتائج التجريبية بتلك التي تم الحصول عليها عن طريق المحاكاة باستخدام برنامج SRIM. تسبب التشعيع باستخدام الزنيون في إلحاق ضرر كبير بسطح بلورات CuInSe<sub>2</sub> مما أدى إلى تكوين بنية معقدة من فوهات بركانية. ومع ذلك فقد وجد أن معاملات الامتصاص للعينات المزروعة كانت مرتفعة في حافة الامتصاص وبقيت مرتفعة مثل تلك الخاصة بالعينات غير المزروعة. العملية برمتها لم تؤدي إلى حالة amorphe. وكانت حالات العيوب الكيميائية الناتجة عن شواغر السيلينيوم هي الأكثر تأثراً.

**الكلمات المفتاحية:** CuInSe<sub>2</sub>، التحليل الطيفي الضوئي-الصوتي، الزرع الأيوني، الخصائص البصرية، الخصائص السطحية، الزنيون.



**Title:** Contribution to the photoacoustic study of surface damage of monocrystalline CuInSe<sub>2</sub> implanted with xenon.

**Abstract:** In this thesis are reported the results of a comparative study on the effects of implanted xenon ions at high energies (40 and 80 keV) with the dose of  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> on the electrical, morphological and near-infrared optical properties of CuInSe<sub>2</sub> single crystals. This compound is used as the absorbing layer and is known for its resistance to radiation damages. The characterizing techniques that have been used were the four-points probe, a scanning electron microscope (SEM) and a high-resolution photoacoustic spectrometer (PAS) of the gas-microphone type. The latter was used to measure the acoustic spectral response close to the fundamental edge of CuInSe<sub>2</sub>, of which the absorption coefficient spectral dependence of the implanted layer has been extracted from that of the bulk substrate using a newly developed software that takes into account the optical and thermal reflections within and at the samples' interfaces. The experimental results have been correlated to those obtained by simulation using the SRIM software. Irradiation with xenon inflicted significant damage on the surface of CuInSe<sub>2</sub> crystals leading even to the formation of a complex crater structure. Nevertheless, it is found that the implanted samples' absorption coefficients have close to the absorption edge remained as high as those of the unimplanted ones. The whole process did not lead to amorphization. Chemical defects' states resulting from vacancies of selenium were the mostly affected.

**Keywords:** CuInSe<sub>2</sub>; Photoacoustic spectroscopy; Ion implantation; Optical properties; Surface properties; Xenon.